

**Modelando a elastodinâmica e inferindo  
a elastostática de nanotubos de carbono  
nanomanipulados sobre quartzo  
cristalino vicinal: um estudo com  
espectroscopia Raman**

**Dissertação de Mestrado**

Lucas C. P. Antunes Maciel Müssnich

Orientador: Ado Jório de Vasconcelos

Co-orientador: Hélio Chacham

Versão final: 6 de fevereiro de 2014

## Resumo

Esta dissertação de mestrado investiga propriedades elásticas de nanotubos de carbono sobre substratos de quartzo cristalino vicinal, sistemas conhecidos também como serpentinas de carbono, com auxílio da técnica de espectroscopia Raman. Após uma introdução teórica e uma revisão da literatura, se mostram resultados experimentais de serpentinas nanomanipuladas por aparato de microscopia de força atômica (AFM), os quais revelam perfis característicos de frequência de espalhamento Raman. Para explicá-los, se introduz uma equação dinâmica para o campo de deformação dum sistema unidimensional, imerso em duas dimensões, a qual inclui um termo *ad hoc* de atrito estático, de maneiras a fornecer estados estacionários diferentes do equilíbrio. Mostra-se que estes estados estacionários resultantes dessa elastodinâmica apresentam perfis de deformação relativa qualitativamente similares àqueles obtidos experimentalmente. Desta forma, se estabelece uma fenomenologia para os dados experimentais, interpretando-os como a elastostática de nanotubos de carbono aderidos aos substratos em questão, e tenta se explorar esta teoria para o caso de nanotubos nanomanipulados mais duma vez, em seqüência.

*Post-scriptum:* o trabalho descrito por esta dissertação sofreu significativo amadurecimento, após esta ter sido finalizada. As mudanças e melhorias que sofreu estão reunidas em artigo, o qual se encontra em processo de publicação. Quando esse for publicado, uma folha de rosto será adicionada ao início deste trabalho, contendo sua referência bibliográfica. O artigo não invalida, no entanto, a dissertação: esta foi fundante para o processo de construção desse pedaço de conhecimento científico.

LCPAMM

6 de fevereiro de 2014

## Abstract

*This master thesis studies the elastic properties of carbon nanotubes atop vicinal crystalline quartz substrates, also known as carbon serpentines, with the aid of Raman spectroscopy. Firstly, some theoretical background is given. Secondly, relevant literature related to this work is discussed. After this introduction, Raman spectroscopic profiles from carbon serpentines, nanomanipulated with the aid of an atomic force microscopy (AFM) apparatus, are presented. In an attempt to explain those, a dynamical equation for the deformation field of a one-dimensional system, immersed in two dimensions, is introduced. Together with it comes an ad hoc term to account for static friction, in order to yield stationary states different from equilibrium. The results of such an elastodynamics are shown to be qualitatively similar to the experimental ones, the latter being, therefore, interpreted as elastostatical profiles of carbon nanotubes adhered to vicinal crystalline quartz. The theoretical approach is explored further<sup>1</sup>.*

Post-scriptum: *after the completion of this master thesis, significant amount of improvement was made to the model it first developed. The changes are being summed up in an article, which is to be published. As soon as this process is effected, a front page will be added to the beginning of this thesis, giving the bibliographical reference for the article. It should be noticed, however, that the article does not invalidate the thesis. While the former is the resume of a constructed knowledge, the latter is its foundations.*

LCPAMM

February 6, 2014

---

<sup>1</sup> *This master thesis is written in Brazilian Portuguese.*

# Agradecimentos

Nos passa despercebido, devido à complexidade do mundo o qual nos rodeia, a qual, por certo, implica na criação de relações interpessoais de carácter um tanto abstrato, como a troca de bens materiais por moeda, o fato de, n'última instância, dependermos da produção agrária para nos mantermos de pé. Esta frase, por mais que se assemelhe a um grande *detour* desnecessário, ressalta que, se vivemos em cidades e nos dedicamos inteiramente às atividades do intelecto, é só porque há milhões doutros individuos dedicando seu trabalho para que o estado das coisas seja tal como é.

