



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

MARCELO RODRIGUES DOS ANJOS

**ESTUDO DO ACOPLAMENTO EM NANOTUBOS DE CARBONO DE
DUAS E TRÊS CAMADAS: PROPRIEDADES MECÂNICAS E
VIBRACIONAIS**

TERESINA

2016

MARCELO RODRIGUES DOS ANJOS

ESTUDO DO ACOPLAMENTO EM NANOTUBOS DE CARBONO DE DUAS E
TRÊS CAMADAS: PROPRIEDADES MECÂNICAS E VIBRACIONAIS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar.

TERESINA
2016

Anjos, Marcelo Rodrigues dos.
A611e Estudo do Acoplamento em Nanotubos de Carbono de Duas e Três
Camadas: Propriedades Mecânicas e Vibracionais/ Marcelo
Rodrigues dos Anjos. – Teresina, 2016.
72 f. Ilust.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Piauí,
Teresina, 2016.

Orientador: Acrisio Lins de Aguiar.

1. Nanotubo de Carbono 2. Nanotecnologia.
I – Título.

CDD: 536.7

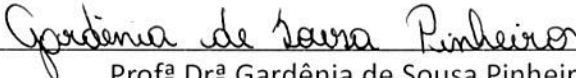
“Estudo do Acoplamento em Nanotubos de Carbono de Duas e Três Camadas: Propriedades Mecânicas e Vibracionais ”

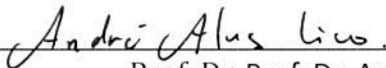
Marcelo Rodrigues dos Anjos

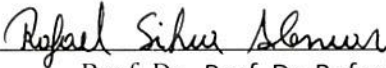
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Natureza-CCN/UFPI.

Comissão Julgadora:


Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar (Orientador)


Prof^a Dr^a. Gardênia de Sousa Pinheiro/UFPI


Prof. Dr. Prof. Dr. André Alves Lino/UFPI


Prof. Dr. Prof. Dr. Rafael Silva Alencar/UFC

Aprovada em 27/10/2016

*Dedico à minha
família e noiva.*

*“Os dias prósperos não
vêm por acaso; nascem
de muita fadiga e
persistência.”
(Henry Ford)*

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, irmãs e noiva, por todo apoio dado ao longo desses anos (que ainda são poucos, tenho ciência disso) de dedicação à minha carreira. Sem vocês, certamente não teria chegado à conquista de mais essa etapa profissional, que tem como prêmio principal não só a obtenção do título de Mestre em Física, mas a aquisição de razoável conhecimento na minha área de atuação. E não menos importante, de ser um cidadão consciente de seu papel transformador no contexto em que está inserido.

Ao meu professor orientador Acrísio Lins de Aguiar, pela paciência e atenção com a qual sempre me atendeu nas dúvidas e questões relacionadas ao nosso trabalho de pesquisa. Pelos valiosos ensinamentos em Física (especialmente em Nanotubos de Carbono) e também de como se fazer pesquisa. Hoje tenho uma visão totalmente diferente da importância do pesquisador e da pesquisa para o desenvolvimento científico, do que vamos deixar de legado para as gerações futuras através do nosso trabalho.

Ao professor José Pimentel, pelo conhecimento que adquiri nas disciplinas cursadas sob seu comando ao longo desses dois anos.

Ao professor Valdemiro Paz, pelo incentivo ao ingresso no curso de mestrado.

Aos colegas de curso e de sala de estudos: Paloma Vieira, Dayvison Maia, Valber Filho, Fabrício Moraes, Oziel Ribeiro, José Ferreira, Orlando Ribeiro e Maykon Vinicius, pelos seus esclarecimentos nos conteúdos de Física e também na pesquisa que apresento nessa Dissertação de Mestrado. E, ainda, pelos momentos de descontração na companhia desses colegas ao longo do curso.

Ao meu amigo Marcus Vinicius (vulgo prof. Baú), pelo incentivo ao ingresso no curso de mestrado (sempre acreditando no meu potencial) e pelas longas discussões sobre nossa paixão em comum: a Física. Obrigado irmão, sempre aprendi muito com você!

À Coordenação de Pós-Graduação em Física deste departamento, pela presteza em resolver nossas solicitações e pelos esclarecimentos nas questões burocráticas.

Às agências de fomento a pesquisa CAPES e FAPEPI, pelo incentivo financeiro, o mesmo facilitou muito a conclusão desse trabalho.

RESUMO

Neste trabalho realizamos simulações computacionais com o objetivo de compreender as propriedades mecânicas e vibracionais de nanotubos de carbono de duas e três camadas sob o efeito de compressão hidrostática. Para isso, esses sistemas foram estudados na presença de um meio compressor (argônio) e arrançados na forma de feixes (*bundles*). Foram realizadas simulações de minimização de energia e de dinâmica molecular para calcular os modos RBMs e suas frequências para DWNTs e TWNTs com diversos tipos de acoplamento entre camadas. Os resultados sugerem que existem diferenças significativas de comportamento nos modos RBMs para os tubos correspondentes em DWNTs e TWNTs. Em algumas situações foi possível observar uma resposta mais acentuada entre tubo externo e intermediário no TWNT, em relação aos seus correspondentes no DWNT (tubos externo e interno) de mesmo diâmetro. Outros resultados interessantes e que corroboram com alguns experimentos na literatura puderam ser observados, tais como: o fato do acoplamento mudar significativamente a frequência de vibração dos tubos, o efeito de blindagem dos tubos externos sobre os tubos internos nos MWNTs, tubos de grande diâmetro arrançados em *bundles* têm sua seção transversal mudada de circular para poligonal quando submetidos à variação da pressão e outros. Neste último caso, observamos que o aumento do acoplamento (reduzindo a distância entre camadas) impede a poligonalização do tubo mais externo em *bundle*. Os resultados mostram claramente que se pode encontrar situações de acoplamento entre tubos para formar MWNTs de duas e três camadas em que os tubos correspondentes nessas estruturas respondem do ponto de vista vibracional de maneira diferenciada quando submetidos à pressão.

Palavras-chave: Carbono; Nanotubo; Acoplamento; Vibração; Pressão.

ABSTRACT

In this work we perform computational simulations with the objective of understanding the mechanical and vibrational properties of carbon nanotubes of two and three layers under the effect of hydrostatic compression. For this, these systems were studied in the presence of a compressor medium (argon) and arranged in the form of bundles. Energy and molecular dynamics minimization simulations were performed to calculate the RBM modes and their frequencies for DWNTs and TWNTs with several types of coupling between layers. The results suggest that there are significant differences in behavior in the RBMs modes for the corresponding tubes in DWNTs and TWNTs. In some situations it was possible to observe a more pronounced response between external and intermediate tube in the TWNT, in relation to its corresponding in the DWNT (external and internal tubes) of the same diameter. Other interesting results that corroborate with some experiments in the literature could be observed, such as: the fact that the coupling significantly changed the vibration frequency of the tubes, the shielding effect of the outer tubes on the inner tubes in the MWNTs, large diameter tubes arranged in bundles have their cross section changed from circular to polygonal when subjected to pressure variation and others. In the latter case, we observed that increasing the coupling (reducing the distance between layers) prevents polygonalization of the outermost tube in bundle. The results clearly show that coupling situations can be found between tubes to form two- and three-layer MWNTs wherein the corresponding tubes in these structures respond differently from the vibrational point of view when subjected to pressure.

Keywords: Carbon; Nanotube; Coupling; Vibration; Pressure.

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1 – a) Diamante com arranjo atômico tetraédrico mas com célula unitária cúbica e seu respectivo cristal, possuindo densidade igual a 3,514 g/cm³ [2]. b) Diamante com arranjo atômico tetraédrico mas com célula unitária hexagonal e seu respectivo cristal (tipo raro de diamante chamado Lonsdaleita), possuindo densidade igual a 3,51 g/cm³ [3].</p>	16
<p>Figura 2 – Arranjo atômico das duas formas de grafite existentes α e β, ambas diferem somente no sequenciamento de empilhamento das camadas de grafeno [4].</p>	17
<p>Figura 3 – Moléculas de fulereno, desde a C₂₀ que é a com menor número de átomos até a C₇₀ que é a configuração mais estável possível após a molécula de maior estabilidade, o C₆₀ [5].</p>	19
<p>Figura 4 – Primeiras imagens de CNTs com apenas uma camada. a) Mostra a imagem de TEM de um feixe de SWNTs [7]. b) Mostra a imagem de TEM de um SWNT isolado [8].</p>	20
<p>Figura 5 – Processo de obtenção de um nanotubo de carbono a partir de uma folha de grafeno.</p>	21
<p>Figura 6 – a) SWNT zigzag de índices (8,0). b) DWNT zigzag de índices (17,0)@(8,0). c) TWNT zigzag de índices (26,0)@(17,0)@(8,0).</p>	21
<p>Figura 7 – a) SWNT tipo <i>armchair</i>. b) SWNT tipo <i>zigzag</i>. c) SWNT tipo <i>quiral</i> [1].</p>	22
<p>Figura 8 – Célula unitária do nanotubo definida pelos vetores quiral e translacional [11].</p>	23
<p>Figura 9 – Espectros Raman de diversos materiais à base de carbono. Através dessa figura é possível comparar os espectros Raman do grafeno, grafite (<i>HOPG-Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i>), nanotubos de carbono, grafeno defeituoso, nanotubo de carbono de uma camada com forma cônica (SWNH) e carbono amorfo [12].</p>	25

Figura 10	a) Diagrama representando o aumento no comprimento das ligações C-C que tem como resultado o modo RBM [13]. b) Gráfico frequência <i>versus</i> raio do SWNT externo que mostra aumento (<i>upshift</i>) no valor das frequências do modo RBM dos SWNTs externo e interno de DWNTs em relação aos seus correspondentes isolados. c) Representação dos modos RBMs para os SWNTs externo e interno do DWNT (18,0)@(9,0). Fora dos parênteses estão os valores de frequência para esse modo em relação aos seus correspondentes isolados (entre parênteses).	26
Figura 11	Estruturas propostas para a evolução estrutural da seção transversal de SWNTs: a) À pressão ambiente, a seção transversal dos nanotubos é circular. b) Com o aumento da pressão, os nanotubos de grande diâmetro tem sua seção transversal modificada de circular para poligonal (em <i>bundles</i>). c) Os nanotubos de menor diâmetro tendem a ter sua seção transversal modificada de circular para oval. d) Em uma situação final, com elevado valor de pressão, os tubos tendem a colapsar numa estrutura tipo amendoim <i>peanut</i> [13].	27
Figura 12	a) Pressão de Colapso <i>versus</i> diâmetro para SWNTs em <i>bundles</i> [17]. b) Os SWNTs tendem a criarem ligações covalentes entre si [18].	27
Figura 13	Imagem de TEM de uma amostra de alta pureza de DWNTs em <i>bundles</i> utilizada em experimentos de pressão [21].	29
Figura 14	Espectros Raman na região dos modos RBMs da amostra de DWNTs em <i>bundles</i> durante o processo de compressão e descompressão. a) O PTM utilizado foi NaCl sólido. b) O PTM utilizado foi óleo de parafina [13].	30
Figura 15	Volume <i>versus</i> pressão para as diversas fases simuladas do DWNT (10,0)@(18,0) em <i>bundles</i> correspondendo às transições observadas na análise de entalpia <i>versus</i> pressão. Algumas imagens da estrutura para cada fase estudada podem ser observadas no gráfico [13].	30
Figura 16	a) Frequência <i>versus</i> pressão dos DWNTs e TWNTs contidos na amostra da pesquisa. As curvas em vermelho, azul, roxo e verde mostram o comportamento vibracional dos RBMs dos tubos que compõem a amostra estudada com o aumento da pressão. b) Espectro Raman dos TWNTs na região de baixa frequência (RBMs) para um laser com energia de excitação de 1,96 eV [23].	32
Figura 17	a) Gráfico α/ω_0 <i>versus</i> frequência do modo RBM para três linhas de laser: 2,54 eV; 2,33 eV e 1,96 eV [23].	32

Figura 18 –Célula unitária para o DWNT (26,0)@(17,0) em <i>bundles</i> . Os parâmetros de rede a_x e a_y utilizados para o cálculo da energia quando o volume é reduzido são mostrados no diagrama, onde d_t é o diâmetro do tubo externo e d_{graf} é a distância entre camadas dos tubos externos.	35
Figura 19 –Contribuições de energia calculadas a partir dos potenciais de Tersoff-Brenner, em CNTs essas contribuições vem de ligações covalentes simples e duplas, mas esse potencial se estende até situações de ligações covalentes triplas.	36
Figura 20 –a) Gráfico da energia potencial U_{LJ} em função da razão r/r_m , $U_{LJ}(r_m)=-\varepsilon$ representa a situação de menor energia para o sistema. Para $r < r_m$, força repulsiva entre os átomos; para $r > r_m$, forças atrativas entre os átomos [26] b) Gráfico de U_{LJ} em função da raio de separação, a curva vermelha contínua mostra o resultado experimental para um dímero de Ar, enquanto o curva em azul é a previsão teórica [27].	37
Figura 21 –Interações de longo alcance presentes nos sistemas sujeitos a PTM (e também para CNTs isolados) modeladas pelo potencial LJ: a) C-C, entre átomos de carbono das diferentes camadas dos CNTs; b) C-Ar, entre átomos de carbono dos CNTs e do PTM; c) Ar-Ar, entre os átomos de argônio que compõem o PTM.	38
Figura 22 –Situação do sistema em equilíbrio, com átomos representados pelos círculos brancos e, numa situação qualquer fora do equilíbrio, com átomos representados com círculos pretos.	39
Figura 23 –Deslocamento infinitesimal do átomo ν , δdr_ν , que provoca uma variação de força também infinitesimal no átomo ξ , de magnitude δF_ξ . O negativo da razão dessas duas grandezas nos dá aproximadamente o valor do elemento $\Phi_{\xi\nu}$ da matriz de constantes de força referente a esses dois átomos [28].	42
Figura 24 –Energia de Formação/L em função do tubo externo para DWNTs tipo <i>armchair</i>	44
Figura 25 –Energia de Formação/L em função do tubo externo para os DWNTs tipo <i>zigzag</i>	45
Figura 26 –Gráfico variação da frequência versus densidade para os DWNTs (26,0)@(16,0) em preto, (26,0)@(17,0) em vermelho e (26,0)@(18,0) em azul.	46
Figura 27 –Densidade de estados projetada na direção radial <i>versus</i> frequência para 8 (oito) valores de pressão.	48

Figura 28 –Evolução da seção transversal de um DWNT e de três TWNTs com o aumento da densidade do PTM (Ar) utilizado.	51
Figura 29 –A Gráfico $\Delta R=R_{max}-R_{min}$ versus tamanho da caixa nas direções X e Y para o DWNT (26,0)@(17,0) em preto e para os TWNTs (26,0)@(17,0)@(8,0), (26,0)@(17,0)@(9,0) e (26,0)@(17,0)@(10,0) em vermelho.	52
Figura 30 –a), b) e c) Frequência versus densidade para o DWNT (26,0)@(17,0) em preto e para os TWNTs (26,0)@(17,0)@(8,0), (26,0)@(17,0)@(9,0) e (26,0)@(17,0)@(10,0) em vermelho. d), e) e f) $\Delta\omega$ versus densidade para o DWNT e os TWNTs já citados.	53
Figura 31 –a), b) e c) Evolução da seção transversal de três DWNTs e de três TWNTs com o aumento da densidade do PTM (Ar) utilizado.	56
Figura 32 –a), b) e c) Gráfico $\Delta R=R_{max}-R_{min}$ versus tamanho da caixa nas direções X e Y para os DWNTs (26,0)@(16,0), (26,0)@(17,0) e (26,0)@(18,0) em preto e para os TWNTs (26,0)@(16,0)@(8,0), (26,0)@(17,0)@(8,0) e (26,0)@(18,0)@(8,0) em vermelho.	57
Figura 33 –a), b) e c) Frequência versus densidade para os DWNTs (26,0)@(16,0), (26,0)@(17,0) e (26,0)@(18,0) em preto e para os TWNTs (26,0)@(16,0)@(8,0), (26,0)@(17,0)@(8,0) e (26,0)@(18,0)@(8,0) em vermelho. d), e) e f) $\Delta\omega$ versus densidade para os DWNTs e os TWNTs já citados.	58
Figura 34 –Densidade de estados projetada versus frequência para 5 (cinco) valores de pressão e forma da seção transversal das estruturas para cada valor de pressão. DWNT (26,0)@(16,0) em preto e TWNT (26,0)@(16,0)@(8,0) em vermelho.	59
Figura 35 –Densidade de estados radial versus frequência para 5 (cinco) valores de pressão e forma da seção transversal das estruturas para cada valor de pressão. DWNT (26,0)@(17,0) em preto e TWNT (26,0)@(17,0)@(8,0) em vermelho. Para melhor visualização, fazemos uso de retas pontilhadas perpendiculares ao eixo da frequência.	60
Figura 36 –Densidade de estados radial versus frequência para alguns valores de pressão e forma da seção transversal das estruturas para cada valor de pressão. DWNT (26,0)@(18,0) em preto e TWNT (26,0)@(18,0)@(8,0) em vermelho.	62
Figura 37 –a) Evolução da seção transversal para o DWNT (26,0)@(18,0) e para o TWNT (26,0)@(18,0)@(9,0). b) $\Delta R=R_{max}-R_{min}$ versus tamanho da caixa em X e Y. c) Frequência versus densidade e $\Delta\omega$ versus densidade. .	64

Figura 38 -a) Gráfico $\Delta\omega=\omega-\omega_0$ versus densidade para os TWNTs (26,0)@(16,0)@(8,0) em preto, (26,0)@(17,0)@(8,0) em vermelho e (26,0)@(18,0)@(8,0) em azul. b) $\Delta\omega$ versus densidade para os tubos externos. c) $\Delta\omega$ versus densidade para os tubos intermediários. d) $\Delta\omega$ versus densidade para os tubos internos. 65

Figura 39 -Densidade de estados radial versus frequência para 7 (sete) valores de pressão e forma da seção transversal das estruturas para cada valor de pressão. TWNT (26,0)@(16,0)@(8,0) em vermelho, TWNT (26,0)@(17,0)@(8,0) em preto e TWNT (26,0)@(18,0)@(8,0) em azul. 67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CNTs	Carbon Nanotubes
MWNTs	Multi Wall Carbon Nanotubes
SWNTs	Single Wall Carbon Nanotubes
DWNTs	Double Wall Carbon Nanotubes
TWNTs	Triple Wall Carbon Nanotubes
RBM	Radial Breathing Mode
PTM	Pressure Transmitting Medium
MD	Molecular Dynamics
LJ	Lennard-Jones
REBO	Reactive Empirical Bonder Order
FCM	Force Constant Matrix

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Carbono e sua versatilidade alotrópica	16
1.1.1	Nanotubos de Carbono: Propriedades Estruturais	21
1.1.2	Nanotubos de Carbono: Propriedades Vibracionais	24
1.2	Estudos de Pressão em SWNTs, DWNTs e TWNTs: Teoria e Experimento	26
2	METODOLOGIA	33
2.1	Os Sistemas Estudados e o Cálculo de Minimização de Energia	33
2.2	Potenciais de Tersoff-Brenner	35
2.3	Potencial de Lennard-Jones	37
2.4	Método da Matriz de Constantes de Força	38
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
3.1	Estudo da Estabilidade dos DWNTs e TWNTs em Função do Acoplamento	43
3.2	DWNTs: Efeito do Meio Compressor (Ar) versus Efeito do Agrupamento em Bundles	45
3.3	Efeito da Inclusão de um Tubo Mais Interno: DWNTs versus TWNTs	49
3.4	Efeito da Modificação do Tubo Intermediário nos TWNTs . .	54
3.5	Análise Comparativa Entre os TWNTs	65
4	CONCLUSÕES	69
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

1.1 Carbono e sua versatilidade alotrópica

O carbono é o quarto elemento mais abundante no universo, sendo um elemento extraordinário, especialmente em relação às ligações químicas que pode formar. Quando átomos de carbono se ligam entre si, compostos com estruturas e propriedades totalmente diferentes podem ser gerados. Este comportamento é devido a versatilidade dos seus quatro elétrons de valência [1]. À exemplo dessa versatilidade em termos do tipo de ligação e formação de compostos com características, propriedades e morfologias totalmente distintas, podemos citar o diamante e o grafite. Quando 4 átomos de carbono se ligam, os orbitais atômicos estão no estado de hibridização sp^3 e o composto formado é o diamante (Figuras 1a e 1b), onde esta configuração atômica é muito estável e dura. Quando 3 átomos se ligam, os orbitais atômicos estão no estado de hibridização sp^2 (sem apresentar grandes deformações, como no caso dos fulerenos e dos nanotubos de carbono), o composto formado é o grafite (Figura 2). Esta configuração também é muito estável e apresenta características bem diferentes daquelas observadas no diamante.

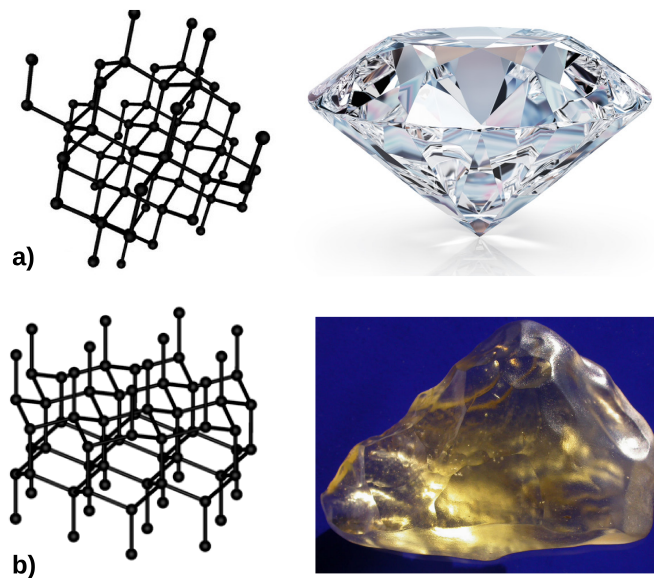


Figura 1: a) Diamante com arranjo atômico tetraédrico mas com célula unitária cúbica e seu respectivo cristal, possuindo densidade igual a $3,514 \text{ g/cm}^3$ [2]. b) Diamante com arranjo atômico tetraédrico mas com célula unitária hexagonal e seu respectivo cristal (tipo raro de diamante chamado Lonsdaleita), possuindo densidade igual a $3,51 \text{ g/cm}^3$ [3].

Antes de 1985, eram conhecidas apenas seis formas alotrópicas do carbono:

dois tipos de grafite (α e β), dois tipos de diamante, a caoita e o carbono(VI); as duas últimas formas foram descobertas, respectivamente, nos anos de 1968 e 1972. Esses alótropos se diferem na coordenação dos átomos ou no sequenciamento de camadas da rede cristalina. Essas dessemelhanças determinam importantes mudanças nas propriedades físicas e químicas desses materiais [4].

No diamante, cada átomo de carbono está arranjado tetraedricamente por quatro vizinhos a distâncias iguais uns dos outros, tendo como resultado uma célula unitária cúbica. A lonsdaleita é uma forma rara de diamante hexagonal, tendo sido encontrada pela primeira vez no Meteorito do Canyon Diablo, estado do Arizona, no ano de 1967. Nessa forma de diamante, apesar de cada carbono estar no seu arranjo tetraédrico com seus 4 vizinhos, os tetraedros ficam organizados de maneira que a estrutura da célula unitária é hexagonal, e não cúbica como encontrado na forma mais comum de diamante [4].

As fases α e β do grafite são formadas por redes hexagonais planares de átomos de carbono, que se diferem apenas no arranjo das camadas: tendo sequenciamento $\dots ABAB\dots$ na forma α e $\dots ABC\dots$ para a forma β (Figura 2). Podem ser realizadas conversões de uma forma em outra por moagem ($\alpha \rightarrow \beta$) ou por aquecimento acima de 1.025°C ($\beta \rightarrow \alpha$). Em geral, a densidade da grafite é $2,266\text{ g/cm}^3$, mas pode variar de $2,23\text{ g/cm}^3$ como ocorre no coque de petróleo, e chegar ao valor de $1,48\text{ g/cm}^3$ como observado para o carvão ativado [4].

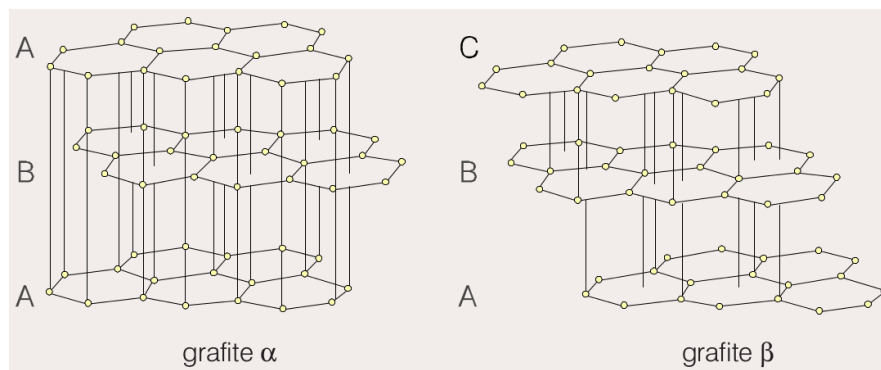


Figura 2: Arranjo atômico das duas formas de grafite existentes α e β , ambas diferem somente no sequenciamento de empilhamento das camadas de grafeno [4].

Finalmente, a caoita é um alótropo de cor branca que foi encontrado em gnaiss grafítica, na cratera de Ries, na Bavária, no ano de 1968. Ela pode ser obtida artificialmente como dendritas brancas por meio de sublimação de grafite pirolítico em condições de alta temperatura e baixas pressões. O carbono (VI) é um alótropo hexagonal que foi obtido em 1972, juntamente com a caoita, por meio do aquecimento de carbonos grafíticos em atmosfera de argônio. Até o passado recente, a estrutura da caoita e do carbono (VI)

não tinham sido bem determinadas, mas pareciam estar baseadas em poliínicas (cadeias carbônicas tipo: $\cdots \text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}\cdots$) [4].