Agradeço, assim, profissionalmente a

- a Professora Maria Carolina Nemes, por me ter aberto as portas do Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG);
- o Professor Ado Jório, por me ter dado a oportunidade de trabalhar consigo;
- o Professor Hélio Chacham, por ter sido condição *sine qua non* para este trabalho;
- o Professor Luís Gustavo Cançado, pelas discussões sobre Física e pelo espaço dado para um trabalho junto ao laboratório;
- os colegas do Laboratório de Nanoespectroscopia (LNS), n'ordem alfabética, Abraham Cano, Alexandre Piraca, Alisson Miranda, Jaqueline Soares, Jenaína Soares, Marcela Pagano, Newton Barbosa, Paulo Araújo, Pedro Pesce e Rodolfo Maximiano, pelo convívio e troca d'idéias;
- a colega de LNS, Jaqueline Soares, por ser sempre tão eficiente em responder dúvidas, fornecer informações e prestar auxílio;



- os colegas de Pós-Graduação, Ananias Alencar e Matheus Matos, pela solicitude imediata para permitir as simulações numéricas serem executadas pelas máquinas do Laboratório de Simulações do Professor Hélio Chacham;
- a Marluce Petinelli, por todas as ajudas;
- a Perpétua Araújo e à Edina Cruz, por todas as ajudas, e perdão pela semana em que me esqueci de devolver o projetor;
- a Shirley Maciel e às meninas da Biblioteca do DF, pela sua eficiência incrível;
- a Maria de Lourdes, à Eunice e a todas as demais que mantêm a limpeza do DF, por vezes em condições de trabalho difíceis;
- o André, ao Jânio, ao Joaquim, ao José do Carmo e a todos aqueles os quais zelam pelo patrimônio do ICEX;
- o Arnould e ao Wallace, pela qualidade impecável dos jardins do DF;
- os membros do OSA Student Chapter Minas, por fazerem um belo trabalho;
- o André Chalom, o qual ajudou com uma revisão detalhada e atenciosa do código;
- o Leonardo Hanao Gabriel, o qual me ensinou noções d'Estatística para o tratamento dos dados;
- a Gabriela Lichtenstein, a qual me cedeu espaço precioso em sua quota d'aluguéis de livros da Biblioteca do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP);
- os membros, os quais ainda não foram mencionados, da Banca a qual avaliou este trabalho, a saber, a Professora Ariete Righi, o Professor Cristiano Fantini e o Professor Mário Mazzoni;
- o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelos dois anos de financiamento;
- o Povo Brasileiro, por financiar a pesquisa em Ciência.

Também, pessoalmente, agradeço a

- a Afra e ao Duarte, por me agüentarem, por um mês, junto à sua família;
- a Aira, à Ana Carolina, à Fernanda, ao Klauss e à Melissa, pela amizade;
- a Ana Érica, à Louise, à Natália e ao Paulo Egydio, minhas amigas mais antigas e perenes;
- a Bárbara Flor, pelos grampos, generosamente fornecidos;
- a Betânia Pires, pelo suporte inicial em Belo Horizonte;
- a Carolina Alexiou, ao Nelson e ao Yul, pela troca d'idéias, importante para a escolha do futuro doutorado;
- o Chalom a à Marina, pela amizade e pelas conversas sobre absolutamente qualquer coisa;
- os colegas os quais, junto comigo, se prepararam para as provas de ingresso aos doutorados: Érico, Gabriel Fagundes, Gilberto e Marcos;
- a Denise, pela amizade, a qual surgiu como corolário doutra, mas se tornou tanto quanto esta;
- a Fernanda e à Luisa, pela amizade sueco-brasileira, mantida via internet, mas preciosa;
- o Gabriel Pinho, pela amizade dos últimos anos e boas conversas sobre tudo, de Política a Dark Souls;
- a Gabriela, à Kika, à Laura, à Mariana e ao Stefan Krön, pela amizade de muitos anos;
- a Gabriela Lichtenstein e ao Leandro Mondevaim, pela amizade e pelos cafés ao IFUSP;
- a Gabriela Rangel e ao Leonardo Teodoro, pela amizade, por me agüentarem, por quinze dias, numa casa a qual só é para duas pessoas, e por me acompanharem ao Subway;
- o Gilberto, por essa humanidade sem tamanho e por ser um exemplo de motivação e garra;
- o Humberto, pela amizade dos últimos anos e boas conversas sobre tudo, da Matemática à Língua Russa;