Os químicos Harold W. Kroto, Robert F. Curl e Richard E. Smalley foram laureados com o Prêmio Nobel de Química do ano de 1996 pela descoberta dos fulerenos, evento esse ocorrido onze anos antes (1985), quando os pesquisadores trabalharam em parceria. Na ocasião, foi relatada a descoberta de mais uma forma alotrópica de carbono, o buckminsterfulereno (C_{60}), sendo essa a primeira forma puramente molecular. Uma molécula com forma de bola de futebol (Figura 3f), que somente a partir de 1990 foi capaz de ser sintetizada em larga escala. A possibilidade de síntese desse mais novo alótropo do carbono em quantidades maiores, o fez objeto de estudo de toda uma área de pesquisa bem ativa.

A descoberta dos fulerenos ocorreu acidentalmente, sendo que os estudos que levaram a essa descoberta tiveram início ainda na década de 70, quando Harold Kroto se interessou pelo estudo de certas cadeias carbônicas chamadas poliinas ($\cdots \text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}\cdots$), onde ele sintetizou moléculas de cianopoliinas ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, HC_5N) [4]. No mesmo período foram detectadas essas mesmas moléculas no espaço por meio da radioastronomia. Posteriormente, foram detectadas outras moléculas contendo um número maior de átomos de carbono: HC_7N , HC_9N e HC_{11}N . Com base nessas informações, Kroto apontou as estrelas gigantes vermelhas como fontes dessas moléculas e sabia que para conseguir sintetizá-las seria necessário reproduzir na terra as condições de síntese encontradas nessas estrelas. Isso só foi possível com a parceria entre Kroto, Curl e Smalley, utilizando um aparato desenvolvido por Smalley na Universidade de Rice USA, onde foram observadas as primeiras moléculas de C_{60} e C_{70} em meio às amostras de cianopoliinas obtidas pelos cientistas.

Os fulerenos são obtidos quando carbono vaporizado se condensa numa atmosfera de gás inerte, hélio. A vaporização do carbono pode ser feita com lasers ou com arcos voltaicos fazendo-se o uso de grafite como eletrodos. Os átomos de carbono vaporizados se misturam aos de hélio, essa combinação tem como resultado a formação de agregados moleculares que podem conter alguns poucos átomos ou até mesmo centenas [4]. A quantidade de átomos que se organizam para formar essas moléculas vão desde 20 (C_{20}), podendo conter até milhares. Na Figura 3 são mostradas várias configurações possíveis para as moléculas de fulereno, que vão desde C_{20} até C_{70} .

A divulgação da descoberta dos nanotubos de carbono (CNTs, do inglês *carbon nanotubes*) ocorreu no ano de 1991, quando o físico japonês Sumio Iijima escreveu um artigo relatando a observação de amostras de nanotubos de carbono multicamadas (MWNTs, do inglês *multi wall carbon nanotubes*). Embora houvesse relatos de microfila-

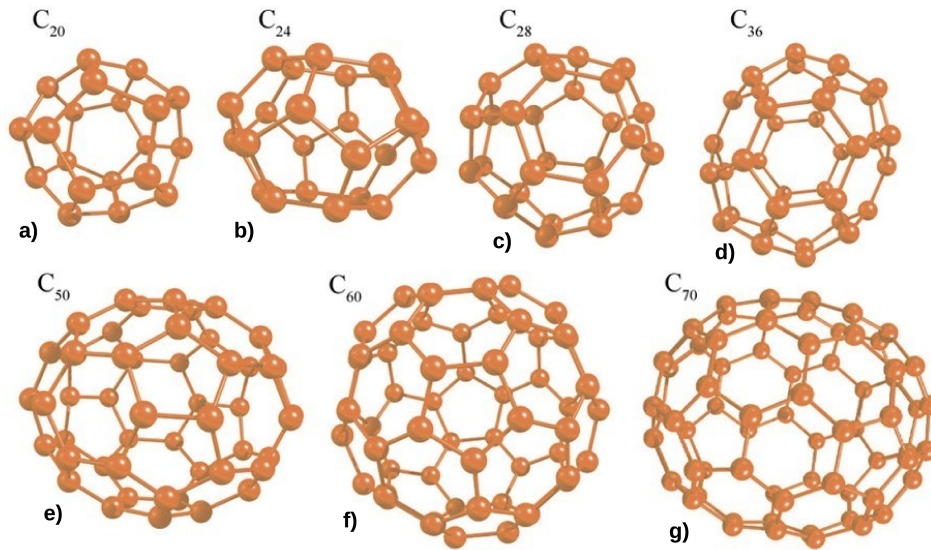


Figura 3: Moléculas de fulereno, desde a C_{20} que é a com menor número de átomos até a C_{70} que é a configuração mais estável possível após a molécula de maior estabilidade, o C_{60} [5].

mentos de carbono em um artigo russo de 1958 e em outro trabalho de um grupo japonês de 1976, a comunidade científica reconhece o trabalho de Iijima, do ano de 1991, como a primeira observação experimental deste material (mesmo o termo nanotubo de carbono só tendo aparecido um ano depois, num artigo do próprio Iijima em parceria com Ajayan) [6]. Dois anos após a publicação do artigo de Iijima sobre a descoberta dos CNTs, Iijima *et al* e Betume *et al* publicaram de maneira simultânea o processo de síntese dos nanotubos de carbono com apenas uma camada (SWNTs, do inglês *single wall carbon nanotubes*). Podemos observar através da Figura 4 as primeiras imagens obtidas de SWNTs em feixe e isolados.

O desenvolvimento de novos métodos de síntese e o aperfeiçoamento dos já existentes, possibilitaram a produção de amostras de CNTs com um nível de pureza cada vez maior. O prof. Smalley da Universidade Rice nos EUA, foi o primeiro a desenvolver um método de síntese capaz de produzir feixes de SWNTs com boa qualidade. Estudos realizados nessas amostras de SWNTs em feixe contendo bom grau de pureza permitiu a comprovação das propriedades físicas dos CNTs previstas ainda nos primeiros artigos da década de 90, graças a estudos de microscopia e espectroscopia. Atualmente, vários métodos de preparação de nanotubos de carbono são utilizados e é possível produzir tubos isolados sobre substratos, suspensos em pilares e dispostos em arquiteturas complexas [9].

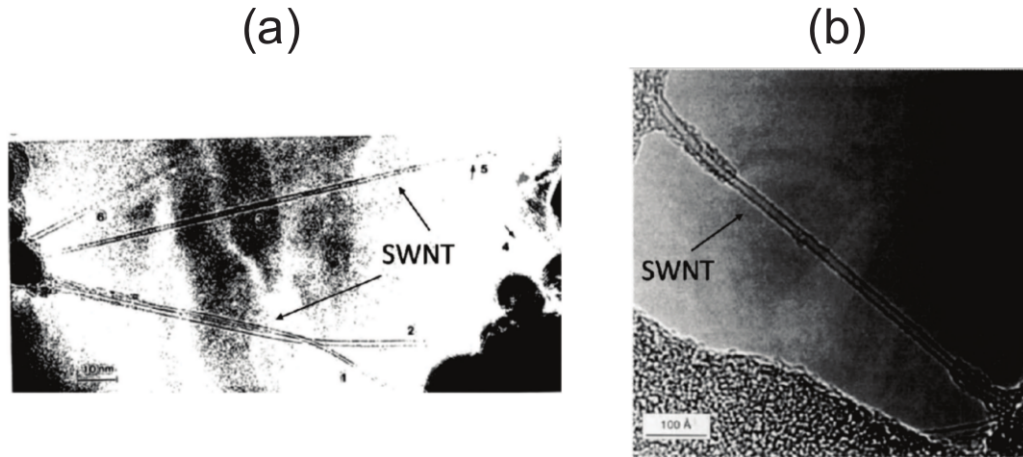


Figura 4: Primeiras imagens de CNTs com apenas uma camada. a) Mostra a imagem de TEM de um feixe de SWNTs [7]. b) Mostra a imagem de TEM de um SWNT isolado [8].

O termo nanotubo de carbono corresponde, de maneira resumida, a uma enorme família de materiais com características distintas entre si, formados a partir do encurvamento de uma ou mais folhas de grafeno, obtendo-se assim, estruturas tubulares com diâmetros na faixa dos nanômetros e comprimentos que variam de alguns micrômetros e podem chegar a vários centímetros. A beleza estrutural de um CNT é responsável por suas propriedades [6]. Algumas dessas propriedades são: i) a ligação C-C com hibridização sp^2 é a mais forte encontrada na natureza, isso confere resistência mecânica elevada aos CNTs; ii) os tubos de uma camada podem se apresentar como metálicos ou semicondutores (com valores de *gap* diferentes), essas características são determinadas pelo diâmetro e a maneira pela qual a folha de grafeno é enrolada; iii) a estrutura com diâmetro reduzido confina os elétrons em uma única dimensão (comprimento do tubo), em decorrência disso ocorrem transições ópticas entre as chamadas *singularidades de van Hove*, conferindo propriedades únicas aos CNTs; iv) possuem alta condutividade térmica, superando muito a observada no diamante e outros materiais.

Todo esse potencial em aplicações apresentado pelos CNTs, fez com que pesquisadores das mais diversas áreas (não só Física e Química) passassem a estudar essas estruturas com o objetivo de criar dispositivos em escala nanométrica de alta performance. Os CNTs são bastante versáteis para se integrarem às várias áreas do conhecimento e são capazes de promover uma interdisciplinaridade forte. Atualmente, as pesquisas em CNTs ultrapassam as fronteiras da Física, da Química, das Ciências dos Materiais e se desenvolvem rapidamente no campo da Farmacologia. Por este motivo, esses materiais têm sido usados no desenvolvimento de diferentes tipos de dispositivos como emissores de elétrons para mostradores, sensores de gases e sensores biológicos. Sua combinação a outros materiais como polímeros e fibras, servem como elementos de reforço formando compósitos

com propriedades mecânicas surpreendentes [9].

1.1.1 Nanotubos de Carbono: Propriedades Estruturais

Um nanotubo de carbono pode ser visto, em primeira aproximação, como o resultado do enrolamento de uma fita de grafeno de maneira a se obter um cilindro com diâmetro nanométrico e parede com a espessura de um átomo, Figura 5.

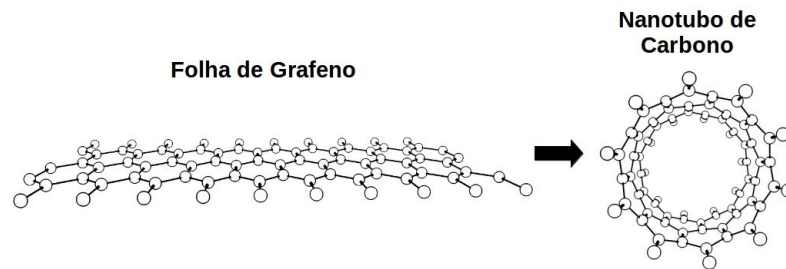


Figura 5: Processo de obtenção de um nanotubo de carbono a partir de uma folha de grafeno.

Os nanotubos de carbono são classificados quanto ao número de camadas que a estrutura apresenta, sendo essa classificação dividida em dois grupos: o primeiro contém os CNTs com apenas uma camada (SWNTs), o segundo contém todos os CNTs com mais de uma camada (MWNTs). Os nanotubos de parede dupla (DWNTs, do inglês *double wall carbon nanotubes*) e os de parede tripla (TWNTs, do inglês *triple wall carbon nanotubes*) são MWNTs que têm sido sintetizados atualmente com um bom nível de pureza [10]. Na Figura 6 são mostrados um SWNT e dois MWNTs (um DWNT e um TWNT).

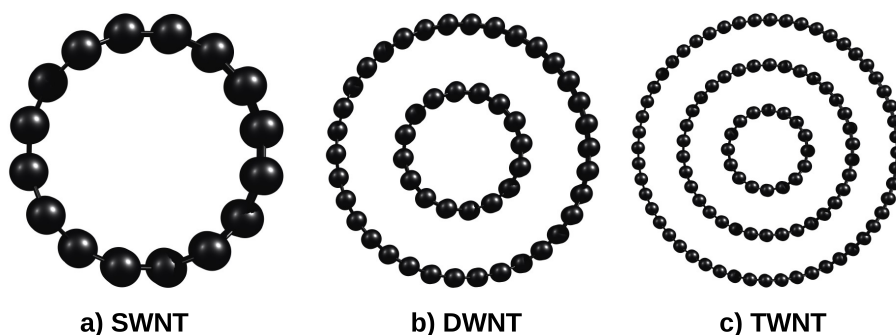


Figura 6: a) SWNT zigzag de índices (8,0). b) DWNT zigzag de índices (17,0)@(8,0). c) TWNT zigzag de índices (26,0)@(17,0)@(8,0).

Há também a classificação que é relativa à forma como a folha de grafeno é enrolada para gerar os CNTs, sendo que três tipos de nanotubos podem ser obtidos por meio desse processo. Tudo depende do valor atribuído a dois índices especiais, os inteiros (n, m). Estes índices juntamente com a definição de vetor quiral \vec{C}_h e vetor translacional

\vec{T} determinam as propriedades estruturais dos nanotubos. Se n e m são iguais (n, n), o CNT é tipo *armchair* ($\theta = 30^\circ$). Se n e m são arbitrários (n, m), o CNT é tipo *quiral* ($0^\circ < \theta < 30^\circ$). Se n arbitrário e $m=0$ ($n, 0$), o CNT é tipo *zigzag* ($\theta = 0^\circ$). Na Figura 7 são mostrados os três tipos de nanotubos que podem ser gerados dependendo da maneira como a folha de grafeno é dobrada.

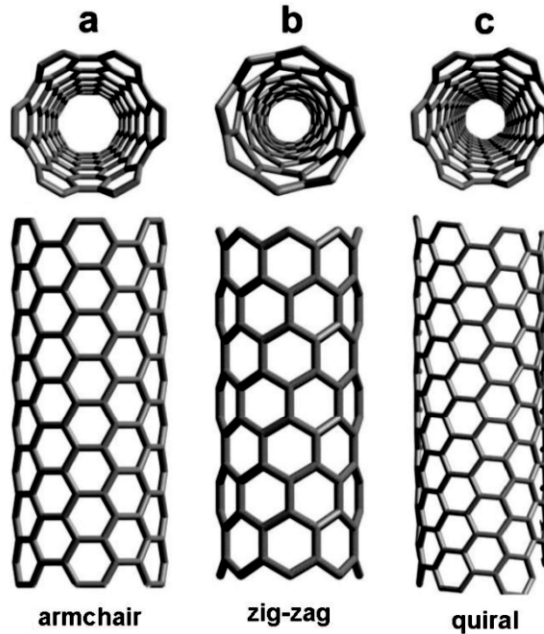


Figura 7: a) SWNT tipo *armchair*. b) SWNT tipo *zigzag*. c) SWNT tipo *quiral* [1].

Na Figura 8 são mostrados os vetores quiral \vec{C}_h (com origem no ponto O e extremidade no ponto B_c , correspondendo ao segmento \mathbf{OB}_c) e translacional \vec{T} (com origem no ponto O e extremidade no ponto B' , correspondendo ao segmento \mathbf{OB}'). São indicados também na mesma figura, os vetores da rede hexagonal do grafeno \vec{a}_1 e \vec{a}_2 de módulo $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{C-C}$, sendo a_{C-C} a menor distância entre dois átomos de carbono no grafeno, que é 1,42 Å. Por fim, é mostrado o ângulo quiral θ que determina a orientação do vetor quiral sobre o plano do grafeno.

O vetor quiral \vec{C}_h é definido em termos dos vetores primitivos da rede hexagonal do grafeno \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , sendo representado (Figura 8) matematicamente por:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (1.1)$$

onde n e m são inteiros, com $0 \leq m \leq n$.

O comprimento de uma circunferência é dado por $L_c = 2\pi R = \pi d_c$, onde d_c é o diâmetro da circunferência. Sendo d_t o diâmetro do nanotubo e $|\vec{C}_h|$ o comprimento de

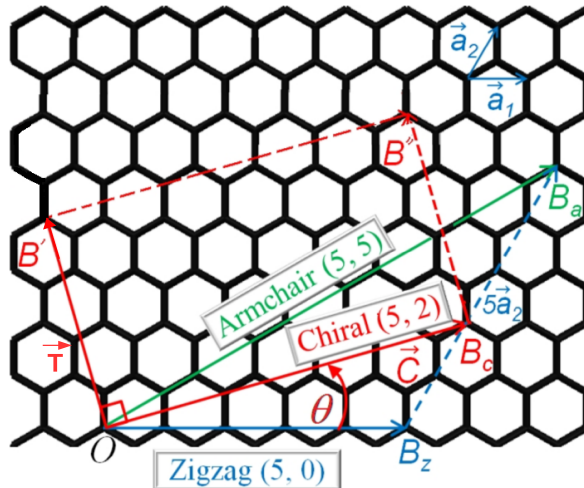


Figura 8: Célula unitária do nanotubo definida pelos vetores quiral e translacional [11].

sua circunferência, teremos:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}, \quad (1.2)$$

podemos escrever a equação do diâmetro em termos do índice n para os CNTs tipo *armchair* e *zigzag*, como mostrado abaixo:

$$d_t^{armchair} = \frac{\sqrt{3}an}{\pi} \quad e \quad d_t^{zigzag} = \frac{an}{\pi}. \quad (1.3)$$

O ângulo quiral θ determina a orientação do vetor quiral sobre a folha de grafeno em relação ao vetor da rede hexagonal \vec{a}_1 . Ele é definido (Figura 8), como o ângulo entre \vec{C}_h e \vec{a}_1 . Com esta definição podemos obter uma equação para θ em função de n e m :

$$\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = |\vec{C}_h| |\vec{a}_1| \cos \theta. \quad (1.4)$$

Assim temos:

$$\theta = \arccos \left(\frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}} \right). \quad (1.5)$$

Os vetores translacional \vec{T} e quiral \vec{C}_h (Figura 8), definem a rede unidimensional de um nanotubo de carbono, sendo o vetor translacional $\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2$. É preciso que $\vec{T} \cdot \vec{C}_h = 0$ e que \vec{T} tenha o menor valor em módulo possível. Assim, \vec{T} conecta dois átomos cristalograficamente idênticos e gera a menor célula de repetição na direção do eixo do tubo.

Para $\vec{T} \cdot \vec{C}_h = 0$, temos a seguinte expressão para a razão $\frac{t_1}{t_2}$ em termos de n e m:

$$\frac{t_1}{t_2} = -\frac{(2m+n)}{(2n+m)}. \quad (1.6)$$

Ter a menor célula de repetição na direção do tubo implica que $|\vec{T}|$ deve ser o menor possível, assim temos:

$$t_1 = \frac{(2m+n)}{d_r} \quad e \quad t_2 = -\frac{(2n+m)}{d_r}, \quad (1.7)$$

onde $d_r = \text{mdc}(2m+n, 2n+m)$. O cálculo do número de hexágonos contidos numa célula unitária do nanotubo é feito dividindo-se a área da célula unitária do tubo pela área da célula unitária do grafeno, dessa forma temos:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_r}, \quad (1.8)$$

onde N é o número de hexágonos dentro da célula unitária de um nanotubo com apenas uma camada. Se cada célula unitária do grafeno contém dois átomos de carbono não equivalentes, então na célula unitária do nanotubo existirão 2N átomos de carbono.

1.1.2 Nanotubos de Carbono: Propriedades Vibracionais

O modo de respiração radial (RBM, do inglês *radial breathing mode*) é uma característica intrínseca dos SWNTs e sua observação no espectro Raman nos mostra evidências diretas da existência de nanotubos de carbono nas amostras [13]. Na Figura 9 são mostrados diversos espectros Raman de materiais à base de carbono, nela pode ser visto que apenas o espectro Raman do SWNT possui modo RBM. O modo RBM é o resultado de uma variação (estiramento) no comprimento das ligações carbono-carbono (C-C e C=C) do nanotubo. Esse aumento ocorre fora do plano onde todos os átomos se movem em fase e na direção radial. Tais modos possuem valores de frequência que variam entre 100 e 500 cm^{-1} . Este modo tem a particularidade de possuir frequência inversamente proporcional ao diâmetro do tubo com a seguinte expressão $\omega_{RBM} = C/d_t$ cm^{-1} ($C=248 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}$ para nanotubos isolados em substrato de Si/SiO₂ [14]).

Outras equações com forma similar, a exemplo, $\omega_{RBM} = A/d_t + B$ têm sido propostas e correções são alcançadas com o objetivo de englobar efeitos do substrato utilizado e também das interações entre tubos para os casos de estudos com feixes (*bundles*) de SWNTs. Para essa equação o parâmetro A tem sido proposto $A=227 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}$, com $B \neq 0$ e variável para determinados ambientes com o intuito de satisfazer o limite da teoria elástica, para um tubo infinito e de diâmetro d_t .

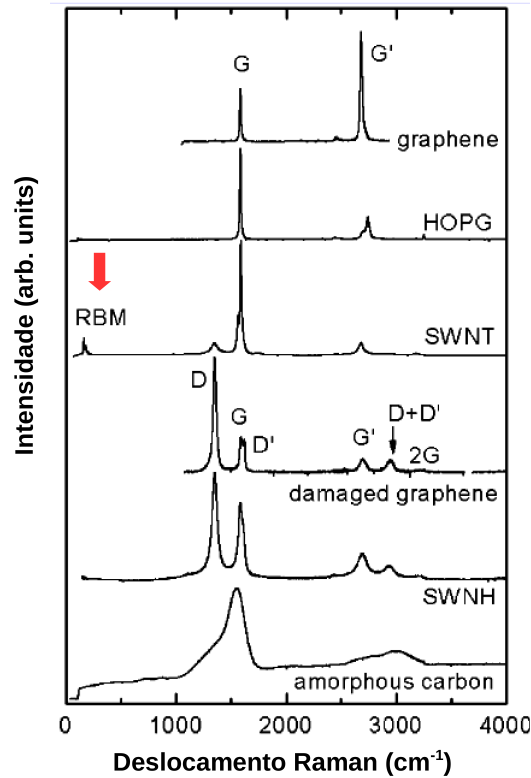


Figura 9: Espectros Raman de diversos materiais à base de carbono. Através dessa figura é possível comparar os espectros Raman do grafeno, grafite (*HOPG-Highly Oriented Pyrolytic Graphite*), nanotubos de carbono, grafeno defeituoso, nanotubo de carbono de uma camada com forma cônica (SWNH) e carbono amorfo [12].

Os SWNTs de pequeno diâmetro sofrem com fatores de encurvatura da estrutura e, conseqüentemente, de rehibridização das ligações sp^2 . Para esse caso, torna-se fundamental uma alteração na função utilizada para o cálculo da frequência. Para esses tubos é evidenciada uma leve dependência dos valores de frequência com o ângulo quiral. A equação proposta para calcular a frequência desses sistemas de diâmetro pequeno é: $\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B + \frac{C + D \cos(3\theta)}{d_t^2}$, onde A, B, C e D são parâmetros experimentais dados por $227 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}$ (227 cm^{-1}), $11,8 \text{ cm}^{-1}$ ($7,3 \text{ cm}^{-1}$), $-2,7 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^2$ ($-1,1 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^2$) e $-2,7 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^2$ ($-0,9 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^2$) para nanotubos metálicos (semicondutores) [15]. Porém, a utilização de uma equação com 8 parâmetros ajustáveis para CNTs condutores e semicondutores na prática traz complicações. Com o objetivo de contornar essa dificuldade uma nova equação foi proposta para determinar as frequências desses nanotubos de menores diâmetros, tendo essa equação a seguinte forma: $\omega_{RBM} = \frac{227}{d_t} \sqrt{1 + C_t \cdot d_t}$, onde a constante C_t representa o aumento nos valores de frequência devido às interações do tipo van der Waals entre os SWNTs da amostra e o ambiente químico externo.

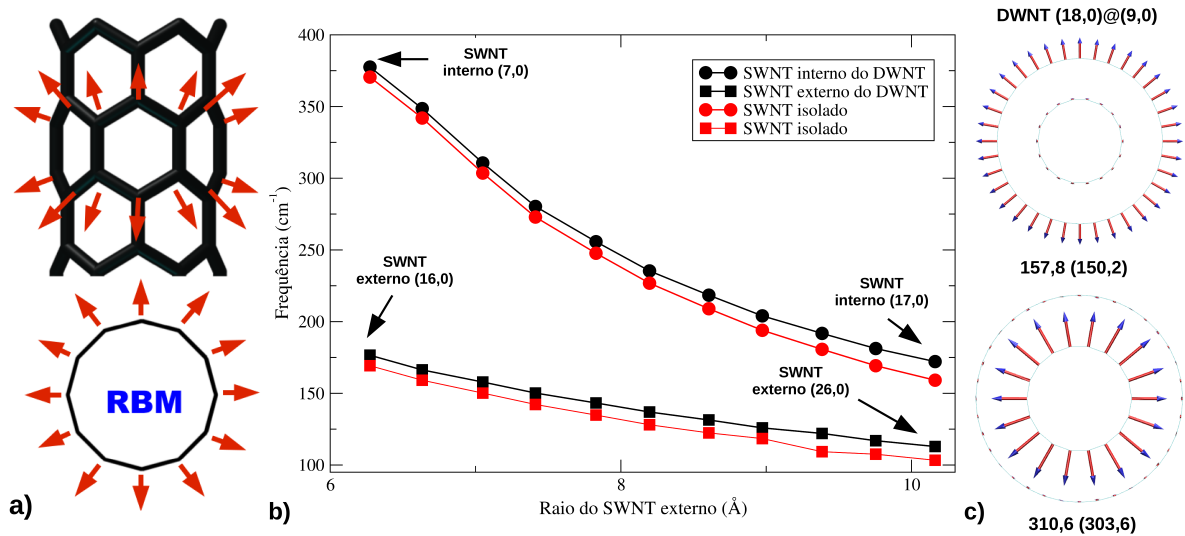


Figura 10: a) Diagrama representando o aumento no comprimento das ligações C-C que tem como resultado o modo RBM [13]. b) Gráfico frequência *versus* raio do SWNT externo que mostra aumento (*upshift*) no valor das frequências do modo RBM dos SWNTs externo e interno de DWNTs em relação aos seus correspondentes isolados. c) Representação dos modos RBMs para os SWNTs externo e interno do DWNT (18,0)@(9,0). Fora dos parênteses estão os valores de frequência para esse modo em relação aos seus correspondentes isolados (entre parênteses).