- o Jonas, pelas grandes horas de risadas juntos, cerveja em Santa Tereza e por tentar me fazer ver as coisas através dum outro prisma;
- a Júlia Lanna, pela recepção inicial em Belo Horizonte;
- a Júlia Mahler, pela amizade paulistana e pelos almoços divertidíssimos;
- a Júlia Roquete, pela guerra de desenhos;
- o Leonardo Gabriel, pelas conversas à mesa 47 do Habbib's da Vila Nova Conceição, estacionárias;
- o Luiz Gustavo Martins, pelas trocas d'idéias, GRE e exemplo de trajetória de vida;
- a Manoela, ao Rafael, à Paula e ao Pedro, pela amizade dos últimos anos e muita bobagem dita;
- o Mychel, pelas piadas para o pote;
- a Profa, pela amizade e conversas sobre Física;
- a Rosa, pela amizade, risadas e todas as ajudas;
- o Rodolfo e à Paula, pela amizade, perpassando feijão tropeiro, pão-de-queijo e Mineirinho, às conversas suportadoras;
- o Rodrigo Antero, pelas aulas de Dança Contemporânea, as quais tanto divertiram os fins-de-semana, e pelos tantos ingressos e sugestões para espetáculos do circuito das artes mineiras;
- o Yuri e ao Tiago Debarba, pela amizade e por me agüentarem, por tanto tempo, numa casa a qual só é para duas pessoas;
- o pessoal do DF, os quais ainda não mencionei, pela amizade, n'ordem alfabética, Adailton, Alejandro, Alisson, Alexandre, Amanda, Ana, Ana Paula, Arthur, Bárbara Rosa, Cauê, Clyffe, Daniele, e-Gleydson, Eliel, Elvis, Emílson, Fábio de Melo, Fernando Iemini, Gláucia, Guilherme, Gustavo Foscolo, Gustavo Gazzola, Hakob, Helvécio, Henrique, Jean, Jenaína, Joilson, Júlia Parreira, Júlio, Karolline, Larissa, Lígia, Lídia, Longos, Murilo, Nestor, Pablo, Regiane, Roberto Shigueru, Rogério, Tauanne, Thonimar, Tiago Campolina, Tiago Grasiano, Wellyson, Zé Geraldo;

- à minha avó, Glorinha, aos meus tios, Francisco, Maria Pia e aos meus primos, Alberto, Beatriz, Isabel, Francisco e Luiza, pelo carinho, preocupação e momentos compartilhados;
- o Tio José Carlos, à Tia Karin, ao Luis Eduardo e à Tia Verônica, pelo carinho;
- o Charles Auguste, vulgo Guto, pela amizade;
- o meu pai, Luiz, pelo amor, suporte e dedicação;
- a minha madrastra, Alexandra, pela generosidade e carinho;
- os meus irmãos, Bento, Thomaz e Miguel, com quem eu conto sempre;
- a Luana, pela amizade recente e recente agregação à família;
- a Magnólia e à Neide, por esses anos todos de dedicação;
- a Juju, por sempre abanar o rabo como s'eu nunca fôra;
- a minha namorada, Izabela, por todo o amor destes últimos dois anos e meio;

e, claro, a todos aqueles os quais não vêem outra saída senão tornar o Brasil num bom país<sup>2</sup>.

Lucas C. P. Antunes Maciel Müssnich

29 de dezembro de 2012

*Post-scriptum*: quando da entrega da versão final deste trabalho, trago à memória, para homenageá-la, as lembranças que tenho da Professora Maria Carolina Nemes.

LCPAMM

6 de fevereiro de 2014

---

<sup>2</sup>Caso tenha m'esquecido d'alguém, perdão.

*Ficar de frente para o mar, de costas pro Brasil,  
não vai fazer desse lugar um bom país.*  
Milton Nascimento e Fernando Brant

# Índice

<b>1</b>	<b>Revisão teórica</b>	<b>22</b>
1.1	Teoria da Elasticidade . . . . .	22
1.1.1	Deformação . . . . .	23
1.1.2	Tensão . . . . .	25
1.1.3	Lei de Hooke para sistemas contínuos . . . . .	28
1.1.4	Deformações homogêneas . . . . .	32
1.1.5	Equações de equilíbrio sob a forma vetorial . . . . .	34
1.2	Fônons . . . . .	35
1.2.1	Vibrações em cristais . . . . .	36
1.2.2	Quantização . . . . .	42
1.2.3	Hamiltoniano de deformação . . . . .	45
1.3	Equação secular para nanotubos de carbono sujeitos a deformação . . . . .	54
1.4	Brevíssima nota sobre espalhamento Raman . . . . .	57
<b>2</b>	<b>Revisão da literatura</b>	<b>59</b>
2.1	Serpentinas de nanotubos de carbono . . . . .	59
2.1.1	Experimentos de Yarden e Joselevich [37] . . . . .	59
2.2	Deformações em nanotubos isolados . . . . .	63
2.2.1	Experimentos de Duan, <i>et al.</i> [42] . . . . .	63
2.2.2	Experimentos de Son, <i>et al.</i> [63] . . . . .	66
2.3	Deformações em nanotubos imersos . . . . .	71
2.3.1	Experimentos de Leeuw, <i>et al.</i> [46] . . . . .	71
2.4	Resumo do capítulo 2 . . . . .	79
<b>3</b>	<b>Elastostática</b>	<b>80</b>
3.1	Experimentos . . . . .	80
3.2	Resultados . . . . .	84
3.2.1	Serpentina com deformação em forma de W (SFW) . . . . .	84
3.2.2	Serpentina com ponto de travamento (SPT) . . . . .	87
3.2.3	Serpentina com gráfico em avalanche (SGA) . . . . .	90

3.2.4	Serpentina muitas vezes nanomanipulada (SMV) . . . . .	92
3.3	Resumo do capítulo 3 . . . . .	96
<b>4</b>	<b>Elastodinâmica</b>	<b>98</b>
4.1	Motivação: equação contínua e em uma dimensão . . . . .	99
4.2	Equação elastodinâmica . . . . .	106
4.3	Código fonte e resultados numéricos . . . . .	109
4.3.1	Simulação análoga à SFW (SimSFW) . . . . .	116
4.3.2	Simulação análoga à SPT (SimSPT) . . . . .	125
4.3.3	Simulação análoga à SGA (SimSGA) . . . . .	130
4.3.4	Simulação análoga à SMV (SimSMV) . . . . .	137
4.3.5	Simulação com perda de memória (SimPM) . . . . .	151
4.4	Resumo do capítulo 4 . . . . .	153
<b>5</b>	<b>Análise dos dados</b>	<b>159</b>
5.1	Perda de memória, SFW e SPT . . . . .	159
5.2	Memória e SGA . . . . .	161
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>166</b>
6.1	Apanhado do feito . . . . .	166
6.2	Perspectivas: propostas teóricas e experimentais . . . . .	167
6.2.1	SMV <i>versus</i> SimSMV . . . . .	167
6.2.2	Retificação e nanotubos imersos . . . . .	167
<b>A</b>	<b>Equação secular</b>	<b>171</b>
<b>B</b>	<b>Discussão sobre a SMV</b>	<b>174</b>
<b>C</b>	<b>Derivação</b>	<b>182</b>
<b>D</b>	<b>Código para simulação</b>	<b>185</b>