1.2 Estudos de Pressão em SWNTs, DWNTs e TWNTs: Teoria e Experimento

Os primeiros estudos teóricos em *bundles* de SWNTs submetidos a pressão hidrostática foram realizados em 1999 com o objetivo de entender resultados experimentais obtidos através de espectroscopia Raman [16]. Cálculos de dinâmica molecular, *tight-binding* e *ab initio* foram utilizados nesses estudos onde foi mostrado o papel fundamental das interações de van der Waals entre tubos no processo de compressão. Todos os métodos utilizados confirmam que há ocorrência de transições de fase estrutural (mudança na seção transversal) nos SWNTs em *bundles* submetidos a compressão. Na Figura 11, há um diagrama que mostra as várias formas da seção transversal dos SWNTs entre as transições de fase, segundo as proposições dos diversos modelos teóricos utilizados na literatura.

Através da Figura 12a é possível observar que a pressão de colapso para nanotubos de pequeno diâmetro é maior que os valores encontrados para nanotubos de grande diâmetro. Alguns trabalhos mostram que após colapsar ou ovalizar (Figura 12b), ocorrem o aparecimento de ligações covalentes entre os átomos dos diferentes tubos, fazendo com que os mesmos fiquem ligados entre si.

À pressão ambiente, os CNTs são normalmente encontrados na forma circular. Após a aplicação da pressão, a evolução da seção transversal de um SWNT pode variar.

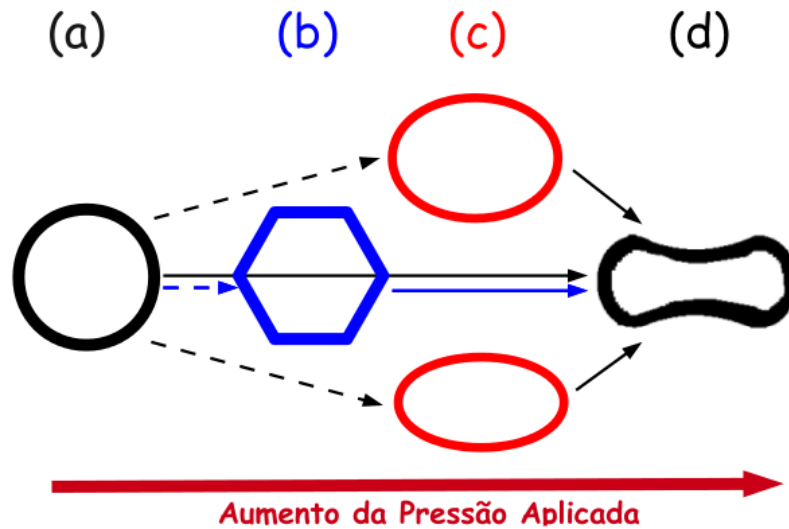


Figura 11: Estruturas propostas para a evolução estrutural da seção transversal de SWNTs: a) À pressão ambiente, a seção transversal dos nanotubos é circular. b) Com o aumento da pressão, os nanotubos de grande diâmetro tem sua seção transversal modificada de circular para poligonal (em *bundles*). c) Os nanotubos de menor diâmetro tendem a ter sua seção transversal modificada de circular para oval. d) Em uma situação final, com elevado valor de pressão, os tubos tendem a colapsar numa estrutura tipo amendoim *peanut* [13].

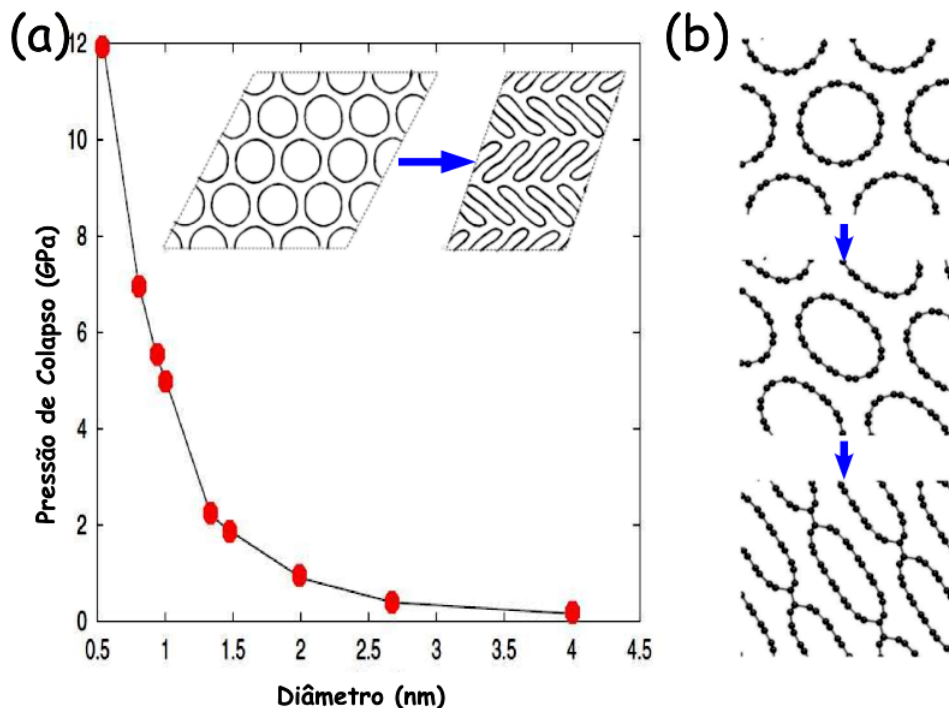


Figura 12: a) Pressão de Colapso *versus* diâmetro para SWNTs em *bundles* [17]. b) Os SWNTs tendem a criarem ligações covalentes entre si [18].

Para SWNTs de diâmetros maiores arranjados em *bundles*, eles tendem a deformar hexagonalmente sua seção transversal devido às forças de interação entre tubos, enquanto os

SWNTs de diâmetro menores tendem a ter um aspecto ovalizado (num estado de pressão crítica p_1) mesmo em *bundles*. À medida que a pressão tem seu valor aumentado consideravelmente, os SWNTs tendem a colapsar (num estado de pressão crítica p_2) no formato de amendoim (*peanut*), apresentando uma parte de sua estrutura com curvatura negativa em relação ao centro, isso devido à atração tipo van der Waals entre camadas opostas com o aumento da pressão externa [13].

Estudos de dinâmica molecular mostram ser possível obter a pressão de colapso em função do diâmetro, para SWNTs em *bundles* [17]. Como resultado a transição entre as fases circular e colapsada (*peanut*) tem dependência muito mais relacionada ao diâmetro do tubo que com sua quiralidade. Foi possível verificar (Figura 12) que tubos com grande diâmetro colapsam a pequenos valores de pressão, enquanto os tubos com pequeno diâmetro colapsam a altos valores de pressão, mostrando a forte dependência da ocorrência das transições de fase com o diâmetro e não com a helicidade.

Várias técnicas experimentais têm sido utilizadas para estudar CNTs em condições de altas pressões. Nesses trabalhos, as características das amostras não são sempre bem controladas. Método de síntese, distribuição de diâmetro, dimensão dos *bundles*, pureza, etc., detalhes estes que podem complicar uma interpretação coerente dos resultados. O primeiro estudo experimental utilizando difração de raios-X data de 2000, depois desse, mais trabalhos utilizando outros métodos foram realizados. Esse conjunto de trabalhos apresentaram resultados bem contraditórios. Parte desses estudos foram feitos com *bundles* imersos em PTM (PTM, do inglês *pressure transmitting medium*). Nesses trabalhos, foi possível alcançar altos valores de pressão (como em um estudo onde a transição de fase ocorre em torno de 10 GPa, o PTM usado foi uma mistura metanol-etanol [19]) até a ocorrência de transição de fase. Em outros estudos sem uso de PTM, essa ocorrência acontece a valores de pressão relativamente baixos (4 GPa observado através de difração de raios-X [20] e 5,7 GPa num experimento de difração de nêutrons). Isso evidencia a importância do uso de PTM em experimentos com *bundles* para que se possa alcançar altos valores de pressão e seja possível entender o comportamento desses sistemas nessas condições.

Sem sombra de dúvida, a técnica mais utilizada no estudo de nanotubos submetidos a pressão é a espectroscopia Raman ressonante. Associada à utilização da célula de diamante (DAC), ela permite caracterizar CNTs submetidos a pressões extremamente elevadas e ainda com boas condições de hidrostaticidade [13]. O primeiro trabalho realizado utilizando essa técnica data de 1999 e utilizou como PTM uma mistura de metanol-etanol, com linha de excitação 514,5 nm. Após esse trabalho, toda uma frente de pesquisa se desenvolveu em torno dessa técnica e muitos meios de transmissão de pressão foram

utilizados, tais como: mistura de álcool, água, hélio, argônio ou mesmo sem o uso de PTM.

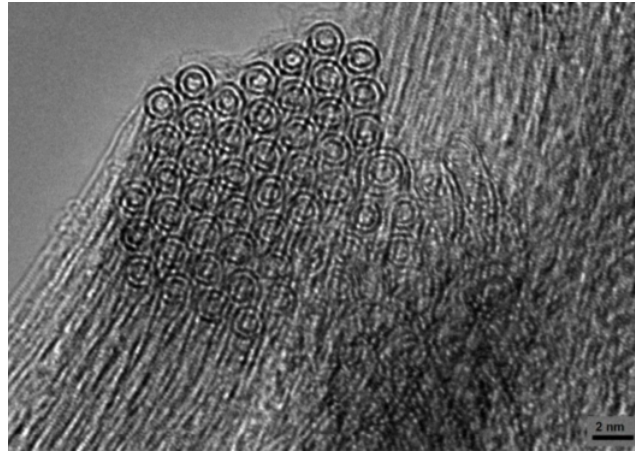


Figura 13: Imagem de TEM de uma amostra de alta pureza de DWNTs em *bundles* utilizada em experimentos de pressão [21].

Os DWNTs surgem como candidatos de grande potencial para o desenvolvimento de materiais à base de CNTs em decorrência das diferentes características dos tubos interno e externo: o tubo externo interage com o ambiente do meio enquanto que o tubo interno garante a estabilidade mecânica do sistema [22]. Avanços nos métodos de síntese tem possibilitado a produção de amostras de DWNTs de alta qualidade, com um mínimo de impurezas e SWNTs.

Recentemente, Aguiar *et al* realizaram um estudo experimental com amostras de DWNTs com as seguintes características: pureza (99 % de DWNTs e 1 % SWNTs+partículas catalíticas), distribuição de diâmetros ($d_t=0,86 \pm 0,25$ nm-SWNTs internos, $d_t=1,56 \pm 0,54$ nm-SWNTs externos) e PTMs (óleo de parafina e NaCl sólido [13]). Na Figura 13 é possível ver uma imagem de TEM da amostra dos DWNTs utilizados nesse trabalho.

Na Figura 14 é mostrada a evolução do espectro Raman da amostra de DWNTs na região dos modos RBMs para os dois tipos de PTMs citados. Os autores observaram que a intensidade dos picos relativos aos tubos internos e externos diminuem de maneira quase contínua com o aumento da pressão. Com exceção de um sinal com pico centrado em torno de 315 cm^{-1} , o RBM dos DWNTs desaparecem entre 6-8 GPa para ambos os meios de transmissão de pressão.

Como discutido anteriormente, tubos com diâmetros diferentes passarão entre as fases circular-amendoim (*peanut*) por conformações diferentes em sua seção transversal, quando submetidos a variações de pressão. Para os SWNTs de pequeno diâmetro é observada a seguinte sequência na forma da seção transversal: circular-oval e oval-*peanut*.

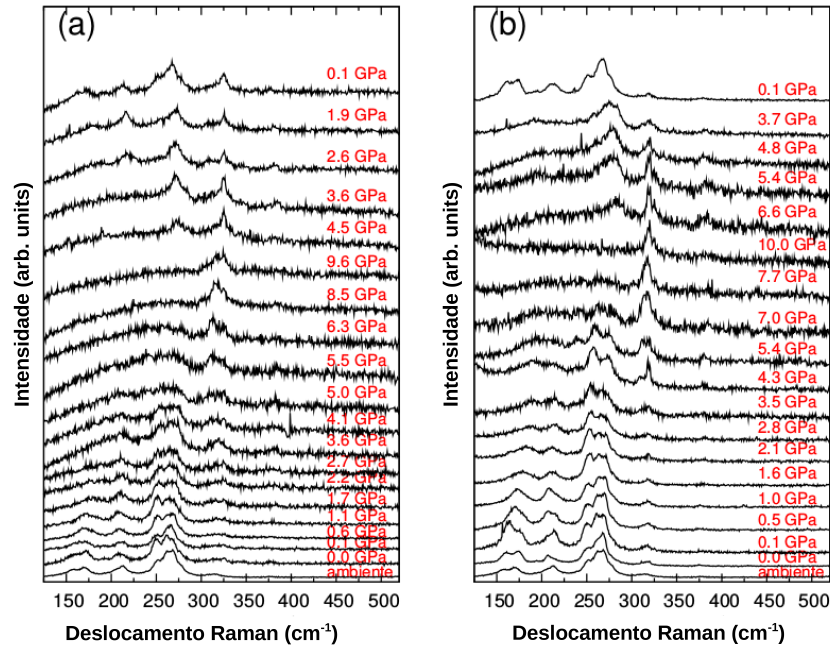


Figura 14: Espectros Raman na região dos modos RBMs da amostra de DWNTs em *bundles* durante o processo de compressão e descompressão. a) O PTM utilizado foi NaCl sólido. b) O PTM utilizado foi óleo de parafina [13].

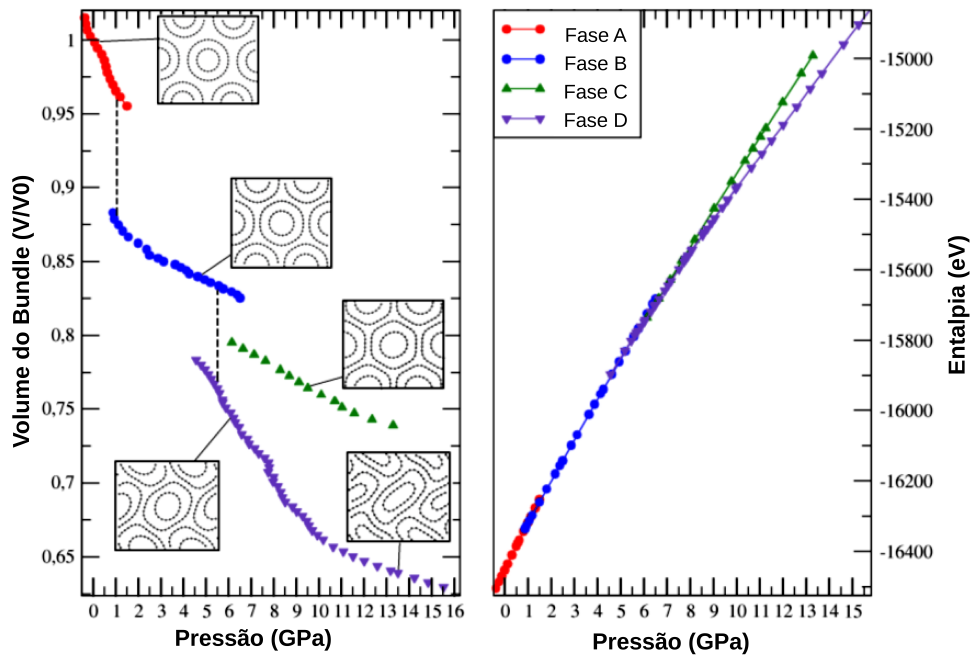


Figura 15: Volume *versus* pressão para as diversas fases simuladas do DWNT (10,0)@(18,0) em *bundles* correspondendo às transições observadas na análise de entalpia *versus* pressão. Algumas imagens da estrutura para cada fase estudada podem ser observadas no gráfico [13].

Já os SWNTs de maior diâmetro é observada a seguinte sequência na forma da seção transversal: circular-poligonal e poligonal-*peanut*. Nos estudos sobre o comportamento estrutural em DWNTs sob compressão hidrostática, tem que levar em conta o comportamento dos SWNTs sob as mesmas condições. Os resultados observados em SWNTs em

bundles servem como base para o entendimento do que acontece com DWNTs em *bundles*.

Para um dado valor de pressão, normalmente a seção transversal dos tubos externo e interno que compõem um DWNT podem estar com formas diferentes. Isso ocorre porque o tubo externo atua blindando o tubo interno da ação do ambiente químico no qual o sistema está imerso, sofrendo assim mais a ação do meio compressor e apresentando-se com seção transversal bem mais deformada. Com isso podemos classificar os estágios da evolução estrutural de um DWNT submetido a compressão hidrostática com base nas formas da seção transversal dos seus tubos componentes. Chamamos de fase A, a configuração onde os dois tubos componentes (externo e interno) estão na forma circular. A fase B, denota a configuração caracterizada pela poligonalização do tubo externo enquanto o tubo interno permanece com forma circular. Na fase C, temos a permanência do tubo externo na forma poligonal e o tubo interno apresenta certo grau de ovalização. Finalmente, a fase D, que corresponde ao caso onde o tubo externo colapsa juntamente com o tubo interno e os dois se apresentam na forma oval ou peanut [13].

As pesquisas atuais tem como foco os CNTs de multicamadas, os MWNTs. Dois membros desse grupo têm recebido especial atenção dos pesquisadores, os DWNTs e os TWNTs. Isso devido às propriedades que não são observadas nos SWNTs, como o efeito de blindagem da pressão fornecido pelos tubos externos aos internos [13,23] e também em razão do suporte mecânico realizado pelos tubos mais internos aos externos [24].

Será descrito agora, de maneira resumida, o estudo que motivou a realização da nossa pesquisa. Nesse trabalho (experimental) Alencar e *et al.* realizaram um estudo com a técnica de espectroscopia Raman ressonante em DWNTs e TWNTs sob pressão com o objetivo de tentar explicar a resposta diferenciada que os tubos intermediários dos TWNTs têm em relação aos seus correspondentes nos DWNTs (tubos internos). A Figura 16a, mostra o comportamento diferenciado que os tubos intermediários (curvas em azul) dos TWNTs exibem em relação aos tubos internos (curvas em roxo) dos DWNTs. Na figura 16b é mostrado o espectro Raman dos TWNTs para um laser com energia de 1,96 eV, durante o processo de compressão e descompressão. É possível notar que os TWNTs recuperam o seu comportamento vibracional após a descompressão.

Na Figura 17 é mostrado o gráfico α/ω_0 em função da frequência do modo RBM, onde α é o chamado coeficiente de pressão dado por $\alpha = \frac{d\omega}{dp}$ no regime linear. No gráfico, pode ser visto que os tubos intermediários dos TWNTs apresentam valores menores para os coeficientes, enquanto os tubos internos dos DWNTs apresentam valores maiores. Os autores sugerem que o fato do tubo intermediário ser blindado da ação do ambiente externo pelo tubo externo e receber suporte mecânico do tubo mais interno, pode lhe conferir resposta vibracional diferenciada quando submetido à pressão e também

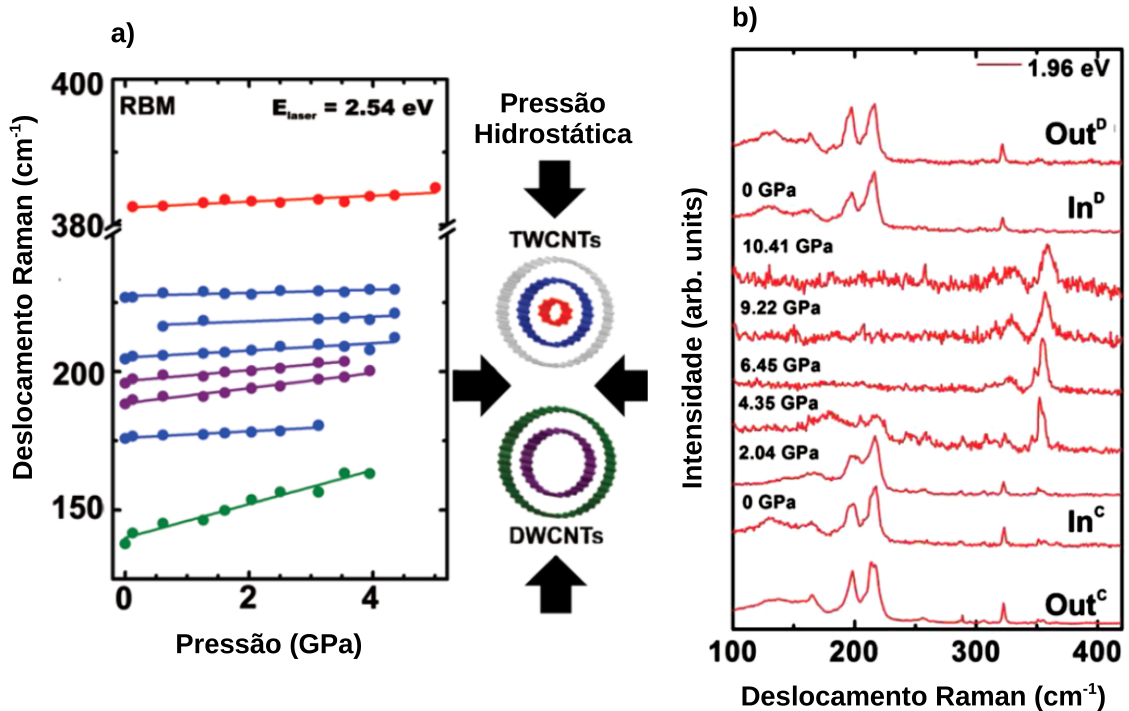


Figura 16: a) Frequência *versus* pressão dos DWNTs e TWNTs contidos na amostra da pesquisa. As curvas em vermelho, azul, roxo e verde mostram o comportamento vibracional dos RBMs dos tubos que compõem a amostra estudada com o aumento da pressão. b) Espectro Raman dos TWNTs na região de baixa frequência (RBMs) para um laser com energia de excitação de 1,96 eV [23].

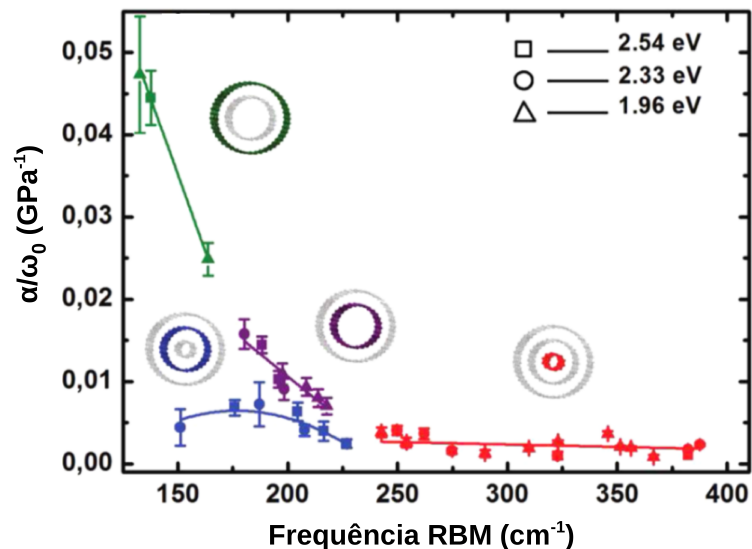


Figura 17: a) Gráfico α/ω_0 versus frequência do modo RBM para três linhas de laser: 2,54 eV; 2,33 eV e 1,96 eV [23].

ter seus coeficientes de pressão reduzidos, quando comparados aos tubos internos dos DWNTs [23].

Nosso objetivo foi investigar sob que condições tubos de mesmo diâmetro nos TWNTs poderiam apresentar resposta vibracional diferenciada. Como será discutido nos resultados, a separação entre camadas desempenha papel fundamental.

2 METODOLOGIA

Neste trabalho, utilizamos um código livre de minimização de energia de dinâmica molecular (MD, do inglês *molecular dynamics*) para calcular as configurações de mínima energia (e seus valores de energia). O código fonte utilizado foi desenvolvido por D. Brenner e levemente modificado para nosso trabalho [25]. Os modos RBMs e as suas respectivas frequências para os sistemas (SWNTs isolados, DWNTs isolados, TWNTs isolados, DWNTs+Ar, TWNTs+Ar, DWNTs e TWNTs em *bundles* - todos CNTs tipo *zigzag*), foram calculados a partir da diagonalização da matriz das constantes de força. Para isso, o código se utiliza de potenciais semi-clássicos, onde parte do sistema é modelado pelos chamados potenciais de Tersoff-Brenner (detalhado na sessão 2.2) e outra parte é modelado pelo potencial de Lennard-Jones (LJ, detalhado na sessão 2.3). O trabalho com sistemas DWNTs e TWNTs em *bundles* foi realizado com objetivo de comparar os resultados obtidos para essas estruturas organizadas em feixe, com resultados obtidos para tubos de duas e três camadas (com mesmo diâmetro e quiralidade) sob ação de um meio transmissor de pressão, que no nosso caso foi o gás argônio (Ar).

2.1 Os Sistemas Estudados e o Cálculo de Minimização de Energia

Foram gerados um total de 154 DWNTs tipo *zigzag* e 110 DWNTs tipo *armchair*. Não utilizamos tubos *quirais* devido à impossibilidade de se gerar MWNTs tipo *quiral* com tubos componentes de mesmo comprimento, isso em decorrência da chamada incomensurabilidade dos tubos *quirais*. Os sistemas em *bundles* constaram de 3 DWNTs e 3 TWNTs, com feixes de 4 tubos cada, todos também tipo *zigzag*. Os tubos utilizados nas simulações para cálculo dos modos RBMs e suas respectivas frequências passaram por uma completa otimização estrutural para se obter a configuração de menor energia para uma determinada densidade (CNTs sob ação do PTM) e valor de volume (CNTs em *bundles*).