# Lista de figuras

2.1	Procedimento experimental para criação de nanofios. Adaptado de [37]	61
2.2	Fios contínuos de <i>Au</i> sobre moldes de nanotubos de carbono sobre quartzo vicinal. Adaptado de [37]	62
2.3	Nanomanipulação de nanotubos de carbono sobre substratos de <i>SiO<sub>2</sub></i> amorfo. Adaptado de [42].	64
2.4	Formação de perfil de deformação, sob suposição de força de atrito constante. Adaptado de [42]	65
2.5	Modelo para geração de tensão em nanotubos sobre substratos com trincheira. Adaptado de [63]	67
2.6	Imagens por SEM e AFM de nanotubos longos sobre substrato de <i>SiO<sub>2</sub></i> amorfo trincheirado. Adaptado de [63]	68
2.7	Perfis de frequência Raman para três nanotubos semicondutores deformados por queda em trincheira. Adaptado de [63]	69
2.8	Espectros de emissão por fluorescência para nanotubos de carbono imersos em PMMA. Adaptado de [46]	73
2.9	Bifurcação do espectro de emissão por fluorescência para nanotubos de carbono imersos em PMMA. Adaptado de [46].	74
2.10	Situação física utilizada para a descrição do modelo de cisalhamento descasado. Adaptado de [68].	75
2.11	Modelagem para cisalhamento descasado entre nanotubos de carbono e meios nos quais se os imergem, utilizando um elemento de volume representativo (EVR) do sistema. Adaptado de [68]	76
2.12	Gráfico de $\sigma_{zz}/\sigma_{zz}^o$ a partir da equação (2.5), sob o limite em que $Y_C, L \rightarrow \infty$	77
3.1	Esquema do aparato experimental do LNS. Retirado de [31]	81
3.2	Aparato experimental do LNS. Retirado de [31]	82
3.3	Imagem por espectroscopia Raman confocal para banda <i>G</i> de serpentina de carbono	83



3.4	Exemplificação do processo de nanomanipulação das serpentinhas de carbono . . . . .	84
3.5	Imagens por espectroscopia Raman confocal para SFW. Retirado de [29] . . . . .	85
3.6	Perfil de frequência de espalhamento Raman para SFW. Retirado de [29] . . . . .	86
3.7	Imagens por espectroscopia Raman confocal para SPT. Retirado de [29] . . . . .	88
3.8	Perfil de frequência de espalhamento Raman para SPT. Retirado de [29] . . . . .	89
3.9	Imagens de espectroscopia Raman confocal para SGA . . . . .	91
3.10	Perfis de frequência de espalhamento Raman, associado ao modo $G^+$ , para SGA . . . . .	92
3.11	Imagens por espectroscopia Raman confocal para SMV . . . . .	94
3.12	Perfis de frequência de espalhamento Raman, associado ao modo $G^+$ , para SMV . . . . .	95
3.13	Outro gráfico com perfis de frequência de espalhamento Raman, associado ao modo $G^+$ , para SMV . . . . .	96
4.1	Quadros 1, 2 e 3 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SFW . . . . .	117
4.2	Quadros 4, 5 e 6 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SFW . . . . .	118
4.3	Quadros 7, 8 e 9 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SFW . . . . .	119
4.4	Detalhes de alguns gráficos relativos ao quadro 9, revelando descontinuidades e ausência de analiticidade . . . . .	124
4.5	Quadros 1, 2 e 3 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SPT . . . . .	126
4.6	Quadros 4, 5 e 6 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SPT . . . . .	127
4.7	Quadros 7, 8, 9 e 10 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SPT . . . . .	128
4.8	a) Diferença entre perfis de deformação para estados estacionários de SPT e SFW. b) Metade do perfil de estado estacionário para SPT . . . . .	129
4.9	Quadros 1, 2 e 3 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SGA, para perfis espacial e de velocidades-antes-de-corte . . . . .	132

4.10	Quadros 4, 5 e 6 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SGA, para perfis espacial e de velocidades-antes-de-corte . . . . .	133
4.11	Quadros 1, 2 e 3 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SGA, para perfis de deformação relativa e de diferença de deformação relativa . . . . .	134
4.12	Quadros 4, 5 e 6 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SGA, para perfis de deformação relativa e de diferença de deformação relativa . . . . .	135
4.13	Quadros 1, 2 e 3 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SMV, esta sendo a simulação 1, para perfis espacial e de velocidades-antes-de-corte. . . . .	139
4.14	Quadros 4, 5 e 6 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SMV, esta sendo a simulação 1, para perfis espacial e de velocidades-antes-de-corte. . . . .	140
4.15	Quadros 1, 2 e 3 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SMV, esta sendo a simulação 1, para perfis de deformação relativa e de diferença de deformação relativa. . . . .	141
4.16	Quadros 4, 5 e 6 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SMV, esta sendo a simulação 1, para perfis de deformação relativa e de diferença de deformação relativa. . . . .	142
4.17	Quadros 1, 2 e 3 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SMV, esta sendo a simulação 2, para perfis espacial e de velocidades-antes-de-corte. . . . .	147
4.18	Quadros 4, 5, 6 e 7 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SMV, esta sendo a simulação 2, para perfis espacial e de velocidades-antes-de-corte. . . . .	148
4.19	Quadros 1, 2 e 3 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SMV, esta sendo a simulação 2, para perfis de deformação relativa e de diferença de deformação relativa. . . . .	149

4.20	Quadros 4, 5, 6 e 7 da evolução temporal da simulação numérica da equação elastodinâmica: resultados análogos à SMV, esta sendo a simulação 2, para perfis de deformação relativa e de diferença de deformação relativa. . . . .	150
4.21	Simulações, em seqüência, revelando perda de memória. . . . .	152
4.22	Simulações com novo código: análogas à SimSFW e à SimSGA. . . . .	157
4.23	Simulação com novo código: detalhe da análoga à SimSFW. . . . .	158
5.1	Uso da equação (1.128) para estados estacionários de SimSFW e SimSPT . . . . .	160
5.2	Tratamento dos perfis, após uma nanomanipulação, para SFW e SPT. . . . .	162
5.3	Imagem confocal da região analisada para SGA. . . . .	163
5.4	Tratamento dos perfis para SGA. . . . .	164
5.5	Ajuste dos dados experimentais da SFW com modelo. . . . .	165
6.1	Diferenças entre os perfis experimentais de espalhamento Raman associados à SMV. . . . .	170
B.1	Imagens por espectroscopia Raman confocal para SMV . . . . .	175
B.2	Gradientes de espectro sobre imagens por espectroscopia Raman confocal para SMV . . . . .	176
B.3	Perfis de frequência de espalhamento Raman, associado ao modo $G^+$ , para SMV . . . . .	177
B.4	Outro gráfico com perfis de frequência de espalhamento Raman, associado ao modo $G^+$ , para SMV . . . . .	179
C.1	Cadeia de $N$ massas $m$ conectadas por $N - 1$ molas iguais . . . . .	182
C.2	Representação duma porção da cadeia de massas e molas . . . . .	183

# Introdução

Esta dissertação foi, antes de para qualquer outro público, escrita para falantes da Língua Portuguesa. Por isto, não foi escrita em inglês. Por isto, sempre quando possível, foram usados termos traduzidos do inglês, e, onde não se achou a tradução corrente, recorreu-se a uma inventiva cientificamente motivada, a qual foi declarada no texto<sup>3</sup>.