Os sistemas DWNTs tipo *armchair* estudados podem ser divididos em 11 grupos, chamados: A_1, A_2, \dots, A_{11} ; sendo $A_{1(1)}$: DWNT (6,6)@(5,5), o membro 1 do grupo A_1 e $A_{1(10)}$: DWNT (15,15)@(5,5), o membro 10 do grupo A_1 . Em cada grupo, partimos de um determinado DWNT e o membro seguinte é obtido somando-se o valor de 1 aos índices n e m do tubo externo. O objetivo é obter DWNTs com tubos externos de diâmetro cada vez maior, enquanto se mantém o tubo interno com diâmetro fixo. A exemplo do sistema CNT tipo *armchair*, o primeiro membro do grupo A_1 é o DWNT (6,6)@(5,5),

o segundo membro é o DWNT $(6+1,6+1)@(5,5)$ e assim sucessivamente, até se obter o último DWNT do grupo, que no caso do grupo A_1 é o DWNT $(15,15)@(5,5)$, constando de um total de 10 DWNTs em cada grupo. O primeiro DWNT do grupo seguinte, A_2 , é obtido somando-se 1 em ambos os índices n e m dos tubos externo e interno do primeiro DWNT do grupo anterior, no caso o $A_{1(1)}$: DWNT $(6,6)@(5,5)$. Os passos anteriores para gerar membros e grupos foram executados até que os 110 DWNTs tipo *armchair* foram obtidos. Apesar de se ter gerado DWNTs com essa quiralidade e ter realizado cálculos para se determinar as estruturas com menor valor de energia (mais estáveis) dentre as que compõem o sistema, não realizamos cálculos de propriedades vibracionais no caso dos tubos *armchair*, pois esperamos que os modos RBMs tenham uma dependência pouco significativa em relação à quiralidade. Os RBMs dos SWNTs são profundamente dependentes do diâmetro.

Os sistemas DWNTs tipo *zigzag* estudados podem ser divididos em 11 grupos, chamados: Z_1, Z_2, \dots, Z_{11} ; sendo $Z_{1(1)}$: DWNT $(9,0)@(7,0)$, o membro 1 do grupo Z_1 e $Z_{1(14)}$: DWNT $(22,0)@(7,0)$, o membro 14 do grupo Z_1 . Em cada grupo, partimos de um determinado DWNT e o membro seguinte é obtido somando-se 1 ao índice n do tubo externo, o objetivo é obter DWNTs com tubos externos de diâmetro cada vez maior. A exemplo do sistema CNT tipo *zigzag*, o primeiro membro do grupo Z_1 é o DWNT $(9,0)@(7,0)$, o segundo membro é o DWNT $(9+1,0)@(7,0)$ e assim sucessivamente, até se obter o último DWNT do grupo, que no caso do grupo Z_1 é o DWNT $(22,0)@(7,0)$, constando de um total de 14 DWNTs em cada grupo. O primeiro DWNT do grupo seguinte, Z_2 , é obtido somando-se 1 ao índice n de ambos os tubos externo e interno do primeiro DWNT do grupo anterior, no caso o $Z_{1(1)}$: DWNT $(9,0)@(7,0)$. Os passos anteriores para gerar membros e grupos foram executados até que os 154 DWNTs tipo *zigzag* foram obtidos.

Os sistemas DWNTs e TWNTs em *bundles*, constam com feixes de 4 tubos por célula unitária, sendo 3 tipos diferentes de DWNTs e TWNTs. Os DWNTs escolhidos são os seguintes: $(26,0)@(16,0)$, $(26,0)@(17,0)$ e $(26,0)@(18,0)$; enquanto os TWNTs são: $(26,0)@(16,0)(8,0)$, $(26,0)@(17,0)(8,0)$ e $(26,0)@(18,0)(8,0)$, todos CNTs tipo *zigzag*. O objetivo desta parte do trabalho é investigar as propriedades vibracionais dessas estruturas em feixe submetidas a compressão hidrostática e comparar os resultados obtidos com os dos sistemas isolados imersos em PTM (Ar).

Cálculos dos modos vibracionais para DWNTs em *bundles* submetidos a pressão foram realizados utilizando-se um código de otimização de estrutura e de dinâmica molecular tendo por base os potenciais de Tersoff-Brenner (Brenner's Code). As ligações covalentes C-C nos CNTs são modeladas por um potencial de ordem de ligação empírico

reativo (REBO) proposto por Tersoff-Brenner ainda no início da década de 90, sendo testado com sucesso para modelagem das propriedades mecânicas do grafite, diamante, nanotubos de carbono e *clusters* de carbono.

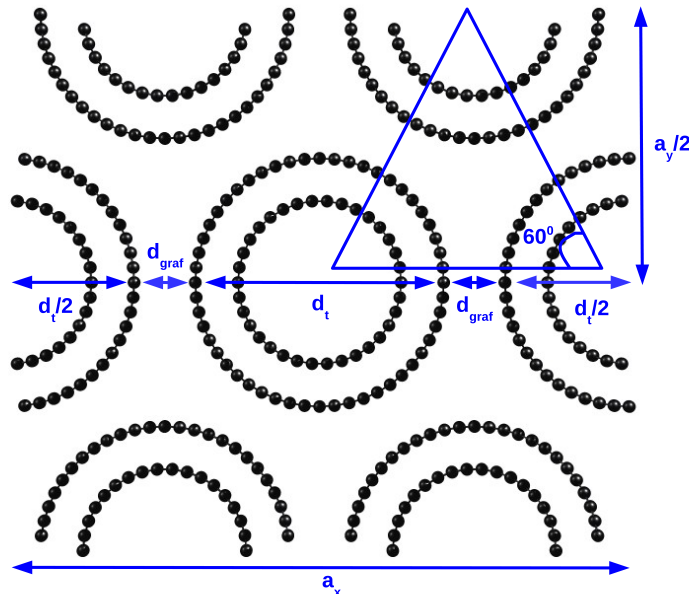


Figura 18: Célula unitária para o DWNT (26,0)@(17,0) em *bundles*. Os parâmetros de rede a_x e a_y utilizados para o cálculo da energia quando o volume é reduzido são mostrados no diagrama, onde d_t é o diâmetro do tubo externo e d_{graf} é a distância entre camadas dos tubos externos.

Todas as estruturas utilizadas para calcular modos RBMs e suas respectivas frequências, passaram antes pelo cálculo de minimização de energia. Nesse processo, cada átomo do sistema é reposicionado de maneira a se obter a configuração com menor valor de energia usando técnicas de gradiente conjugado (CG algorithm). Na parte Resultados e Discussão são mostrados gráficos onde podem ser visualizados o conjunto de estruturas dentro dos sistemas geradas (DWNTs tipos *armchair* e *zigzag*), as com menor valor de energia de formação. O objetivo deste cálculo preliminar é encontrar, com base nos potenciais utilizados para modelar os sistemas, a configuração de menor energia para cada densidade, ou seja, sua configuração de maior estabilidade.

2.2 Potenciais de Tersoff-Brenner

A primeira versão do *Reactive Empirical Bonder Order* (REBO) data de 1988, quando Tersoff tendo como base os trabalhos de Abell, sugeriu uma função energia de muitos corpos parametrizada para carbono e *sistemas multicomponentes*. Em 1990, Brenner deu um passo importante extendendo a função potencial de Tersoff com a adição de dois termos em função de ordem de ligação para descrever ligações radicais e conjugadas à base de carbono. Essa função considera apenas as interações entre vizinhos mais

próximos para o cálculo da energia potencial de ligação química, por esse motivo apresenta grande eficiência para cálculos de simulações. Nos estudos relacionados às propriedades mecânicas de CNTs durante 20 anos, a função REBO vem sendo usada com sucesso para estudar propriedades elásticas e a estabilidade estrutural de CNTs. Uma excelente concordância tem sido descrita em alguns desses trabalhos, por comparação com resultados experimentais, cálculos *ab initio* ou *tight-binding* [25].

Em 2002, Brenner sugeriu uma segunda geração destes potenciais (REBO2), que é a versão utilizada neste trabalho. Neste modelo, a energia potencial de ligação química total E_b é uma coleção das energias de ligações químicas de átomos individuais, em que somente as interações entre vizinhos mais próximos são consideradas [25]. Na Figura 19 é mostrado um diagrama que representa a situação onde os potenciais de Tersoff-Brenner são utilizados para calcular a energia potencial covalente dos átomos de carbono do nanotubo.

$$E_b = \sum_i \sum_{j(j>i)} (V^R(r_{ij}) - b_{ij}V^A(r_{ij})) \quad (2.1)$$

onde:

- V^R é o termo de repulsão interatômica;
- V^A é o termo de atração interatômica, que representa as ligações a partir dos elétrons de valência;
- r_{ij} é a distância entre os átomos i e j ;
- b_{ij} é a função ordem de ligação entre os átomos i e j que é derivada a partir da teoria de estrutura eletrônica de Huckel. Todos os efeitos de muitos corpos seriam incluídos nesta função.

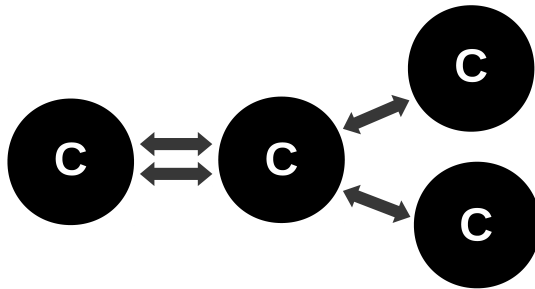


Figura 19: Contribuições de energia calculadas a partir dos potenciais de Tersoff-Brenner, em CNTs essas contribuições vem de ligações covalentes simples e duplas, mas esse potencial se estende até situações de ligações covalentes triplas.

2.3 Potencial de Lennard-Jones

O Potencial de Lennard-Jones (LJ, potencial 12-6 ou potencial 6-12) é um modelo matemático simples utilizado para simular as interações de longo alcance existentes entre átomos ou moléculas eletricamente neutros. Essa forma de potencial interatômico foi proposta por Jonh Lennard-Jones no ano de 1924. Abaixo podem ser encontradas as duas formas matemáticas mais comuns desse potencial:

$$U(r)_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \varepsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right], \quad (2.2)$$

onde:

- ε é a profundidade do poço de potencial;
- σ é a distância finita em que o potencial interatômico vai a zero $U(\sigma)=0$;
- r é a distância entre as partículas;
- r_m é a distância onde $U(r)$ assume seu menor valor, $U(r_m) = -\varepsilon$.

As forças provenientes das interações entre átomos (ou moléculas) serão atrativas ou repulsivas, isso depende do valor da distância r entre os centros das partículas que compõem o sistema. Se $r > r_m$, a força é atrativa e sua intensidade diminui suavemente com o aumento da distância r . Se $r < r_m$, a força é repulsiva e sua intensidade aumenta rapidamente com a redução da distância r , de maneira que $U(r) \rightarrow \infty$. Na Figura 20 são mostradas duas situações: 20(a) o gráfico para o potencial LJ e na 20(b) uma comparação entre experimento e previsão teórica para a energia potencial em função da separação dos átomos no argônio dimerizado.

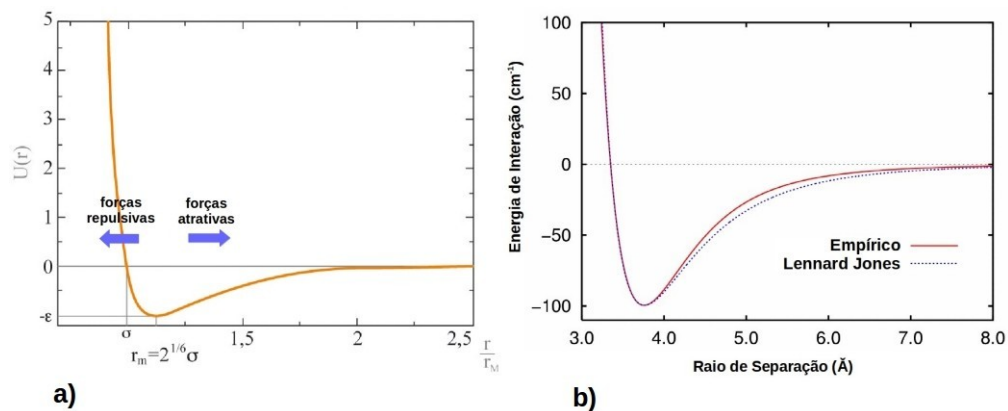


Figura 20: a) Gráfico da energia potencial U_{LJ} em função da razão r/r_m , $U_{LJ}(r_m)=-\varepsilon$ representa a situação de menor energia para o sistema. Para $r < r_m$, força repulsiva entre os átomos; para $r > r_m$, forças atrativas entre os átomos [26] b) Gráfico de U_{LJ} em função da raio de separação, a curva vermelha contínua mostra o resultado experimental para um dímero de Ar, enquanto o curva em azul é a previsão teórica [27].

Na Figura 21 é possível visualizar as interações de longo alcance presentes nos nossos cálculos e que são modeladas pelo potencial de Lennard-Jones. Para esse potencial há um total de três interações diferentes: C-C, interação entre átomos de carbono das diferentes camadas dos CNTs; C-Ar, interação entre os átomos de carbono dos CNTs e dos átomos de argônio do PTM; Ar-Ar, interação entre os átomos de argônio que compõem o PTM. Há ainda a interação entre carbonos do mesmo nanotubo desde que sejam vizinhos os quais interagem através das funções REBO2.

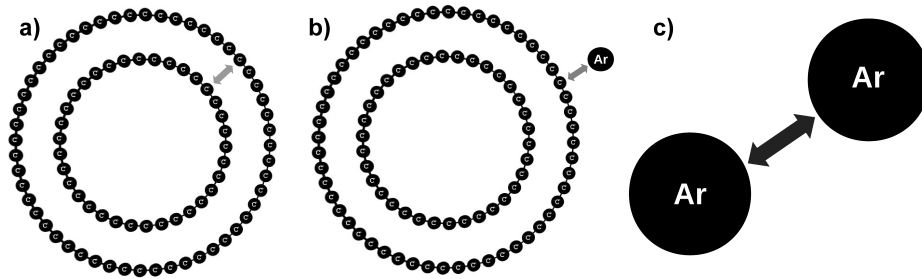


Figura 21: Interações de longo alcance presentes nos sistemas sujeitos a PTM (e também para CNTs isolados) modeladas pelo potencial LJ: a) C-C, entre átomos de carbono das diferentes camadas dos CNTs; b) C-Ar, entre átomos de carbono dos CNTs e do PTM; c) Ar-Ar, entre os átomos de argônio que compõem o PTM.

Os seguintes parâmetros σ e ε foram utilizados no cálculo:

- Argônio: $\sigma=3.41 \text{ \AA}$; $\varepsilon=(119,8k_B) \text{ K}$
- Carbono: $\sigma=3.40 \text{ \AA}$; $\varepsilon=(45k_B) \text{ K}$

2.4 Método da Matriz de Constantes de Força

O modelo de aproximação harmônica é simples, mas explica de maneira satisfatória uma variedade considerável de fenômenos relacionados às vibrações. Neste modelo, um cristal é visto como sendo um conjunto de N átomos que ocupam determinadas posições de estabilidade, porém eles não permanecem fixos como no modelo de íons estáticos. Eles são livres para realizar pequenos deslocamentos em relação às suas posições de equilíbrio. Se considerarmos um cristal como sendo constituído por N_{cel} células unitárias e tendo g átomos na base, então $N=gN_{cel}$ será o número total de átomos da estrutura. Denotando cada célula unitária do cristal por um vetor \mathbf{R} da rede de Bravais e cada vetor de base por um vetor $\boldsymbol{\lambda}$, teremos N_{cel} vetores \mathbf{R} e g vetores $\boldsymbol{\lambda}$. Esses vetores são independentes do tempo e descrevem o estado de equilíbrio do cristal.

Os vetores $\mathbf{r}_{\mathbf{R},\boldsymbol{\lambda}}=\mathbf{R}+\boldsymbol{\lambda}\equiv\mathbf{r}_{\mathbf{R},\boldsymbol{\lambda}}^0$, para o conjunto de átomos, representa a situação de mínima energia do sistema (Figura 22, círculos brancos) com $U(\{\mathbf{r}^0\})=U_0$. A dinâmica do sistema será dada por $\mathbf{r}_{\mathbf{R},\boldsymbol{\lambda}}=\mathbf{r}_{\mathbf{R},\boldsymbol{\lambda}}^0+d\mathbf{r}$, onde o sistema terá um valor de energia qualquer

diferente do valor mínimo (Figura 22, círculos pretos), $U = U(\{\mathbf{r}\})$, sendo a energia potencial uma função de $3N$ variáveis. Isso porque cada vetor \mathbf{r} é escrito em termos das três coordenadas cartesianas x, y e z . O deslocamento $d\mathbf{r}$ deve ser pequeno o suficiente para que cada átomo permaneça o mais próximo da sua posição de equilíbrio.

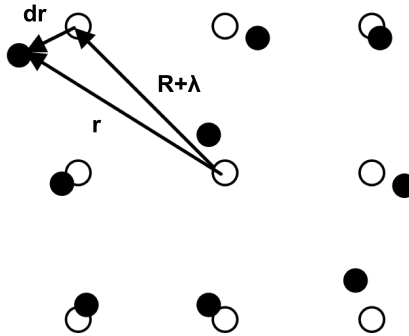


Figura 22: Situação do sistema em equilíbrio, com átomos representados pelos círculos brancos e, numa situação qualquer fora do equilíbrio, com átomos representados com círculos pretos.

O objetivo é calcular a energia potencial do sistema após a aplicação de pequenos deslocamentos. Para realizar isso de maneira simplificada, é preciso utilizar o seguinte artifício: Considerar \mathbf{r} , \mathbf{r}^0 e $d\mathbf{r}$ como sendo vetores de $3N$ coordenadas, como é mostrado abaixo:

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \vdots \\ r_\xi \\ \vdots \\ r_{3N-1} \\ r_{3N} \end{pmatrix}; \mathbf{r}^{(0)} = \begin{pmatrix} r_1^0 \\ r_2^0 \\ \vdots \\ r_\xi^0 \\ \vdots \\ r_{3N-1}^0 \\ r_{3N}^0 \end{pmatrix}; d\mathbf{r} = \begin{pmatrix} dr_1 \\ dr_2 \\ \vdots \\ dr_\xi \\ \vdots \\ dr_{3N-1} \\ dr_{3N} \end{pmatrix}.$$

Sendo o deslocamento $d\mathbf{r}$ pequeno (no nosso caso, em torno de $0,2 \text{ \AA}$ a $0,02 \text{ \AA}$), podemos expandir a função energia potencial em uma série de Taylor e obter uma boa aproximação do potencial. Sendo assim temos:

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}^0 + d\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}^0) + (d\mathbf{r} \cdot \nabla)U|_0 + \frac{1}{2}(d\mathbf{r} \cdot \nabla)^2 U|_0 + \dots, \quad (2.3)$$

o primeiro termo da expansão é a energia mínima do sistema onde todos os átomos estão

nas suas posições de equilíbrio, $U(\mathbf{r}^0) = U_0$. O segundo termo é:

$$(\mathbf{dr} \cdot \nabla)U |_0 = \left(dr_1 \frac{\partial U}{\partial dr_1} + dr_2 \frac{\partial U}{\partial dr_2} + \dots + dr_{3N} \frac{\partial U}{\partial dr_{3N}} \right) = 0, \quad (2.4)$$

esse termo é nulo porque a função energia potencial é, por definição, constante em torno do estado de equilíbrio do sistema, ou seja, configuração onde todos os átomos estão nas suas posições de equilíbrio, onde $U(\mathbf{r}^0) = U_0$. O terceiro termo é:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(\mathbf{dr} \cdot \nabla)^2 U |_0 &= \frac{1}{2} \left(dr_1 \frac{\partial U}{\partial dr_1} + dr_2 \frac{\partial U}{\partial dr_2} + \dots + dr_{3N} \frac{\partial U}{\partial dr_{3N}} \right) \times \\ &\times \left(dr_1 \frac{\partial U}{\partial dr_1} + dr_2 \frac{\partial U}{\partial dr_2} + \dots + dr_{3N} \frac{\partial U}{\partial dr_{3N}} \right) = \frac{1}{2} U |_0, \end{aligned} \quad (2.5)$$

que de forma resumida por ser escrita em termos dos índices μ e ν , da maneira como vemos abaixo:

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu=1,3N \\ \nu=1,3N}} dr_\mu \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_\mu \partial dr_\nu} \right) \Big|_0 dr_\nu$$

Reorganizando em forma de notação matricial, este termo será escrito da seguinte forma: $\frac{1}{2} \mathbf{u} \cdot \Phi \cdot \mathbf{u}$, onde Φ é a matriz (3N x 3N), expresso abaixo:

$$\Phi = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial dr_1 \partial dr_1} \Big|_0 & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial dr_1 \partial dr_{3N}} \Big|_0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial dr_{3N} \partial dr_1} \Big|_0 & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial dr_{3N} \partial dr_{3N}} \Big|_0 \end{bmatrix}$$

A matriz Φ é chamada de matriz de constantes de força (FCM, do inglês *force constant matrix*) por semelhança ao problema do oscilador hamônico acoplado 1D, que a derivada segunda da energia potencial é a constante de força ou constante de mola. Para o caso 3D é como se cada par de átomos e direções estivesse conectados por uma mola de constante $\Phi_{\xi\nu} = \frac{\partial^2 U}{\partial dr_\xi \partial dr_\nu}$. Tal matriz nada mais é do que a matriz hessiana do problema de funções de várias variáveis. Dessa forma, até segunda ordem na expansão de Taylor, a energia potencial do sistema assume a seguinte forma:

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \mathbf{u} \cdot \Phi \cdot \mathbf{u}. \quad (2.6)$$

Esta forma compacta e elegante para a energia potencial é chamada de aproximação harmônica [28].

Também podemos usar a componente da força que atua sobre determinado átomo, quando um outro é deslocado para se calcular a constante de força $\Phi_{\xi\nu}$. Segundo o modelo definido para o cálculo da energia potencial, as forças sobre os átomos são também expressas por vetores com $3N$ componentes. No nosso caso, fazemos deslocamentos infinitesimais nas direções x,y,z positivas e negativas (Matriz $6N \times 6N$) a fim de minimizar erros numéricos e eventuais assimetrias da energia potencial.

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \vdots \\ F_\xi \\ \vdots \\ F_{3N-1} \\ F_{3N} \\ , \end{bmatrix}$$

onde cada componente F_ξ é dada por $F_\xi = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{dr}_\xi}$. Em notação matricial, teremos:

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{dr}} = -\Phi \cdot \mathbf{dr}. \quad (2.7)$$

A constante de força $\Phi_{\xi\nu}$, pode ser escrita como:

$$\Phi_{\xi\nu} = -\left. \frac{\partial F_\xi}{\partial \mathbf{dr}_\nu} \right|_0 \approx -\frac{\partial F_\xi}{\partial \delta_\nu} \quad (2.8)$$

Um método prático e que é utilizado nos cálculos de dinâmica molecular para obter todos os $\Phi_{\xi\nu}$ da matriz de constantes de força de um sistema é fazer a razão entre o δF_ξ que é a variação de força sentida pelo átomo ξ , devido ao deslocamento infinitesimal δdr_ν do átomo ν . Esse procedimento é realizado para todos os pares de interações do sistema e assim obtemos todos os elementos da matriz de constante de força. Depois, basta diagonalizar a mesma para obter os autovetores e as autofrequências do sistema modelado. Na Figura 23, o diagrama expressa como o deslocamento do átomo ν provoca uma variação de força no átomo ξ .

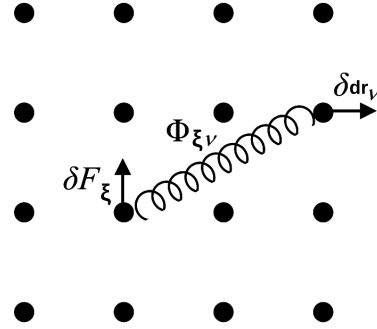


Figura 23: Deslocamento infinitesimal do átomo ν , δdr_ν , que provoca uma variação de força também infinitesimal no átomo ξ , de magnitude δF_ξ . O negativo da razão dessas duas grandezas nos dá aproximadamente o valor do elemento $\Phi_{\xi\nu}$ da matriz de constantes de força referente a esses dois átomos [28].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo discutiremos os resultados das simulações com CNTs de duas e três camadas isolados, sob ação de um meio transmissor de pressão (Ar), assim como também de alguns DWNTs e TWNTs selecionados em *bundles*. Todos os sistemas estudados foram do tipo *zigzag* (exceto uma pequena parte inicial que trata do estudo da estabilidade). De modo geral, esperamos que as propriedades mecânicas e os modos RBM sejam independentes da quiralidade e mais dependentes do diâmetro. O comportamento estrutural e vibracional desses sistemas são analisados e discutidos quando estes são submetidos a variações de pressão consideráveis, por meio do aumento da densidade do PTM (reduzindo-se as dimensões da caixa e mantendo fixo o número de átomos de argônio, um total de 1792 átomos) nos CNTs isolados e redução do volume da célula unitária para os sistemas em *bundles*.

3.1 Estudo da Estabilidade dos DWNTs e TWNTs em Função do Acoplamento

Analisando a Figura 24, é possível determinar, dentro do total de DWNTs *armchair* gerados, um conjunto de 11 estruturas com menor valor de energia de formação e assim de maior estabilidade estrutural. Cada grupo (A_1, A_2, \dots, A_{11} para CNTs *armchair*) do total de sistemas possui seu correspondente com menor valor de energia de formação. As curvas no gráfico apresentam similaridade ao potencial de Lennard-Jonnes, isso advém do fato da energia de formação ser uma contribuição das interações (entre átomos de C) de longo alcance e que são modeladas por esse potencial. Estas interações surgem do acoplamento de tubos com diferentes raios para a formação de DWNTs (ou MWNTs com um número qualquer de camadas). Nos CNTs multicamadas *armchair* essa distância é de 3,31 Å.

Observando o gráfico, é possível verificar que a energia de formação (curvas com forma similar ao potencial LJ) tende a aumentar seu valor a partir do mínimo, convergindo em todas as situações para o valor zero. Isso ocorre porque aumentam as distâncias entre camadas dos tubos componentes nos DWNTs, com isso ocorre uma diminuição da interação de longo alcance modelada pelo potencial LJ, de tal maneira que essa contribuição na soma de energias tende a zero. Nesse caso, teríamos uma quase igualdade entre as energias dos tubos isolados e dos tubos acoplados (que formam os DWNTs). A equação 3.1 foi utilizada para calcular a energia de formação nos DWNTs. Para as situações com grande distância entre camadas, temos uma quase igualdade entre E_{DWNT}

e $[E_{SWNT(interno)}^{isolado} + E_{SWNT(externo)}^{isolado}]$, com o termo E_F praticamente igual a zero na soma das energias dos sistemas.

$L=19,7 \text{ \AA}$ é o comprimento dos tubos tipo *armchair* utilizados nas simulações, contendo um total de 8 (oito) células unitárias cada. Observa-se que os DWNTs com menor valor de energia de formação são aqueles em que os tubos externos têm os seguintes valores para os índices n e m : tubos externos $(n+m, n+m)$, com $m=5$; os índices (n, m) representados entre parentêses na legenda do gráfico são referentes aos tubos internos dos DWNTs.

$$E_F = E_{DWNT} - [E_{SWNT(interno)}^{isolado} + E_{SWNT(externo)}^{isolado}] \quad (3.1)$$

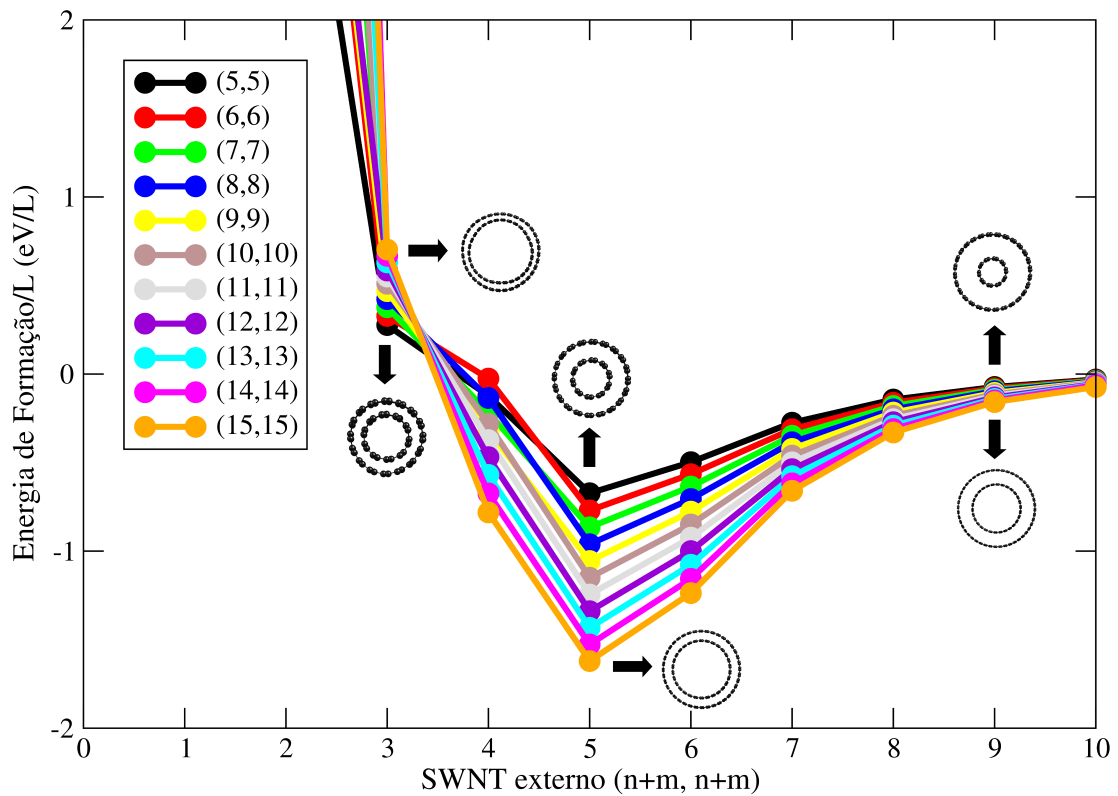


Figura 24: Energia de Formação/L em função do tubo externo para DWNTs tipo *armchair*.

Na Figura 25, é possível determinar, dentro do total de sistemas do tipo *zigzag* gerados, um conjunto de 11 estruturas com menor valor de energia de formação e assim de maior estabilidade estrutural. Cada grupo (Z_1, Z_2, \dots, Z_{11} para CNTs *zigzag*) do total de sistemas possui seu correspondente com menor valor de energia de formação. As curvas no gráfico da energia de formação têm forma similar ao potencial LJ pelos mesmos motivos citados anteriormente para os CNTs *armchair*.

$L=21,3 \text{ \AA}$ é o comprimento dos tubos tipo *zigzag* utilizados nas simulações, contendo um total de 5 (cinco) células unitárias cada. Observa-se que os DWNTs com menor valor de energia de formação são aqueles em que os tubos externos têm os seguintes valores para os índices n e m : tubos externos $(n+m, 0)$, com $m=9$; os índices (n, m) entre parentêses na legenda do gráfico são referentes aos tubos internos dos DWNTs.

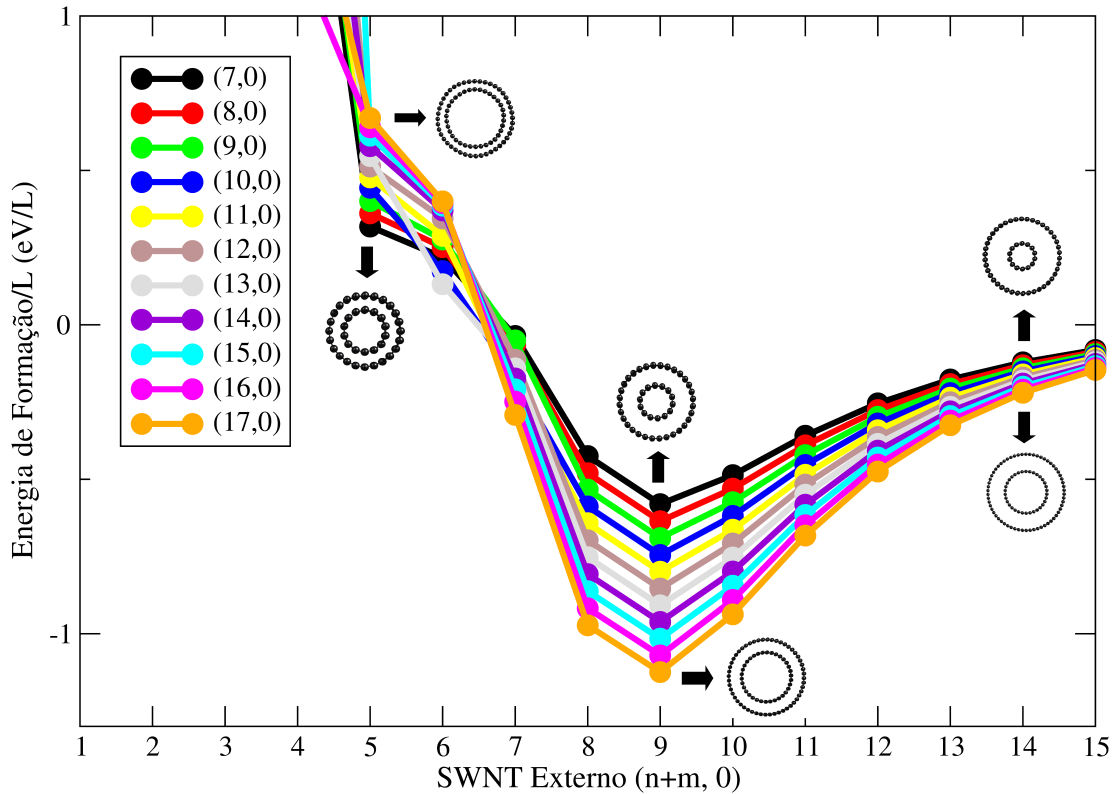


Figura 25: Energia de Formação/L em função do tubo externo para os DWNTs tipo *zigzag*.

Para gerar os TWNTs com menor valor de energia de formação, podemos generalizar a regra obtida para DWNTs, como discutido nos parágrafos anteriores. O procedimento consiste em acoplar um tubo a um DWNT de maneira que o raio do tubo seja menor (ou maior que o raio do tubo externo do DWNT) que o raio do tubo interno do DWNT, sendo que a distância entre camadas do tubo interno e do tubo intermediário e o externo deve ser aproximadamente igual à distância entre os planos de grafeno no grafite, que é de $3,34 \text{ \AA}$. Nos CNTs multicamadas *zigzag* essa distância é de $3,55 \text{ \AA}$.

3.2 DWNTs: Efeito do Meio Compressor (Ar) versus Efeito do Agrupamento em Bundles

Na Figura 26, são expressos os resultados da variação de frequência ($\Delta\omega = \omega - \omega_0$) versus densidade do PTM para três DWNTs com tubo externo fixo (26,0) e tubos

internos diferentes (16,0), (17,0) e (18,0). Neste gráfico ω é a frequência do modo RBM em função da densidade para cada tamanho de caixa simulado e ω_0 é a frequência para o mesmo modo obtida para o sistema na ausência do meio compressor (no vácuo). O objetivo é compreender como um tubo interno de diâmetro variável (cada vez maior) afeta, em termos vibracionais, o tubo externo fixo e também como esses tubos internos se comportam.

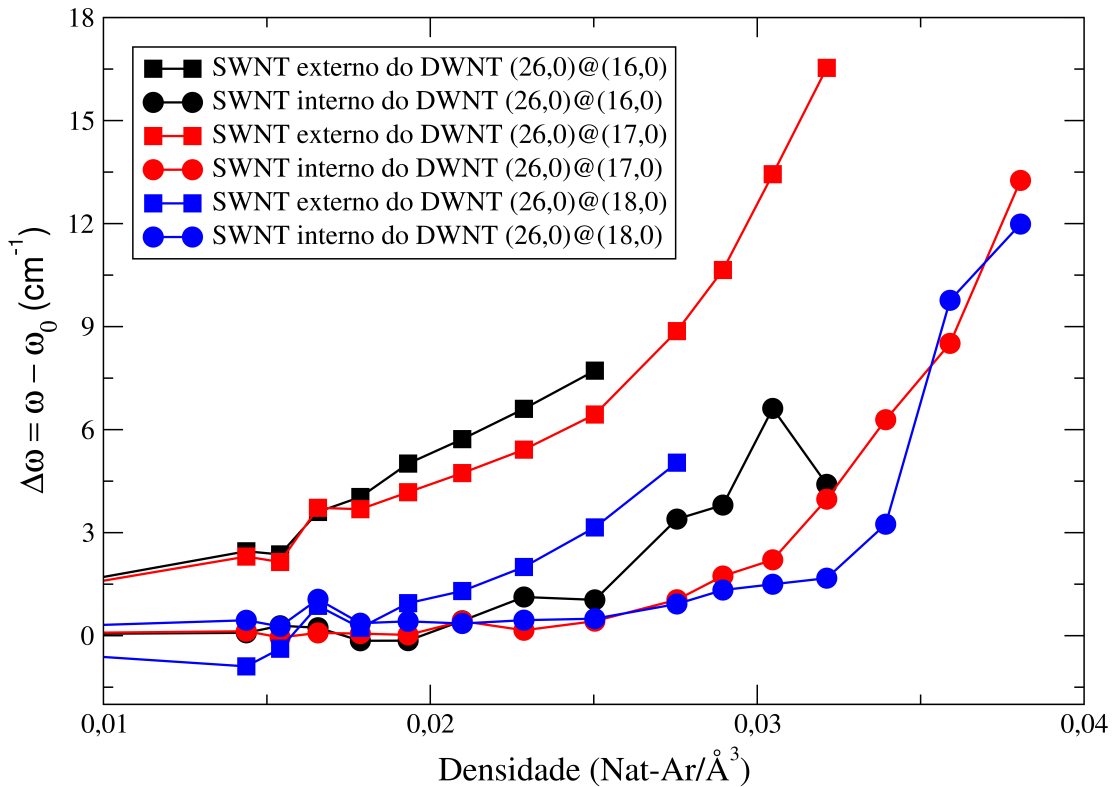


Figura 26: Gráfico variação da frequência versus densidade para os DWNTs (26,0)@(16,0) em preto, (26,0)@(17,0) em vermelho e (26,0)@(18,0) em azul.

Observamos que o tubo externo mesmo possuindo o mesmo diâmetro e mesma quiralidade apresenta comportamento diferente nas três situações. No DWNT (26,0)@(16,0) a ação do PTM é bem mais acentuada (maior resposta) para o tubo externo (curva passa acima das outras duas que representam os outros tubos externos) e o tubo interno tem comportamento inicial igual aos demais, mas depois a partir de uma densidade $\sim 0,025/\text{AA}^3$, muda significativamente, e sua curva se separa das outras duas que representam os outros tubos internos. No DWNT (26,0)@(17,0) a ação do PTM sobre o tubo externo é menos acentuada (menor resposta) que no caso anterior (curva passa abaixo da que representa o tubo externo do DWNT (26,0)@(16,0)); o tubo interno apresenta comportamento inicial igual aos demais e depois muda um pouco, curva passa acima da que representa o tubo interno do DWNT (26,0)@(18,0), mas não significativamente para se definir como

diferente. No DWNT (26,0)@(18,0) a ação do PTM sobre o tubo externo é bem menos acentuada que nos dois casos anteriores (curva passa abaixo das outras duas que representam os outros tubos externos). Isso ocorre devido ao forte acoplamento entre tubo interno e externo que formam essa estrutura, o que aparentemente deixa o sistema mais rígido devido a pequena distância entre camadas. O tubo interno (18,0) tem comportamento semelhante ao tubo interno do DWNT (26,0)@(17,0).

Fica evidente aqui nesse estudo inicial o efeito de blindagem (externo/interno) encontrado na literatura [13, 23]. Os nossos resultados sugerem que tubos externos de mesmo diâmetro podem apresentar diferentes comportamentos vibracionais devido ao acoplamento com tubos internos de diâmetros diferentes, como foi possível ver nos três casos estudados.

Os picos de maior amplitude e localizados na região de baixa frequência (100-130 cm^{-1}) representam os modos RBM dos tubos externos dos DWNTs, enquanto os de menor amplitude e localizados na região de maior valor de frequência (160-180 cm^{-1}) representam os modos dos tubos internos. No gráfico as curvas em vermelho, preto e azul representam os DWNTs (26,0)@(16,0), (26,0)@(17,0) e (26,0)@(18,0), respectivamente. A forma da seção transversal das estruturas para cada valor de pressão pode ser acompanhada ao lado. Para os três casos a seção transversal do tubo externo começa circular e termina com forma poligonal.

A curva em vermelho com seus dois picos mostra a densidade de estados radial para o DWNT (26,0)@(16,0), onde o pico associado ao tubo externo sofre um deslocamento acentuado para à direita quando a pressão aumenta. O pico para o tubo interno também se desloca à direita, mas de maneira bem menos acentuada, isso em decorrência do efeito de blindagem externo/interno. A curva em azul representa a densidade de estados radial para o DWNT (26,0)@(18,0), é possível notar que o pico de maior amplitude também sofre deslocamento para à direita, mas esse é bem menor que o verificado para o tubo externo do DWNT (26,0)@(16,0). O pico de menor amplitude dessa estrutura sofre um leve deslocamento negativo, ou seja, se desloca à esquerda, no sentido da região de baixa frequência. Este resultado sugere um comportamento anômalo para variação de modos RBM sob o efeito de pressão. Recentemente, Aguiar *et al.* observaram experimentalmente tubos internos com coeficientes de pressão negativo. Nossos resultados podem dar suporte teórico para este tipo de comportamento. Em preto temos a densidade de estados radial para o DWNT (26,0)@(17,0), o pico de maior amplitude sofre deslocamento para à direita inicialmente, mas depois volta e permanece no mesmo valor de frequência inicial. O pico de menor amplitude sofre deslocamento para à direita, só que bem menor quando comparado ao sofrido pelo tubo interno do DWNT (26,0)@(16,0). Na Figura 27 (e em

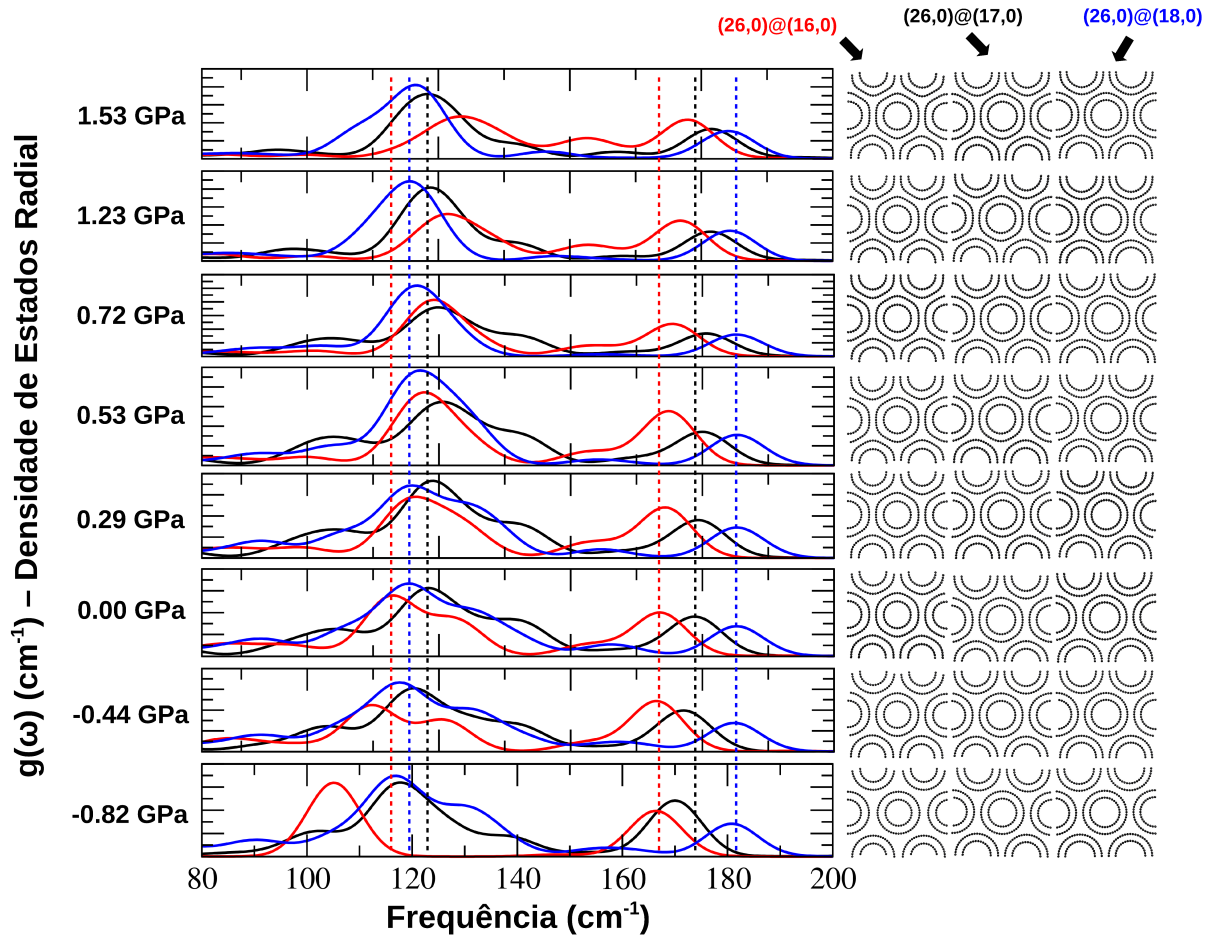


Figura 27: Densidade de estados projetada na direção radial *versus* frequência para 8 (oito) valores de pressão.

todos os sistemas em *bundles* analisados aqui) são mostradas situações de pressão negativa (-0,82 e -0,42 GPa), por uma questão de completeza, que advém do regime atrativo do potencial de Lennard-Jones.

Pode ser observada uma modificação na dependência da frequência do modo RBM dos tubos internos que compõem os DWNTs, quando essas mesmas estruturas são arranjadas em feixes, como observado na região de frequência 160-180 cm^{-1} na Figura 27. Na literatura consta que a frequência do modo RBM tem forte dependência com o inverso do diâmetro do tubo, ou seja, $\omega_{RBM} \sim 1/d_t$. Mas o acoplamento de tubos para formar os DWNTs e arranjados em feixes, com tubo externo fixo e interno variável (diâmetro cada vez maior e reduzindo a distância entre camadas), provoca uma inversão nessa dependência. Assim, temos tubos internos menores com valores de frequência menores e tubos internos maiores com frequências maiores. Observamos que $\omega_{RBM}(16,0) < (17,0) < (18,0)$.

A resistência à variação de frequência com o aumento da pressão verificada

para os tubos externos nas situações em que a distância entre camadas é pequena, pode ser explicada em termos do suporte mecânico que os tubos internos proporcionam aos externos. Pode-se observar que o suporte mecânico é tão mais efetivo quanto menor for a separação entre camadas. Estranhamente o tubo externo do DWNT (26,0)@(17,0) sofre deslocamento positivo (à direita, para valores de frequência maiores) e depois volta para seu valor de frequência inicial.

3.3 Efeito da Inclusão de um Tubo Mais Interno: DWNTs versus TWNTs

As Figuras 28a, 28b e 28c mostram a evolução da seção transversal para o DWNT (26,0)@(17,0) e para os TWNTs (26,0)@(17,0)@(8,0), (26,0)@(17,0)@(9,0) e (26,0)@(17,0)@(10,0). O comportamento vibracional (cálculo dos modos RBM) foi estudado para um total de 16 situações (uma com os MWNTs no vácuo e 15 sob ação do PTM em diferentes níveis de compressão). Nessas figuras são mostradas apenas 8 formas de cada par de CNTs em estudo. Cada situação dos CNTs multicamadas (exceto a dos sistemas isolados, ou seja, no vácuo) envolve uma redução nas dimensões L_X e L_Y da caixa de simulação (de $\Delta L_X = \Delta L_Y = 2,5$ Å nos 9 primeiros e de 1,5 Å nos 6 últimos) e mantendo o comprimento do tubo em Z fixo, seguida de uma completa minimização da energia do sistema. As figuras da seção transversal correspondem aos seguintes valores de caixa para as direções X e Y, da direita para a esquerda: (80, 00; 60, 00; 58, 75; 57, 50; 56, 25; 55, 00; 53, 75 e 52, 25) Å (para essa figura e todas as demais que trabalharam com CNTs sob ação de PTM). É possível observar que todos os MWNTs começam com forma circular e, em geral, chegam ao último caso estudado com forma ovalizada.

Através das Figuras 29a, 29b e 29c é possível acompanhar a evolução da seção transversal dos DWNTs e TWNTs através da diferença entre R_{max} (raio maior) e R_{min} (raio menor) para cada tubo que compõem os MWNTs em estudo. Este parâmetro mede a ovalização da estrutura de uma maneira quantitativa. De maneira geral, os tubos externos sofrem muito mais com a presença do PTM, apresentando assim variações bem maiores entre R_{max} e R_{min} , ao contrário dos tubos mais internos, que apresentam valores menores para essa variação.

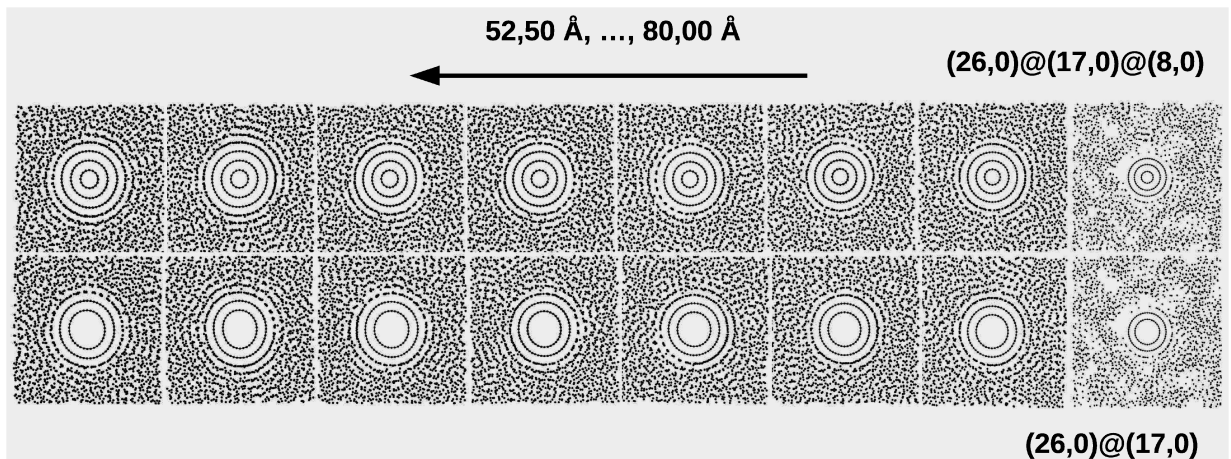
Esse tipo de observação é possível porque essas estruturas têm sua seção transversal deformada com forma oval quando estão sob o efeito de um PTM. Os sistemas das Figuras 29a e 29b, apresentam comportamento semelhante e podemos verificar que até a caixa com $L_X = L_Y = 60$ Å o DWNT e o TWNT têm seções transversais bem parecidas. Depois desse valor de caixa, a ovalização do DWNT aumenta progressivamente, quando comparada com o TWNT. Quando o tubo (10,0) é inserido no DWNT para gerar o TWNT (26,0)@(17,0)@(10,0) há uma mudança significativa no comportamento dessa diferença de

raio desde o primeiro valor de caixa $L_X=L_Y=80 \text{ \AA}$, como podemos ver na Figura 29c. A diferença ΔR para o TWNT é bem maior que a verificada no DWNT, o DWNT tende a superar o TWNT apenas nos últimos valores de caixa. Isso nos diz que esse TWNT, nesse caso, sente mais efetivamente a introdução do tubo mais interno que os TWNTs com tubos (8,0) e (9,0).