À motivação para isso coube uma certa dose de patriotismo; a noção de que é preciso valorizar a língua pátria, mesmo se sabendo que ciência é feita internacionalmente: nossos ícones e signos mais próximos são sempre mais eficazes em nos servir de exemplo e instrumento, se fazendo, pois, necessário valorizá-los.

Além, esta dissertação foi, para privilegiar um outro público, escrita para estudantes cursando o final de sua graduação, ou já sua pós-graduação, mas desinformados sobre os assuntos aqui tratados. Por este motivo, talvez seja massante, quem sabe até redundante, ao leitor especializado, pois tem como objetivo esmiuçar nuances as quais, quase sempre, deixam o leitor iniciante com aquela sensação de que pouco aprendeu ao ler monografias, dissertações e teses. Talvez não seja exagero dizer que, deste modo, foram sacrificadas sucintez e eficiência em prol da completude de grande fração do que aqui se discutiu. Um exemplo disso é uma Introdução com 18 notas de rodapé explicativas<sup>4</sup>.

Cabe, também, se iniciar este trabalho com alguma nota institucional: a dissertação que aqui se apresenta foi elaborada dentro do âmbito do Laboratório de Nanoespectroscopia (LNS) do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (DF-UFMG) e seus colaboradores e, portanto, dialoga com os demais trabalhos realizados neste mesmo âmbito. O LNS tem como área de especialidade a espectroscopia, tanto Raman, quanto de fluorescência, a qual pode ser tanto de campo distante, quanto de campo próximo, e o uso de nanomateriais, em especial aqueles derivados do carbono.

---

<sup>3</sup> Talvez, em futuras correções, se coloquem os termos apropriados, ou, se for justificado, os neologismos sejam incorporados à literatura.

<sup>4</sup> Que se preocupe o leitor: mais virão, no que segue, sendo feitas referências cruzadas.

Desta forma, esta dissertação tem como área de especialidade a Física de Materiais, com particular ênfase nas propriedades mecânicas de nanoestruturas de carbono.

O carbono, átomo com seis prótons, possui uma estrutura eletrônica peculiar, que lhe permite formar diversas estruturas cristalinas, como o nanotubo, o grafeno e o diamante [1], sendo estes, em ordem, cristais duma, duas e três dimensões<sup>5</sup>. O grafeno e o nanotubo possuem ligações, entre seus átomos de carbono, duma mesma natureza,  $sp^2$ , ao passo que as do diamante são doutra,  $sp^3$ <sup>6</sup>. Sob este ponto de vista, é comum estudar o nanotubo como sendo, matematicamente, um cristal de grafeno com uma condição periódica de contorno numa de suas dimensões [2] e sujeito a efeitos de curvatura.

Nanotubos de carbono, principalmente depois de sua síntese em 1993, atribuída ao trabalho de Iijima e Ichihashi [32], têm tido suas propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas exaustivamente estudadas [2, 3, 4]. Como naturalmente ocorre, destes estudos, idéias com respeito a potenciais aplicações para os nanotubos de carbono surgiram, principalmente aplicá-lo em tecnologias em escala nanométrica [1], a dita nanotecnologia. Dentre estas aplicações, uma seria a utilização de nanotubos de carbono em nanocircuitos integrados [1]: permitiria à lei de Moore<sup>7</sup> [33] se manter válida por mais algum período de tempo, fato ambiado pelas indústrias de dispositivos eletrônicos<sup>8</sup>. Mas, se fossem ter um viés realista, as aplicações à nanocircuitaria deveriam inserir os nanotubos de carbono nalgum meio, seja este em três dimensões, ou uma superfície sobre a qual os nanotubos se fixem. Talvez não seja exagero inferir a segunda opção como a mais desejada: uma superfície, ao contrário dum meio tridimensional, permitiria desenhar tais nanocircuitos de modo mais eficaz.