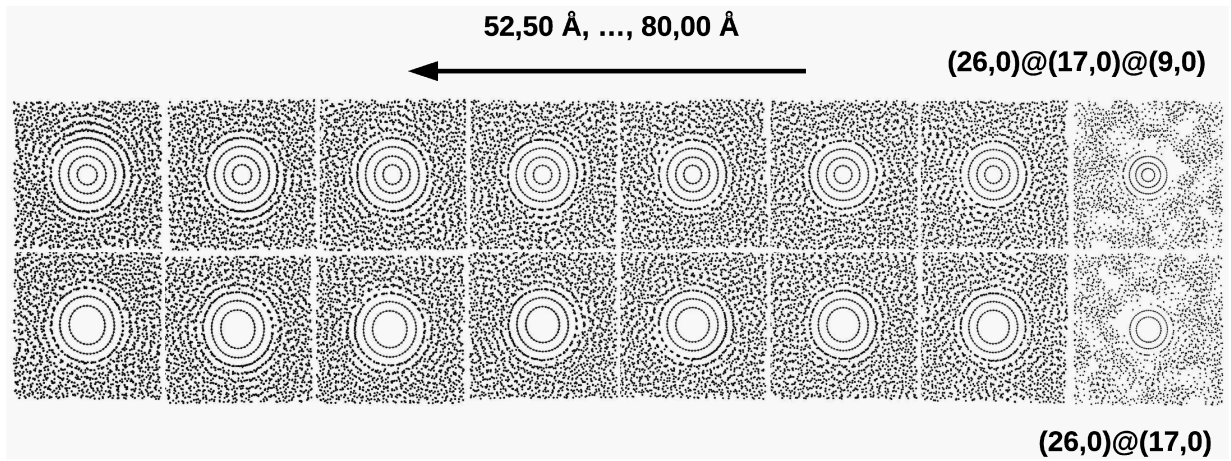
O acomplamento de um terceiro tubo ao tubo interno de um DWNT, faz com que ocorra um deslocamento nos valores de frequência (*upshift*) em ambos os tubos externo e interno (que passa a ser intermediário no TWNT) do DWNT, como pode ser visto nas Figuras 30a, 30b e 30c. Observando o primeiro ponto em que a densidade é zero, ocorre um pequeno aumento na frequência do SWNT externo, enquanto esse aumento é bem maior no SWNT interno (agora intermediário no TWNT). Esse comportamento se mantém mesmo quando o sistema é submetido a variação de pressão, como podemos ver quando a densidade do PTM utilizado aumenta. O tubo usado para gerar o primeiro TWNT tem índices (8,0) e foi acoplado ao DWNT (26,0)@(17,0), dando origem ao TWNT (26,0)@(17,0)@(8,0). No segundo caso foi o tubo (9,0) e no último o tubo (10,0).

Observando a Figura 30a, é possível verificar que o acomplamento do tubo (8,0) ao DWNT (26,0)@(17,0), aumenta as frequências de ambos os tubos externo e interno (agora intermediário). Quando se acopla um tubo com diâmetro maior, como é o caso do tubo (9,0) ao mesmo DWNT, a frequência em ambos os tubos aumenta ainda mais, como pode ser visto na figura 30b. Se um outro tubo de diâmetro ainda maior for utilizado, como no caso do tubo (10,0), esse deslocamento na frequência em ambos os tubos originais é ainda maior, como pode ser visto na figura 30c. A partir do TWNT (26,0)@(17,0)@(10,0), a estrutura gerada tem seu tubo interno muito deformado.

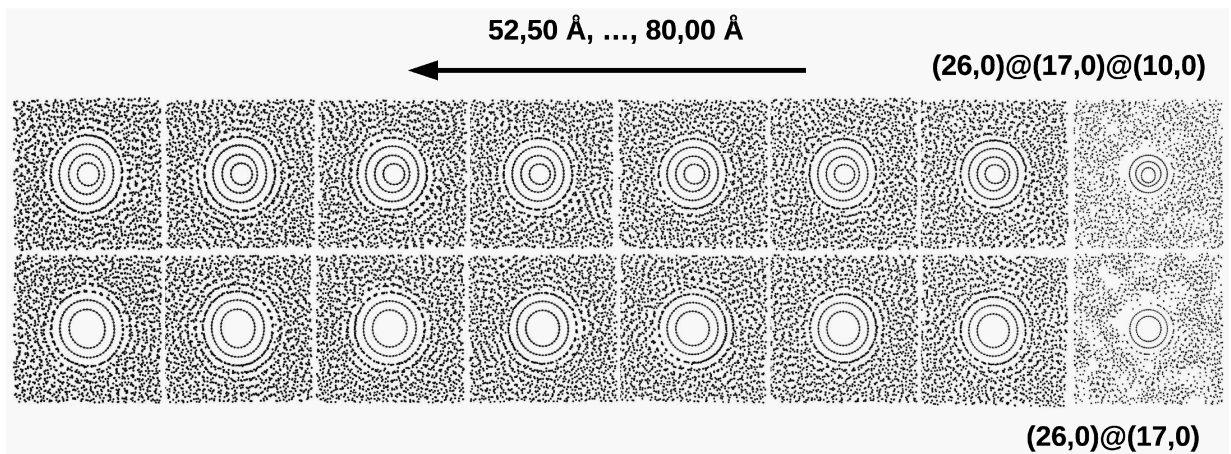
As Figuras 30d, 30e e 30f mostram a variação de frequência em função da densidade, onde podemos ver que o comportamento vibracional dos tubos externo e intermediário dos TWNTs (26,0)@(17,0)@(8,0), (26,0)@(17,0)@(9,0) e do DWNT (26,0)@(17,0) são semelhantes (30d e 30e), ou seja, não é possível notar diferença de comportamento nem entre externo e externo e nem entre interno e intermediário. Já no caso da Figura 30f, tanto o tubo externo como o tubo intermediário do TWNT começam a responder de maneira mais efetiva ao aumento de pressão provocado pelo aumento de densidade do PTM. Então podemos ver que é possível conseguir uma situação em que se observa diferença de comportamento vibracional entre tubos de mesma quiralidade correspondentes de um DWNT e um TWNT, desde que o tubo mais interno a ser acomplado ao DWNT para gerar o TWNT tenha um diâmetro tal que a separação entre camadas (entre tubo interno e intermediário) seja da ordem de $2,64 \text{ \AA}$, bem inferior ao acomplamento ideal.



a)

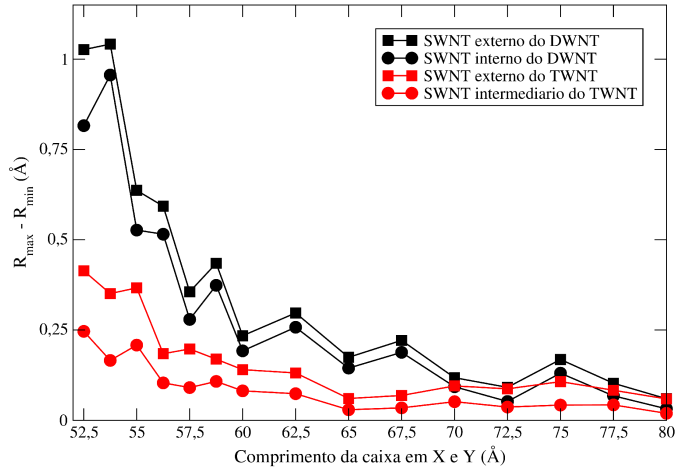


b)

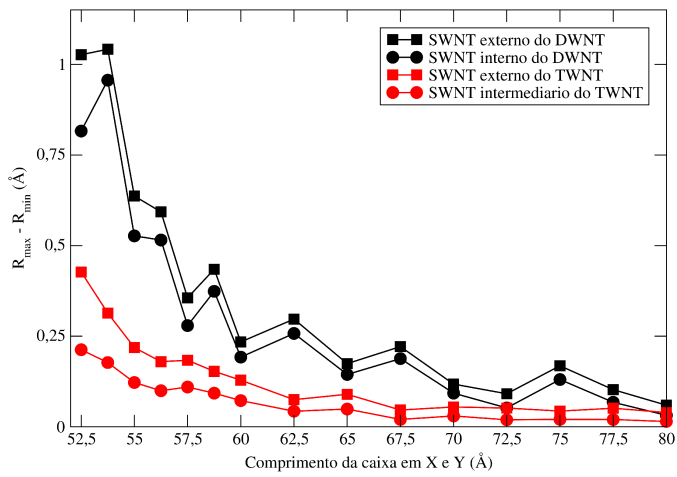


c)

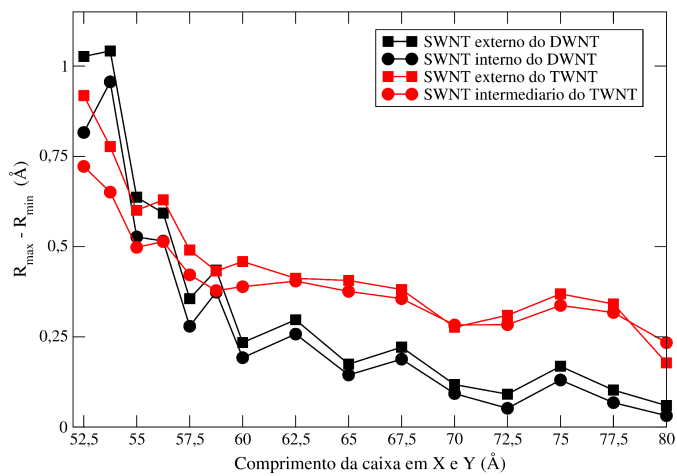
Figura 28: Evolução da seção transversal de um DWNT e de três TWNTs com o aumento da densidade do PTM (Ar) utilizado.



a)



b)



c)

Figura 29: A Gráfico $\Delta R = R_{max} - R_{min}$ versus tamanho da caixa nas direções X e Y para o DWNT (26,0)@(17,0) em preto e para os TWNTs (26,0)@(17,0)@(8,0), (26,0)@(17,0)@(9,0) e (26,0)@(17,0)@(10,0) em vermelho.

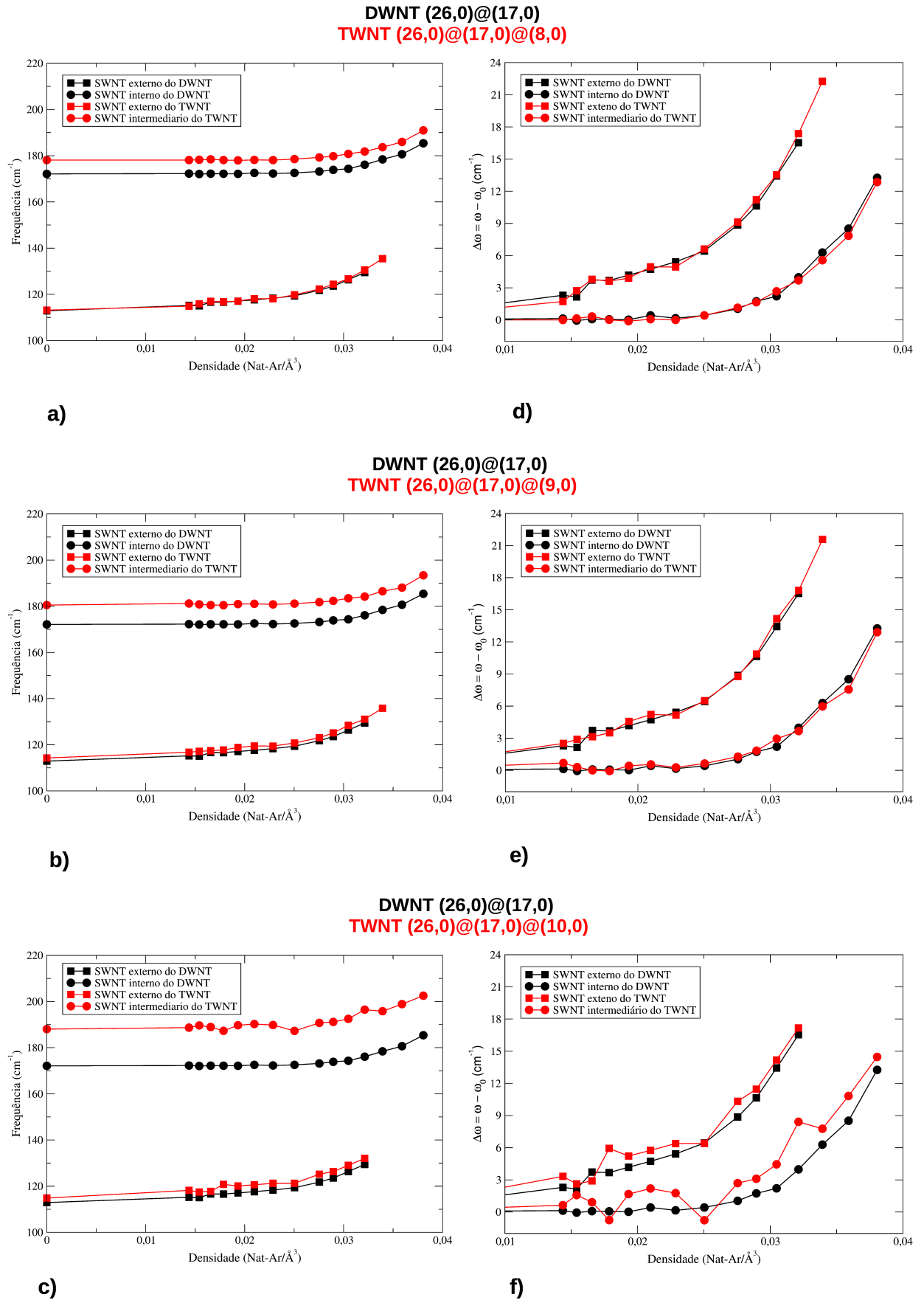


Figura 30: a), b) e c) Frequência versus densidade para o DWNT (26,0)@(17,0) em preto e para os TWNTs (26,0)@(17,0)@(8,0), (26,0)@(17,0)@(9,0) e (26,0)@(17,0)@(10,0) em vermelho. d), e) e f) $\Delta\omega$ versus densidade para o DWNT e os TWNTs já citados.

3.4 Efeito da Modificação do Tubo Intermediário nos TWNTs

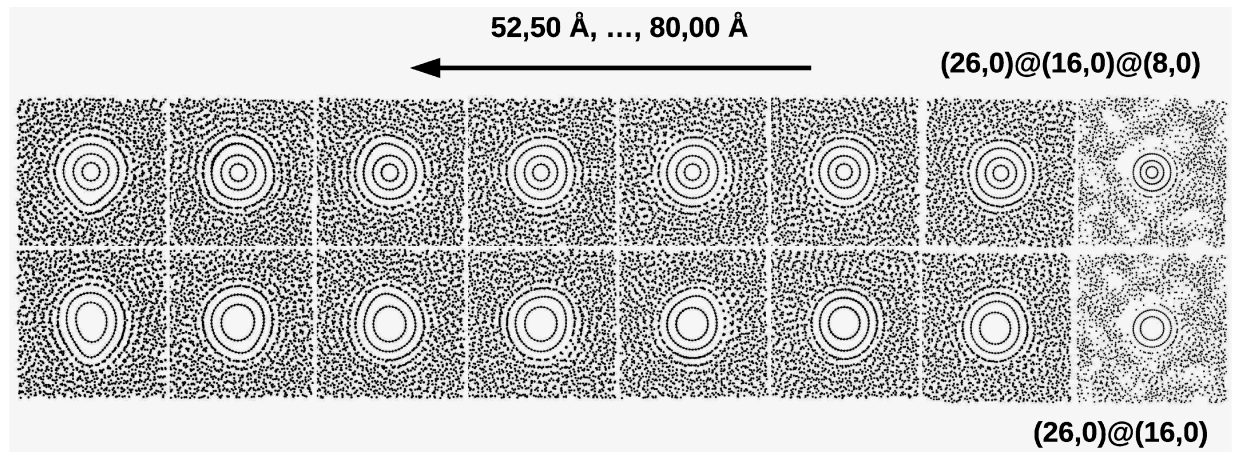
A fim de entender como o acoplamento do tubo intermediário afeta as propriedades dos TWNTs realizamos cálculos com o $(26,0)@(X,0)@(8,0)$ onde $X=16,17,18$. Nas Figuras 31a, 31b e 31c podemos observar a evolução da seção transversal dos três DWNTs e dos três TWNTs correspondentes. Como pode ser visto, temos uma situação com tubos externo e mais interno fixos e um tubo intermediário variável. É possível ver que em todos os casos, os tubos componentes apresentam forma da seção transversal circular e que tendem a ficar ovalizada com o aumento da pressão, através do aumento da densidade do PTM, provocada pela diminuição da caixa de simulação. Por apresentar grande distância entre camadas no DWNT (externo e interno) e no TWNT (externo e intermediário), os MWNTs da Figura 31a apresentam maior deformação de sua seção transversal que os dois últimos casos, isso devido à ausência de suporte mecânico fornecido ao tubo mais externo.

Analisando a curva $\Delta R=R_{max}-R_{min}$, é possível verificar por meio das Figuras 32a, 32b e 32c o quanto um sistema deforma mais que o outro e até quando estes mantêm forma da seção transversal semelhante, à medida que a pressão aumenta em decorrência do aumento da densidade. Por meio da Figura 32a, pode-se observar que o DWNT $(26,0)@(16,0)$ e o TWNT $(26,0)@(16,0)@(8,0)$ apresentam-se muito mais deformados que as outras estruturas das Figuras 32b e 32c, para os mesmo valores de densidade. Esse comportamento de maior rigidez dos outros DWNTs e TWNTs, em comparação com DWNT (de tubo interno $(16,0)$) e TWNT (de tubo intermediário também $(16,0)$), se deve em decorrência de um suporte mecânico mais efetivo dos tubos $(17,0)$ e $(18,0)$ aos seus respectivos DWNTs e TWNTs. Quanto menor a distância entre camadas, maior será a resistência à deformação apresentada pela estrutura, como pode ser visto nas Figuras 32b e 32c, em contrapartida ao que ocorre na Figura 32a.

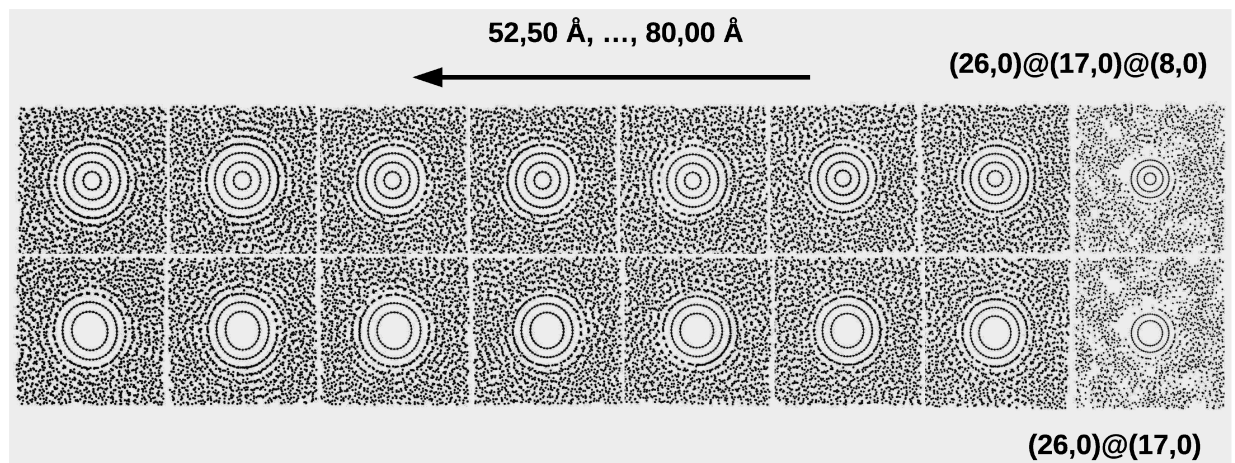
Nas Figuras 33a e 33b, podemos ver na situação isolada que o acoplamento do tubo $(8,0)$ aos DWNTs $(26,0)@(16,0)$ e $(26,0)@(17,0)$, faz as frequências dos SWNTs externo e intermediário aumentarem. No caso do TWNT $(26,0)@(18,0)@(8,0)$ houve um pequeno aumento na frequência do tubo externo, o que era esperado, mas o tubo intermediário teve uma redução, isso apenas em função do acoplamento. Tal resultado é interessante, pois difere do comportamento normal e podemos sugerir que a inclusão de um tubo com distância maior de acoplamento reduz a frequência do modo RBM.

Ambos os tubos externo e intermediário do TWNT $(26,0)@(16,0)@(8,0)$, respondem de maneira menos efetiva à variação de pressão em relação aos seus correspondentes no DWNT $(26,0)@(16,0)$. Isso pode ser observado pelo gráfico da Figura 33d,

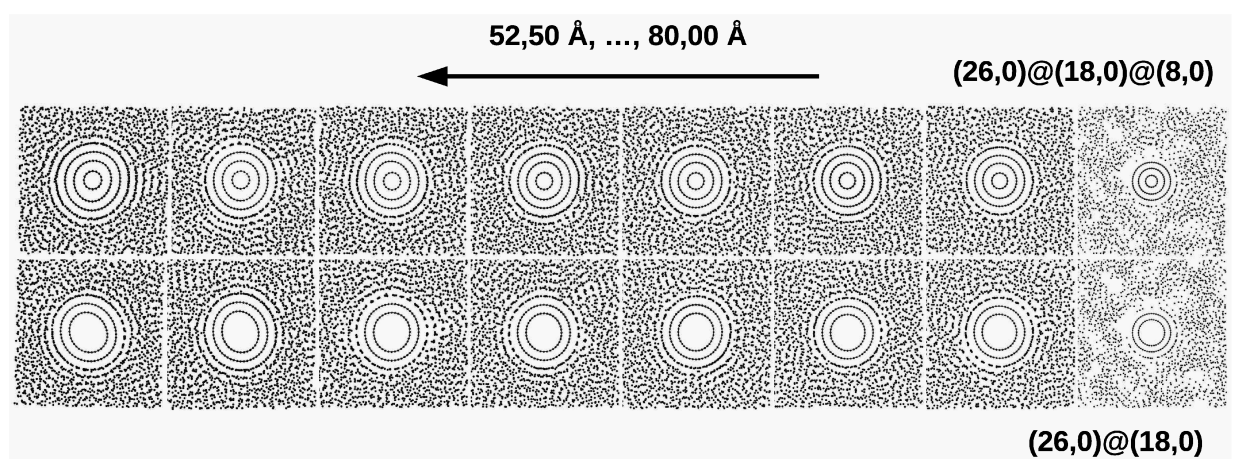
onde as curvas em vermelho com pontos quadrados e arredondados se deslocam menos do que as suas curvas correspondentes em preto. Já os tubos externo e intermediário do TWNT $(26,0)@(17,0)@(8,0)$, tem comportamento idêntico aos tubos externo e interno do DWNT $(26,0)@(17,0)$, como visto anteriormente. Essa estrutura tem distância entre camadas de aproximadamente $3,39 \text{ \AA}$, sendo uma estrutura com menor valor de energia de formação e maior estabilidade estrutural. No TWNT $(26,0)@(18,0)@(8,0)$, o tubo externo responde de maneira mais acentuada que o seu correspondente no DWNT. Entretanto, o intermediário apresenta mesmo comportamento que o interno no DWNT. Aqui, podemos concluir que eventuais diferenças entre as variações de frequência entre os DWNTs e TWNTs podem surgir de variação no acoplamento entre os tubos em relação a situação de maior estabilidade, pois não observamos diferenças significativas entre os DWNTs e TWNTs $(26,0)@(17,0)@(8,0)$ que é a configuração de maior estabilidade.



a)

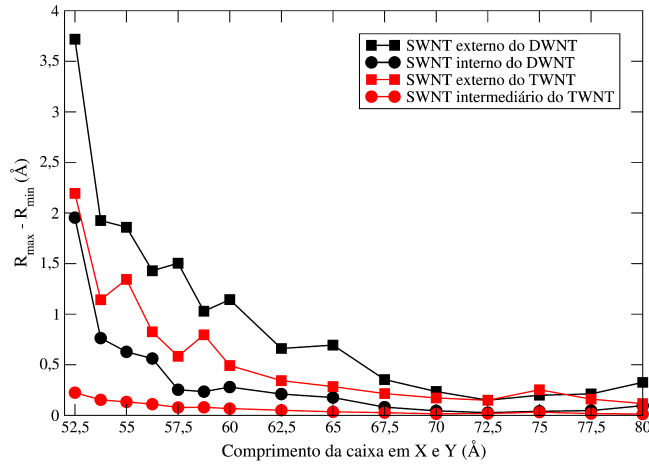


b)



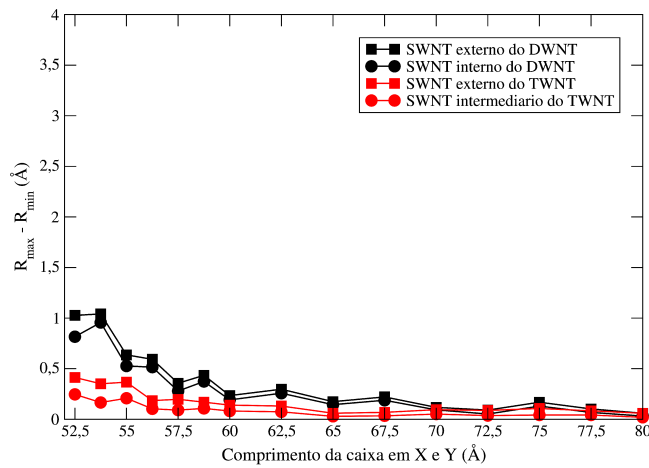
c)

Figura 31: a), b) e c) Evolução da seção transversal de três DWNTs e de três TWNTs com o aumento da densidade do PTM (Ar) utilizado.



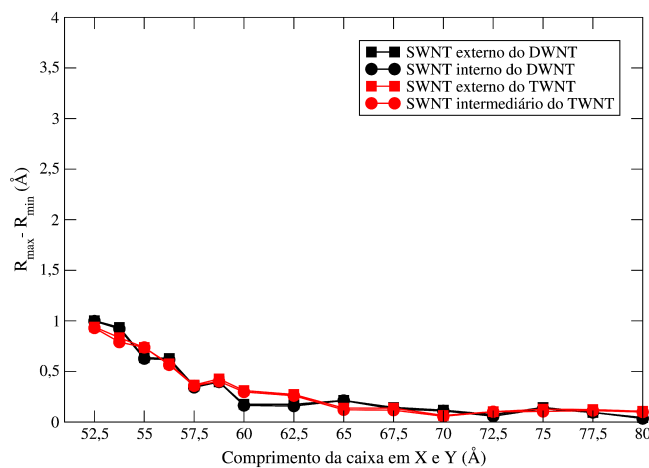
DWNT (26,0)@(16,0)
TWNT (26,0)@(16,0)@(8,0)

a)



DWNT (26,0)@(17,0)
TWNT (26,0)@(17,0)@(8,0)

b)

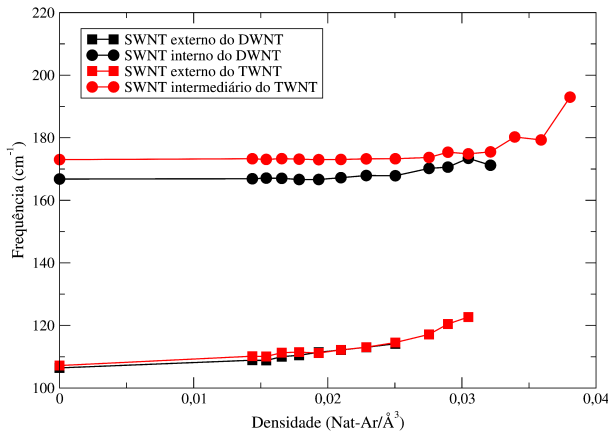


DWNT (26,0)@(18,0)
TWNT (26,0)@(18,0)@(8,0)

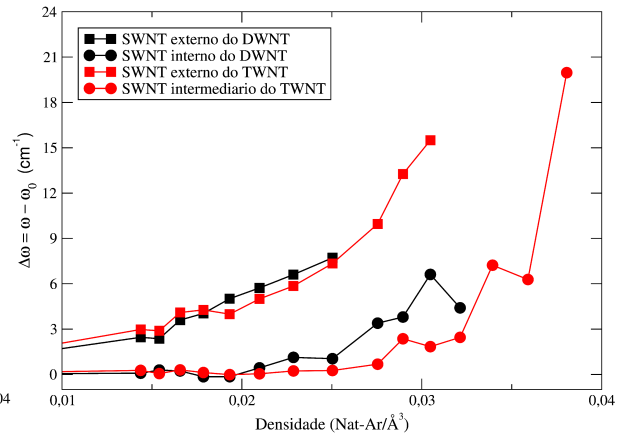
c)

Figura 32: a), b) e c) Gráfico $\Delta R = R_{max} - R_{min}$ versus tamanho da caixa nas direções X e Y para os DWNTs (26,0)@(16,0), (26,0)@(17,0) e (26,0)@(18,0) em preto e para os TWNTs (26,0)@(16,0)@(8,0), (26,0)@(17,0)@(8,0) e (26,0)@(18,0)@(8,0) em vermelho.

DWNT (26,0)@(16,0)
TWNT (26,0)@(16,0)@(8,0)

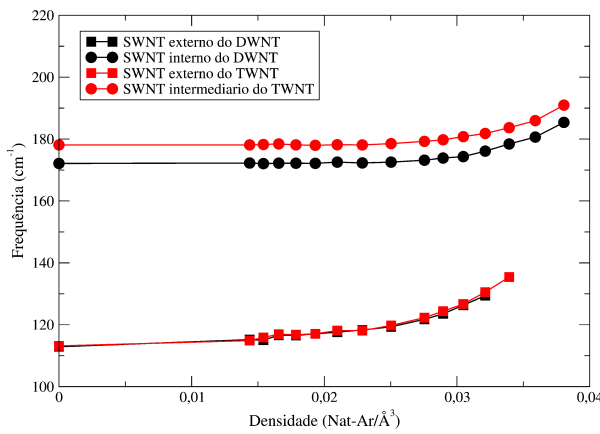


a)

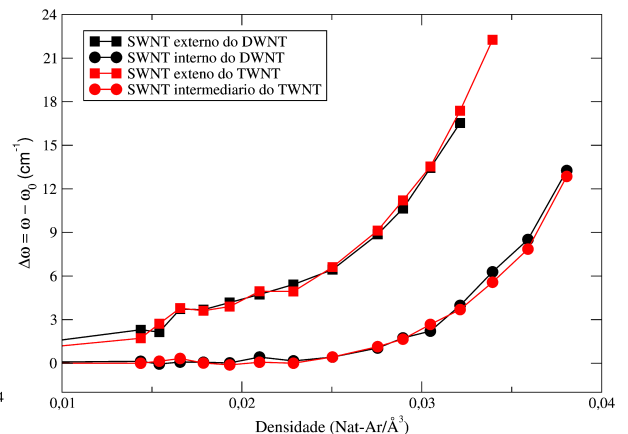


d)

DWNT (26,0)@(17,0)
TWNT (26,0)@(17,0)@(8,0)

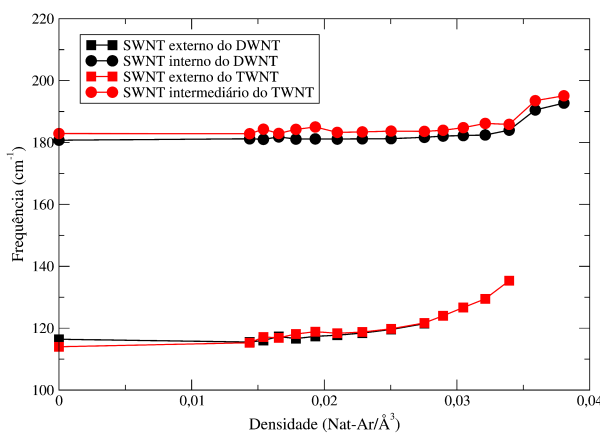


b)

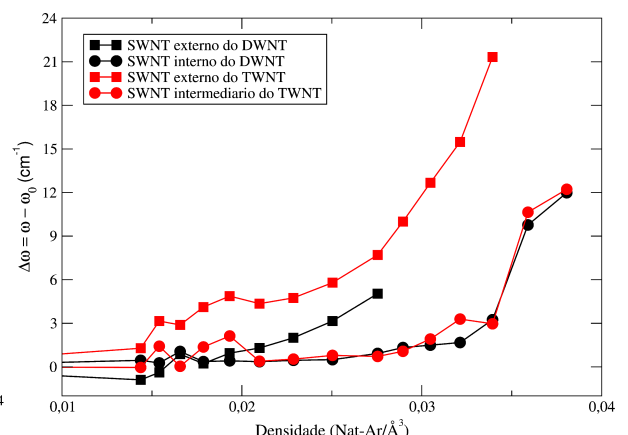


e)

DWNT (26,0)@(18,0)
TWNT (26,0)@(18,0)@(8,0)



c)



f)

Figura 33: a), b) e c) Frequência versus densidade para os DWNTs (26,0)@(16,0), (26,0)@(17,0) e (26,0)@(18,0) em preto e para os TWNTs (26,0)@(16,0)@(8,0), (26,0)@(17,0)@(8,0) e (26,0)@(18,0)@(8,0) em vermelho. d), e) e f) $\Delta\omega$ versus densidade para os DWNTs e os TWNTs já citados.

Agora, estudamos o efeito da modificação do tubo intermediário no TWNTs submetidos a compressão, mas arranjados em bundles.

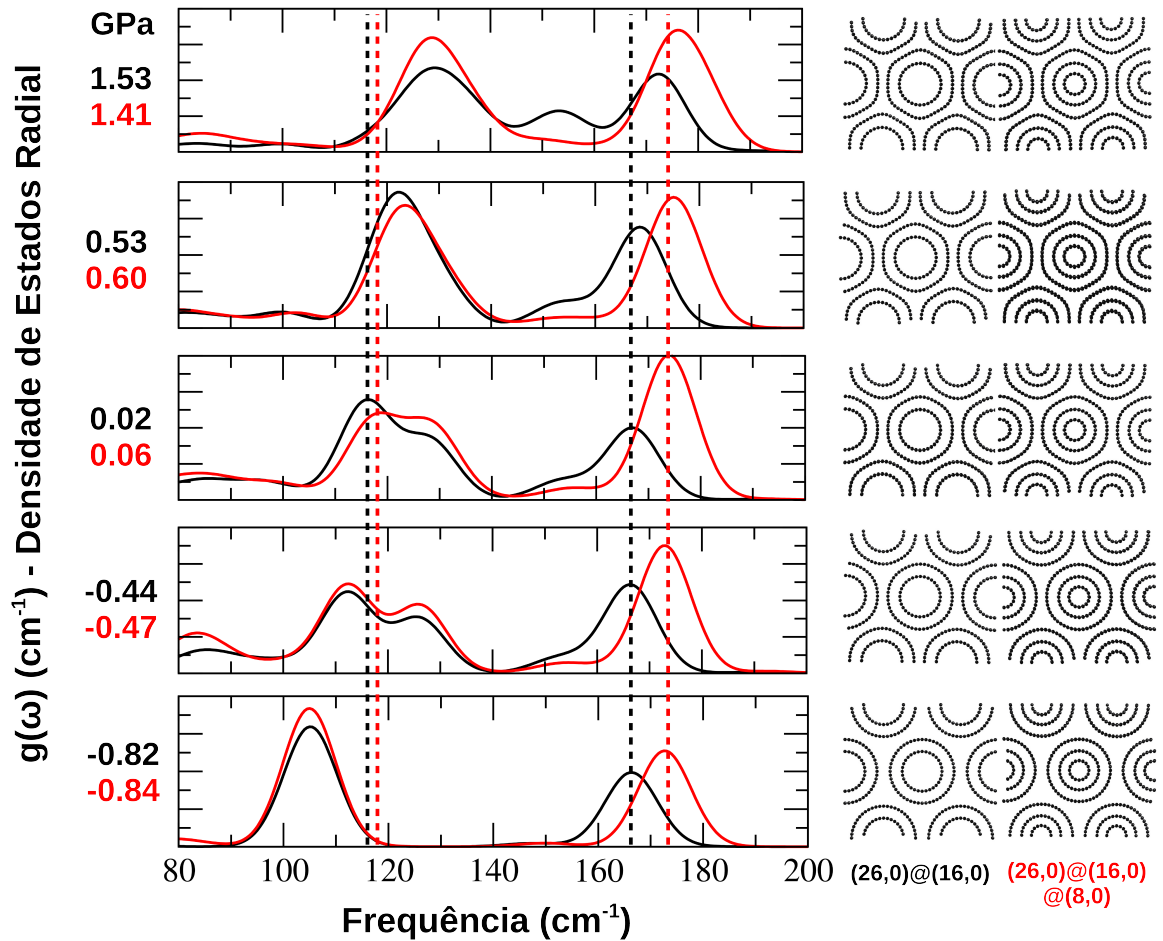


Figura 34: Densidade de estados projetada versus frequência para 5 (cinco) valores de pressão e forma da seção transversal das estruturas para cada valor de pressão. DWNT $(26,0)@(16,0)$ em preto e TWNT $(26,0)@(16,0)@(8,0)$ em vermelho.

Na Figura 34, os picos na região de baixa frequência representam os modos RBM dos tubos externos do DWNT $(26,0)@(16,0)$ e do TWNT $(26,0)@(16,0)@(8,0)$. Já os picos na região de mais alta frequência representam os modos RBM do tubo interno do DWNT e do tubo intermediário do TWNT, já citados. Essa análise do comportamento vibracional de DWNTs e TWNTs em *bundles*, ocorre para situações em que essas estruturas se encontram sob valor de pressão bem próximos, como pode ser visto na Figura 34. Os tubos externos apresentam valores de frequência RBM bem próximos. Entretanto, os tubos internos no DWNT e intermediário no TWNT têm seus valores de frequência RBM diferentes, sendo a do intermediário maior. Esse maior valor de frequência para o tubo externo e tubo intermediário do TWNT é devido à existência do tubo mais interno $(8,0)$ na composição da estrutura. À medida que a pressão aumenta, o pico que representa o

modo RBM para do tubo externo do TWNT tem deslocamento ligeiramente menor no eixo das frequências que o verificado para o tubo externo do DWNT. O pico que representa o tubo intermediário também tem deslocamento menor quando comparado ao sofrido pelo pico que representa o tubo interno do DWNT. Em resumo, os tubos componentes dos DWNTs respondem de maneira levemente mais acentuada ao aumento da pressão, quando comparado aos seus correspondentes nos TWNTs. A estrutura do TWNT é mais rígida e tem comportamento vibracional (deslocamento dos picos RBM) de resposta bem menos acentuado devido ao aumento da pressão, isso simplesmente devido à existência do tubo interno (8,0). Para os dois casos a seção transversal dos CNTs termina com forma poligonal.

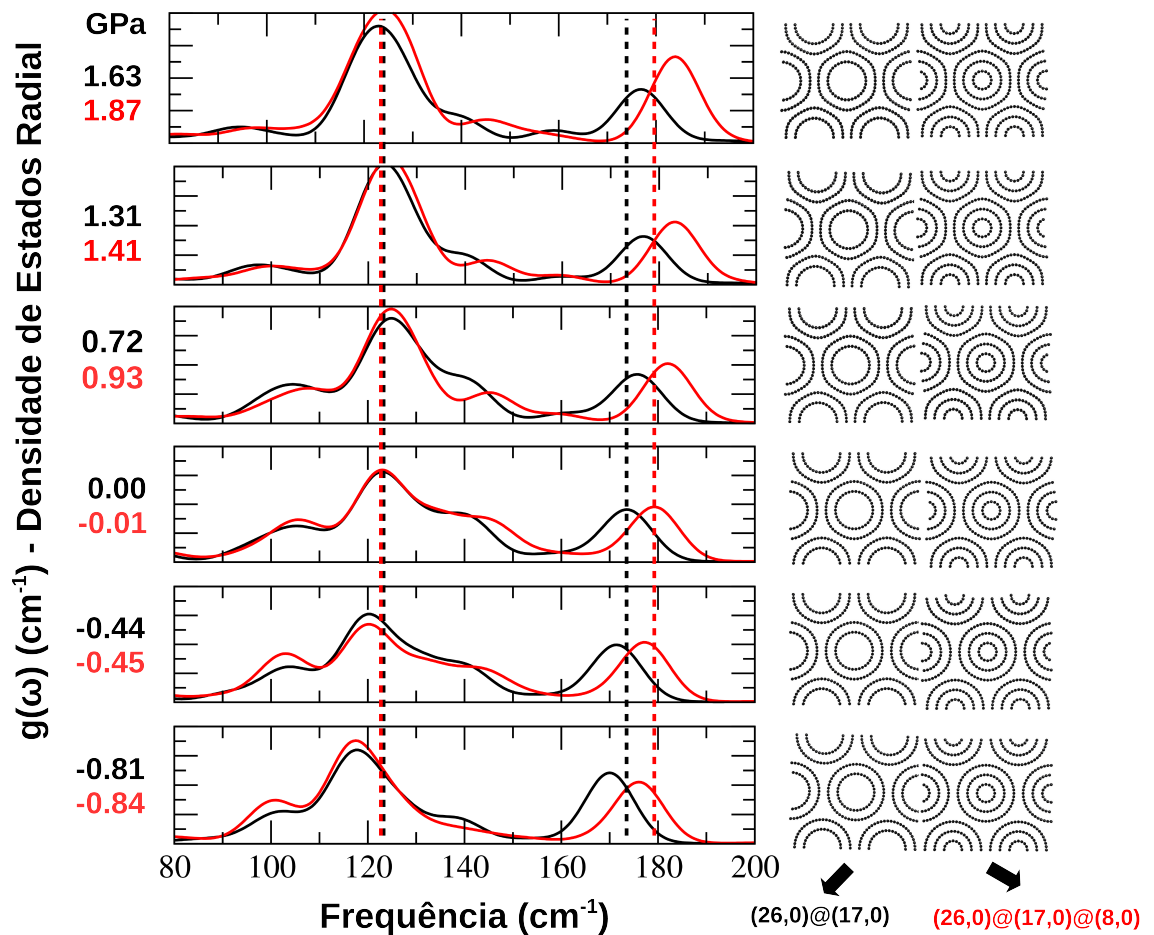


Figura 35: Densidade de estados radial versus frequência para 5 (cinco) valores de pressão e forma da seção transversal das estruturas para cada valor de pressão. DWNT (26,0)@(17,0) em preto e TWNT (26,0)@(17,0)@(8,0) em vermelho. Para melhor visualização, fazemos uso de retas pontilhadas perpendiculares ao eixo da frequência.

Na Figura 35, é mostrado o comportamento vibracional do DWNT (26,0)@(17,0) e de um TWNT ligeiramente diferente do exposto na Figura 34 pela modificação do tubo intermediário, que passa a ser o tubo (17,0), mantendo o mesmo externo (26,0) e interno

(8,0). A curva em preto mostra o resultado para o DWNT e a curva em vermelho para o TWNT. Os picos na região de baixa frequência representam os modos RBM para os tubos externos, enquanto os picos na região de mais alta frequência representam os modos RBM para os tubos interno e intermediário, como explicado no caso anterior. Nesse caso, o comportamento dos tubos externos difere um pouco da situação anterior e ambos apresentam deslocamento de frequência praticamente iguais, como pode ser observado no ponto de pressão igual a zero (0,00 e -0,01 GPa). O tubo intermediário tem seu modo RBM maior que o do tubo interno do DWNT. Ambos os tubos interno e intermediário sofrem deslocamentos à direita (blueshift) com o aumento da pressão dos seus modos RBM. O que se destaca aqui, é o fato do tubo externo do DWNT sofrer deslocamento à direita indo a valores maiores de frequência e depois se deslocar à esquerda, assumindo valores menores de frequência com o aumento da pressão. Tal comportamento pode ser resultado do amolecimento do modo vibracional após a poligonalização. No último ponto de pressão analisado, podemos ver que o centro do modo RBM do externo para o DWNT, está à esquerda da reta pontilhada utilizada para auxiliar a visualização. Para os dois casos a seção transversal dos CNTs termina com forma poligonal.

A Figura 36, apresenta uma situação diferente daquelas mostradas nas Figuras 34 e 35. Nela o DWNT em estudo é o (26,0)@(18,0) e o TWNT tem como intermediário o tubo (18,0). Das duas situações anteriores, essa é a que apresenta estruturas com menor distância entre as camadas mais externas. A curva em preto mostra o comportamento vibracional do DWNT e a curva em vermelho, o comportamento do TWNT. Ambos os tubos externos apresentam valores dos modos RBM levemente diferentes, para o ponto de pressão igual a zero (-0,02 e 0,07 GPa). Os tubos externos apresentam deslocamento para à direita dos seus modos RBM com o aumento da pressão. Os tubos interno e intermediário também apresentam modos RBM diferentes, com o valor do intermediário maior, isso se deve à presença do tubo interno (8,0) no TWNT. Ambos os tubos interno e intermediário apresentam deslocamentos de frequência à direita com o aumento da pressão. Entretanto, devido a rigidez da estrutura externa dos TWNTs, a variação com a pressão é muito pequena comparada às situações de maior distância intertubular conforme pode ser visto nas Figuras 34 e 35. Para as duas estruturas, a seção transversal dos CNTs termina com forma poligonal.

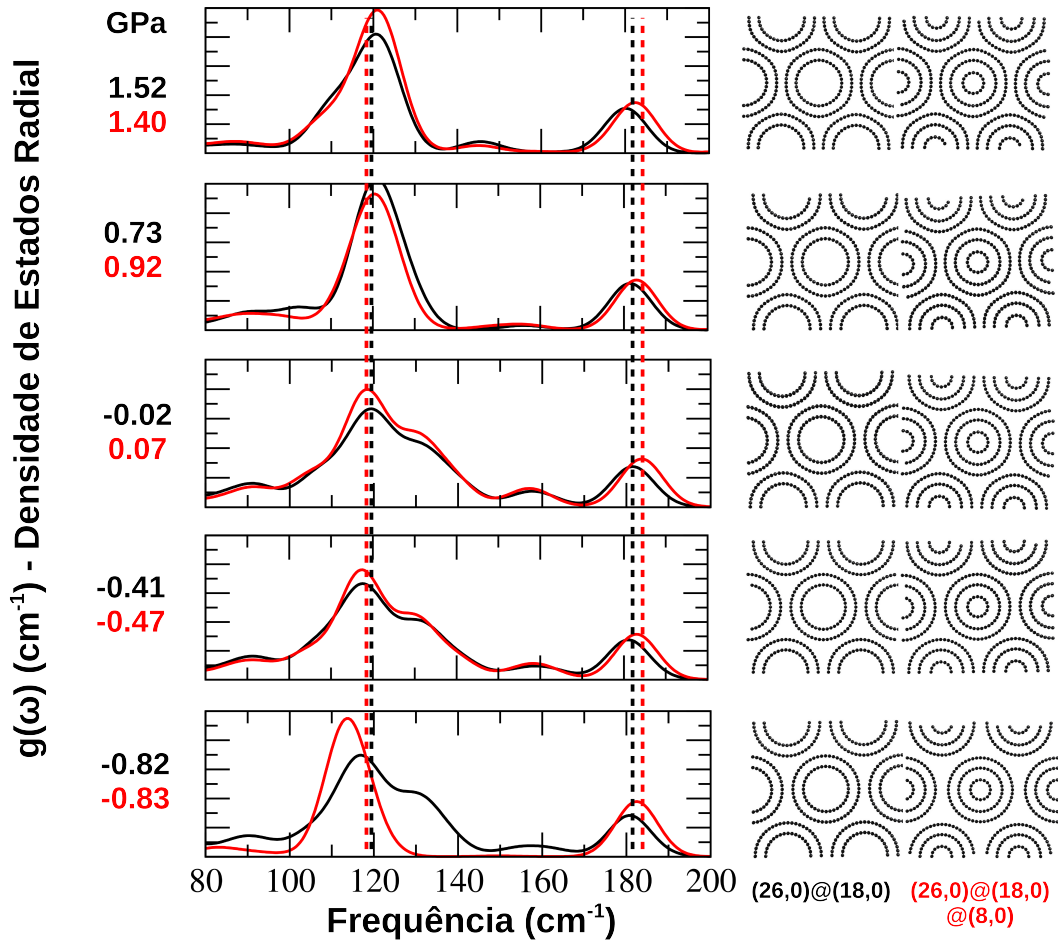
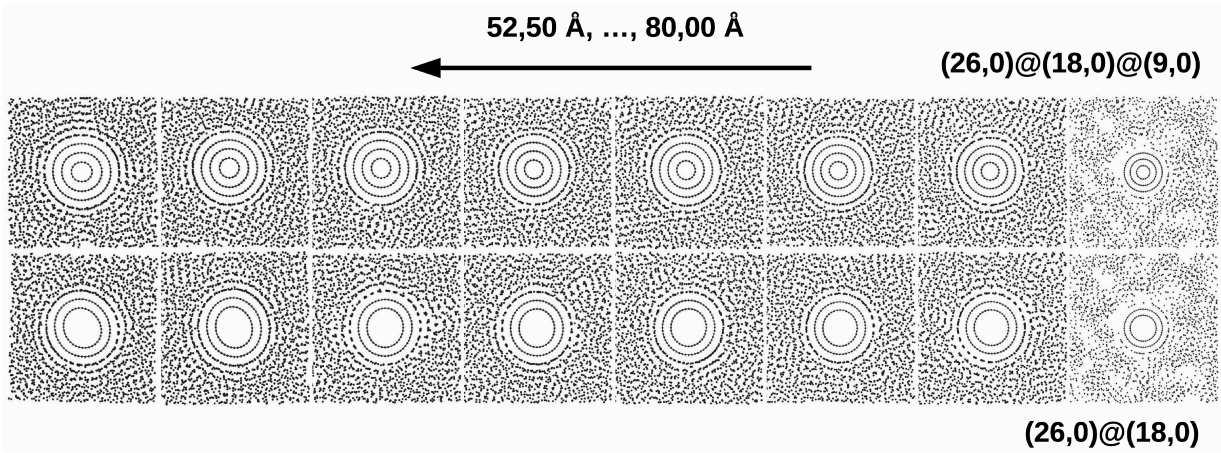


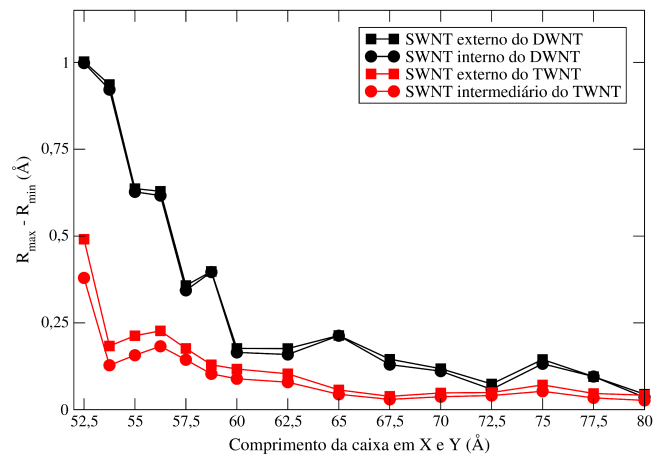
Figura 36: Densidade de estados radial versus frequência para alguns valores de pressão e forma da seção transversal das estruturas para cada valor de pressão. DWNT (26,0)@(18,0) em preto e TWNT (26,0)@(18,0)@(8,0) em vermelho.

Os resultados obtidos foram sintetizados na Figura 37. Estudamos um caso particular onde os tubos externos, interno e intermediário são DWNT (26,0)@(18,0) e do TWNT (26,0)@(18,0)@(9,0). Nessa situação, temos interno (no DWNT) e intermediário (no TWNT) com menor distância entre camadas em relação ao tubo externo, sendo interno e intermediário no TWNT com acoplamento ideal (distância entre camadas com menor valor de energia de formação, 3,39 Å). Como pode ser observado, o aumento da densidade faz a seção transversal dos tubos deformarem bastante passando de circular para forma oval. É possível visualizar que o DWNT deforma bem mais que o TWNT. Na Figura 37b podemos acompanhar o tubo que apresenta maior deformação da seção transversal através da diferença $R_{max}-R_{min}$ que nos comprova o que pode ser estimado na Figura 37a, que de fato o DWNT deforma bem mais que o TWNT. Essa maior rigidez e resistência à deformação pode ser explicada em termos do suporte mecânico fornecido pelo tubo mais interno do TWNT aos tubos intermediário e externo.

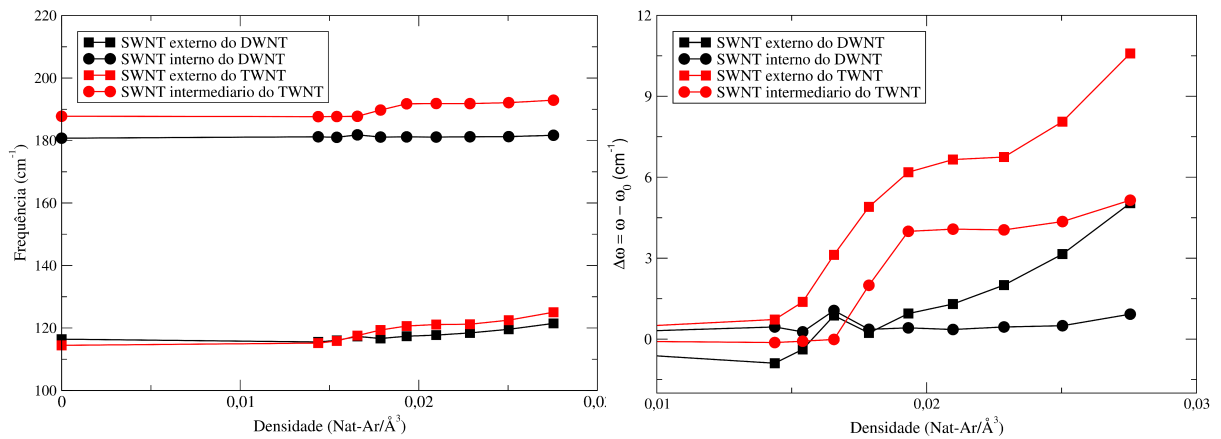
O acoplamento do tubo (9,0) ao DWNT (26,0)@(18,0) para gerar o TWNT (26,0)@(18,0)@(9,0), muda o valor da frequência dos tubos externo e intermediário. Novamente, ocorre aumento na frequência do tubo intermediário, mas curiosamente o tubo externo sofre uma redução no valor da frequência. Isso é puramente um efeito do acoplamento atrativo do tubo (9,0) para gerar o TWNT. Pode-se afirmar isso devido ao fato das estruturas estarem no ponto de densidade igual a zero (veja Figura 37). Nessa mesma figura pode-se observar que no gráfico variação de frequência versus densidade, que ambos os tubos externo e intermediário do TWNT respondem de maneira bem mais significativa ao aumento da pressão. Isso nos diz que os tubos externo e intermediário do TWNT são afetados bem mais que os seus correspondentes no DWNT (externo e interno). Em resumo, os tubos externos blindam os tubos mais internos da ação do PTM, isso faz com que eles tenham sua estrutura muito mais deformada em determinado valor de pressão. Essa deformação provoca um aumento bem maior na frequência para esses tubos, enquanto os tubos mais internos resistem um pouco mais à variação na sua frequência. Nesse caso, podemos ver através da Figura 37c, que os tubos externo e intermediário do TWNT são bem mais sensíveis à variação de densidade do PTM que os seus correspondentes no DWNT.



a)



b)



c)

Figura 37: a) Evolução da seção transversal para o DWNT $(26,0)@(18,0)$ e para o TWNT $(26,0)@(18,0)@(9,0)$. b) $\Delta R = R_{max} - R_{min}$ versus tamanho da caixa em X e Y. c) Frequência versus densidade e $\Delta\omega$ versus densidade.

3.5 Análise Comparativa Entre os TWNTs

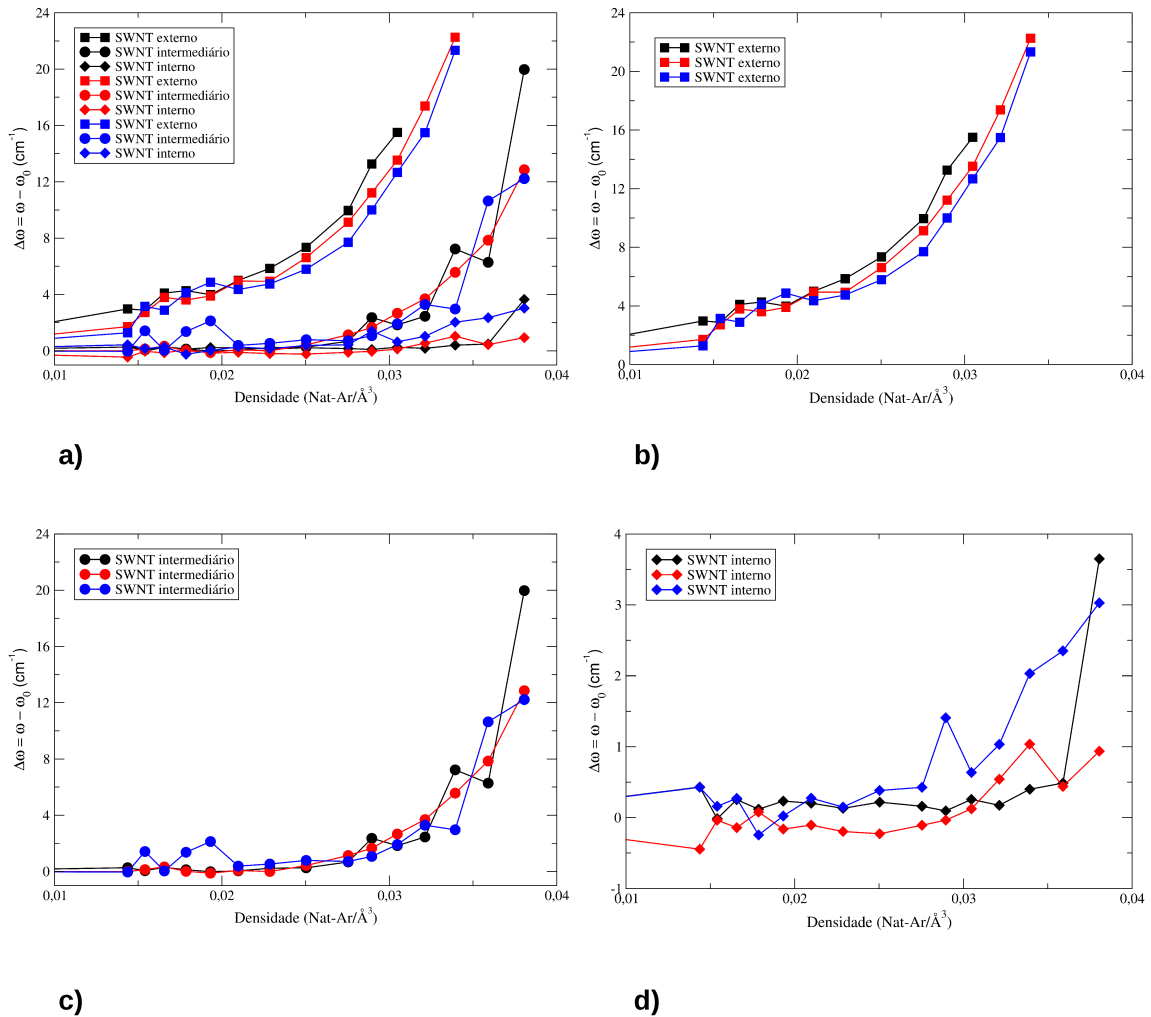


Figura 38: a) Gráfico $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ versus densidade para os TWNTs $(26,0)@(16,0)@(8,0)$ em preto, $(26,0)@(17,0)@(8,0)$ em vermelho e $(26,0)@(18,0)@(8,0)$ em azul. b) $\Delta\omega$ versus densidade para os tubos externos. c) $\Delta\omega$ versus densidade para os tubos intermediários. d) $\Delta\omega$ versus densidade para os tubos internos.

As Figuras 38a, 38b, 38c e 38d mostram os resultados da variação de frequência ($\Delta\omega = \omega - \omega_0$) em função da densidade para três TWNTs com tubos externo e mais interno fixos ($(26,0)$ e $(8,0)$, respectivamente) e tubos intermediários diferentes (diâmetro cada vez maior e menor). O objetivo é compreender como os tubos externo e interno respondem, em termos vibracionais, a um tubo intermediário variável $(16,0)$, $(17,0)$ e $(18,0)$. O comportamento dos tubos externos (Figura 38b) nos primeiros pontos de densidade diferente de zero apresenta algumas oscilações, mas logo o tubo externo do TWNT $(26,0)@(16,0)@(8,0)$ começa a responder de maneira mais acentuada à variação de pressão e acaba variando mais que os outros dois tubos externos. Logo em seguida, temos o comportamento do tubo externo do TWNT $(26,0)@(17,0)@(8,0)$ em vermelho, a resposta

desse tubo é tal que o blueshift é menor que o associado ao tubo externo do TWNT $(26,0)@(16,0)@(8,0)$ e maior que o do tubo externo do TWNT $(26,0)@(18,0)@(8,0)$. Por último, temos o comportamento do tubo externo do TWNT $(26,0)@(18,0)@(8,0)$, esse tem tubo intermediário com camada mais próxima do tubo externo quando comparado aos dois casos anteriores, por isso oferece um suporte mecânico mais efetivo ao tubo externo da estrutura. Isso provoca uma resposta menor do seu tubo externo à variação de pressão. O comportamento dos tubos externos dos TWNTs é semelhante à situação dos DWNTs, pois a proximidade entre camadas faz com que se tenha maior suporte mecânico ao tubo externo e menor resposta do mesmo à variação de frequência com o aumento da densidade do PTM.

Os tubos intermediários (Figura 38c), apesar de terem diâmetros diferentes, acabam por se comportar de maneira bem semelhante. O tubo mais interno (Figura 38d), assim como o tubo externo, apresenta muita oscilação nos primeiros pontos de densidade, mantendo um comportamento semelhante até o último ponto estudado. O tubo interno do TWNT de tubo intermediário de maior raio acaba respondendo de maneira mais sensível à mudança de densidade do PTM e sua curva (em azul) desloca mais (Figura 38d). O tubo interno do TWNT $(26,0)@(16,0)@(8,0)$ acaba respondendo de maneira bem menos sensível do que o tubo interno do TWNT de tubo intermediário maior e mais sensível do que o de tubo intermediário de raio um pouco maior. O tubo interno do TWNT $(26,0)@(17,0)@(8,0)$ é o que tem menor resposta à variação de densidade do PTM, pois sua curva desloca menos do que nos outros dois casos.

Estudamos também os TWNTs em bundles e podemos comparar os resultados na Figura 39. As curvas em vermelho, preto e azul representam a densidade de estados radial em função da frequência para os TWNTs $(26,0)@(16,0)@(8,0)$, $(26,0)@(17,0)@(8,0)$ e $(26,0)@(18,0)@(8,0)$, respectivamente. Os picos maiores, medianos e menores (amplitudes) correspondem aos modos RBMs dos tubos externos, intermediários e internos que compõem os TWNTs, respectivamente. Quanto maior o diâmetro do tubo, menor será sua localização no eixo das frequências. Para os três casos a seção transversal dos CNTs começa circular e termina com a forma poligonal.

Observando a curva em vermelho e tendo como referência a reta pontilhada (perpendicular ao eixo das frequências) também em vermelho, é possível verificar que o pico do tubo externo tem deslocamento relativamente grande para valores maiores de frequência quando a pressão aumenta. O pico mediano desse TWNT e que representa o modo RBM do tubo intermediário também se desloca com o aumento da pressão, mas seu deslocamento é bem menor que o observado no tubo externo desse TWNT, isso devido ao efeito de blindagem do tubo externo sobre o intermediário. O pico de menor amplitude e

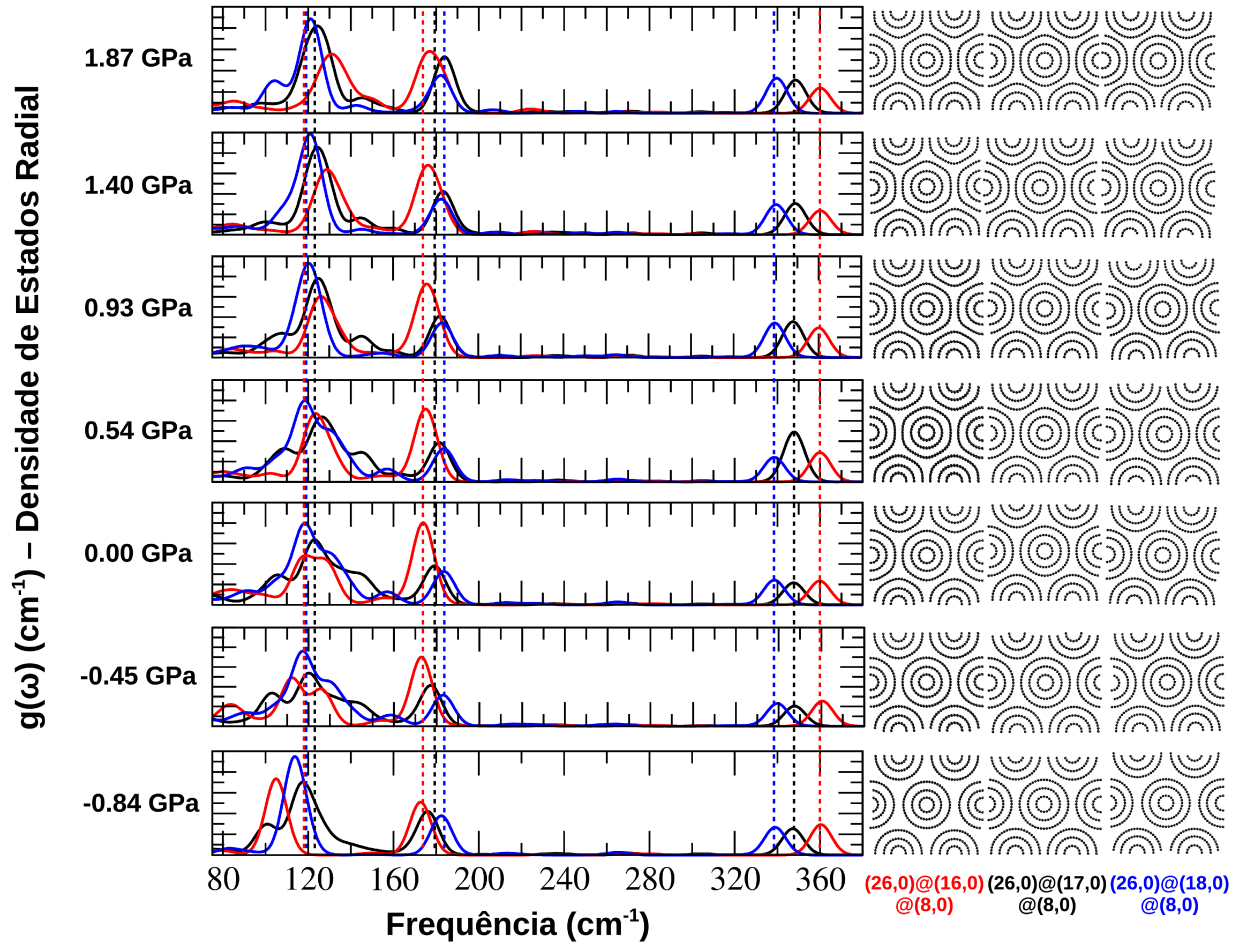


Figura 39: Densidade de estados radial versus frequência para 7 (sete) valores de pressão e forma da seção transversal das estruturas para cada valor de pressão. TWNT (26,0)@(16,0)@(8,0) em vermelho, TWNT (26,0)@(17,0)@(8,0) em preto e TWNT (26,0)@(18,0)@(8,0) em azul.

que representa o modo RBM do tubo mais interno, não sofre deslocamento significativo, isso se deve ao efeito de blindagem duplo sobre esse tubo devido aos tubos externo e intermediário do TWNT.

A curva em preto representa o TWNT de menor energia de formação e maior estabilidade estrutural. O pico de maior amplitude sofre um pequeno deslocamento. Isso em decorrência do suporte mecânico fornecido pelo tubo intermediário. O pico de amplitude mediana também sofre um pequeno deslocamento, isso se deve ao suporte mecânico fornecido pelo tubo mais interno. O pico de menor amplitude desse TWNT sofre um deslocamento insignificante, devido novamente à dupla blindagem fornecida através dos tubos externo e intermediário.

O TWNT representado pela curva em azul, é a situação em que temos uma distância maior entre camadas do tubo interno e intermediário, que entre tubo intermediário e externo. O RBM externo sofre um pequeno deslocamento, bem parecido com

o comportamento do tubo externo do TWNT em preto. O pico de amplitude mediana tem comportamento totalmente contrário ao que se espera, pois ao invés de aumentar a frequência com o aumento da pressão, surpreendentemente ocorre uma redução e o pico se desloca para mais baixos valores de frequência caracterizando um redshift. Esse parece ser um comportamento restrito a sistemas em *bundles*, porque em geral para, SWNTs e MWNTs na presença de PTM o aumento da pressão provoca um aumento na frequência dos modos RBMs que é mais efetivo nos tubos mais externos e menor nos tubos mais internos. O pico de menor amplitude, novamente, sofre deslocamento pouco significativo.

4 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho podemos concluir que os CNTs multicamadas com menor valor de energia de formação e assim de maior estabilidade estrutural são aqueles em que a distância entre camadas tem valor próximo ao que é encontrado experimentalmente para a distância entre os planos de grafeno no grafite (3,34 Å), sendo essa distância entre tubos igual a 3,31 Å nos MWNTs armchair e 3,55 Å nos MWNTs zigzag.

Foi possível observar também que, o acoplamento de tubos para gerar MWNTs muda o valor de frequência RBM desses sistemas, quando comparamos os mesmos valores para os tubos isolados. Em geral, ocorre um aumento no valor de frequência para os tubos em acoplamento, sendo esse tão maior quanto menor for a distância entre camadas, mas também pode ocorrer uma redução, como foi visto em alguns casos excepcionais.

São observados efeitos de blindagem dos tubos externos sobre os mais internos. Como visto nos DWNTs, os tubos externos blindam os internos da ação do PTM. E também nos TWNTs, os tubos externos blindando os seus internos (intermediários e internos) da ação do PTM.

Podemos observar que os TWNTs resistem mais à deformação quando comparados aos DWNTs sob mesmas condições de compressão, isso devido exclusivamente à existência do tubo mais interno na estrutura de três camadas. Esse tubo interno realiza suporte mecânico sobre a estrutura, mantendo-a com forma circular por um intervalo de compressão maior que o verificado para os DWNTs.

Não observamos diferença de comportamento vibracional entre os tubos correspondentes nos DWNTs e TWNTs, se essas estruturas forem as com menor valor de energia de formação. Isso pode ser visto na comparação feita entre o DWNT (26,0)@(17,0) e o TWNT (26,0)@(17,0)@(8,0).

Entretanto, é possível verificar diferença de comportamento entre os tubos correspondentes de um DWNT e um TWNT, quando se faz o diâmetro do tubo mais interno do TWNT aumentar. Como foi encontrado no caso em que comparamos o comportamento do DWNT (26,0)@(17,0) e dos TWNTs (26,0)@(17,0)@(8,0), (26,0)@(17,0)@(9,0) e (26,0)@(17,0)@(10,0). Quando se acopla um tubo mais interno de raio elevado, como o tubo (10,0) no DWNT (26,0)@(17,0), para gerar o TWNT (26,0)@(17,0)@(10,0), os tubos externo e intermediário do TWNT passam a responder de maneira mais acentuada ao aumento da compressão que os seus correspondentes no DWNT.

O PTM age sobre todos os tubos que compõem os MWNTs, pois o aumento da

sua densidade (que provoca aumento na pressão) deforma a seção transversal dos tubos componentes, que de circular passam à forma oval. Essa ação é mais efetiva para os tubos externos e menos efetiva para os tubos mais internos. Tal deformação provoca um aumento na frequência RBM dos tubos que é maior para os tubos externos e menor para os mais internos.

O agrupamento de DWNTs em *bundles*, faz mudar a dependência da frequência RBM para os tubos internos. Observamos que os tubos com menor diâmetro passam a ter frequência RBM de menor valor que os tubos com diâmetro maior, que passam a ter frequência desse modo com maior valor. Isto sugere uma pequena inversão do que consta na literatura para esses tubos internos, onde a frequência do modo RBM passa a ser diretamente proporcional ao diâmetro do tubo. Essa mesma inversão ocorre nos tubos intermediários dos TWNTs para sistemas em *bundles*.

Os tubos externos dos DWNTs e TWNTs apresentam comportamentos semelhantes sob ação do PTM: quando a distância entre camadas é menor ou maior que a ideal. Os tubos de maior distância entre externo e interno (intermediário no TWNT) respondem de maneira mais efetiva ao aumento da densidade. Os de distância mediana (tubo (17,0): interno no DWNT e intermediário TWNT), tem resposta um pouco menor que o caso anterior. Os tubos de camadas mais próximas ((18,0): interno no DWNT e intermediário TWNT), têm resposta menor ainda, como é possível observar analisando os gráficos ω (frequência) versus ρ (densidade) para esses sistemas.

Para DWNTs e TWNTs com tubos externo e interno fixos, mas intermediário variável (interno no DWNT), observamos que nesses sistemas sob ação de PTM (Ar), um ou os dois tubos correspondentes apresentam comportamentos distintos com o aumento da densidade do PTM, mesmo que os tubos originalmente tenham a mesma quiralidade e diâmetro.

REFERÊNCIAS

- [1] TERRONES, M.; TERRONES, H. Nanotubos de carbono. *Investig. Cienc.*, 2003.
- [2] DIAMANTE. <https://geobancodedados.wordpress.com/2014/11/25/diamante/>. Acessado em 16/06/2016.
- [3] LONSDALEITE Diamonds formed by high energy event? <http://www.everythingselectric.com/lonsdaleite-diamonds-formed-by-high-energy-event/>. Acessado em 16/06/2016.
- [4] FILHO, R. C. R. Os Fulerenos e sua Espontosa Geometria Molecular. *Química Nova na Esc.*, p. 7–11, 1996.
- [5] FULLERENE. <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1931>. Acessado em 10/07/2016.
- [6] FEDERAL, U.; CENTRO, C. P.; PE, P. *Quim. Nova.*, v. 36, n. 8, p. 1236–1241, 2013.
- [7] IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993. ISSN 0028-0836.
- [8] BETHUNE, D. S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, v. 363, n. 6430, p. 605–607, 1993. ISSN 0028-0836.
- [9] De Souza Filho, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Quim. Nova*, v. 30, n. 7, p. 1695–1703, 2007. ISSN 01004042.
- [10] ALENCAR, R. S. Propriedades Vibracionais de Nanotubos de Carbono de Parede Tripla. p. 57, 2012.
- [11] GHANDOUR, A. J. Carbon Nanotubes Under Pressure: A Raman Study. n. May, p. 1–138, 2009.
- [12] DRESSELHAUS, M. S. et al. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy.
- [13] AGUIAR, A. Nanotubos de Carbono de Parede Dupla submetidos à condições extremas de Altas Pressões e Altas Temperaturas. 2012.
- [14] JORIO, A. et al. Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, v. 86, n. 6, p. 1118–1121, 2001. ISSN 00319007.
- [15] JORIO, A. et al. Resonance Raman spectroscopy (n,m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes. p. 1–11, 2005.
- [16] VENKATESWARAN, U. et al. Probing the single-wall carbon nanotube bundle: Raman scattering under high pressure. *Phys. Rev. B*, v. 59, n. 16, p. 10928–10934, 1999. ISSN 0163-1829.

- [17] ELLIOTT, J. A. et al. Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent. *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, n. 9, p. 92–95, 2004. ISSN 00319007.
- [18] REICH, S.; THOMSEN, C.; ORDEJÓN, P. Elastic properties and pressure-induced phase transitions of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Status Solidi*, n. 2, p. 354–359. ISSN 03701972.
- [19] SHARMA, S. M. et al. Pressure-induced phase transformation and structural resilience of single-wall carbon nanotube bundles. *Phys. Rev. B*, v. 63, n. 205417, p. 1–5, 2001. ISSN 0163-1829.
- [20] KARMAKAR, S. et al. Structural changes in single-walled carbon nanotubes under non-hydrostatic pressures: X-ray and Raman studies. *New J. Phys.*, v. 5, 2003. ISSN 13672630.
- [21] Souza Filho, A. G. et al. Resonance Raman scattering studies in Br₂-adsorbed double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, n. 23, p. 235413. ISSN 1098-0121.
- [22] PUECH, P. et al. Raman G band in double-wall carbon nanotubes combining p doping and high pressure. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, v. 78, n. 4, 2008. ISSN 10980121.
- [23] ALENCAR, R. S. et al. Pressure-induced selectivity for probing inner tubes in double- and triple-walled carbon nanotubes: A resonance Raman study. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, n. 15, p. 8153–8158, 2014. ISSN 19327455.
- [24] AGUIAR, A. L. et al. Pressure-induced collapse in double-walled carbon nanotubes: Chemical and mechanical screening effects. *J. Phys. Chem. C*, v. 115, n. 13, p. 5378–5384, 2011. ISSN 19327447.
- [25] WANG, Z.; WANG, Z. Reactive empirical bond-order (REBO) potential. *Mol. Phys.*, p. 1–12, 1990.
- [26] POTENCIAL de Lennard-Jones. <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article1565>. Acessado em 15/07/2016.
- [27] POTENCIAL de Lennard-Jones. https://pt.wikipedia.org/wiki/Potencial_de_Lennard-Jones. Acessado em 15/07/2016.
- [28] CRISTALINAS, V. 7. Vibrações Cristalinas 7.1 -. p. 115–140.