Deste modo, esta digressão heurística permeando a história dos nanotubos

---

<sup>5</sup> Por estrutural cristalina, ou cristal, compreendemos um conjunto de átomos dispostos de tal maneira que são invariantes por translação. Em linguagem matemática, um conjunto de átomos no espaço  $\mathbb{R}^3$  é dito um cristal se há vetores  $\mathbf{a}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , tais que, se  $m_i$  são números inteiros, e  $f$  é uma função que descreve uma propriedade física do agregado atômico, então  $f(\mathbf{0}) = f(\sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{a}_i)$ . A definição é análoga para espaços com dimensões menores.

<sup>6</sup>Um ligação, neste caso, eletrônica, se entende pela função de onda do estado fundamental que descreve o elétron sujeito aos átomos participando da ligação. No caso duma ligação  $sp^n$ ,  $n = 1, 2, 3$ , ela assim se denomina por esta função de onda poder ser aproximada por uma superposição das funções de onda que descrevem um elétron no orbital  $s$  e no orbital  $p$  ( $n$  orbitais  $p$ , na superposição) do átomo de hidrogênio.

<sup>7</sup>No contexto em que foi formulada [33], a lei de Moore afirma que, aproximadamente, o número de transistores, em circuitos integrados, dobra a cada dois anos.

<sup>8</sup>No entanto, a superação das dimensões de nanoestruturas acarretará num problema doutra ordem: adentrar-se-ão as dimensões atômicas, tamanho a partir do qual vigoram inevitavelmente as leis da Mecânica Quântica.

de carbono já nos leva a crer que estudar suas propriedades, quando se os colocam sobre superfícies as mais diversas, é relevante, tanto dum ponto de vista fundamental, quanto dum aplicado.

Dentre as muitas abordagens as quais se podem fazer para uma investigação desta natureza, descobriu-se, recentemente, que nanotubos de carbono podem se automontar<sup>9</sup> [35] sobre superfícies de quartzo cristalino vicinal<sup>10</sup>, apresentando estruturas com formatos os quais podem ser induzidos, uma vez feito o devido ajuste de parâmetros de crescimento [37]. Como foi observado experimentalmente, tal sistema, as ditas serpentinas de carbono, apresentam condutividade elétrica [35], e poderiam, pois, em tese, ser usadas em aplicações a nanocircuitos integrados. Uma das possibilidades seria explorar esta condutividade, aliada à liberdade para escolha de seus formatos, e usá-las como molde para nanofios metálicos construídos sobre si [37], superando muitas das barreiras encontradas por métodos de montagem direta<sup>11</sup>, como litografia [38].

No entanto, é conhecido que deformações elásticas alteram as propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono [39], podendo induzir nanotubos metálicos a se tornarem semicondutores, e o contrário também. Isto, pois, fornece esta idéia: se usarem as serpentinas de carbono como um *locus* elástico permeado de *loci* com quantidades variáveis de deformação, evidenciando, simultaneamente, comportamento metálico e semicondutor. Isto, pois, em tese, permitiria a construção de nanocircuitos a partir duma engenharia de deformação<sup>12</sup>. A referência [41] reportou tal alternância de metalicidade<sup>13</sup>, fato que, portanto, corrobora este experimento mental.

Para esta aplicação, no entanto, ser realizável, é preciso se induzir aos nanotubos de carbono sobre os substratos deformação elástica dum modo controlado, modificando, mas não destruindo, as amostras. No caso das

---

<sup>9</sup> Tradução livre: *self-assembly*  $\equiv$  automontagem. Sendo breve, automontagem [36] é a formação de sistemas com entropia reduzida, isto é, com ordem, a partir de flutuações estatísticas ocorrendo em dado meio. Evidentemente, é necessário haver algum tipo de anisotropia que permita a não-reversibilidade termodinâmica e garanta uma memória para a ordem que se estabelece. No caso dos nanotubos em questão, tal anisotropia provém do substrato, o qual contém degraus. Uma bela discussão envolvendo rodas dentadas pode ser vista em [5], seu capítulo 46. Um exemplo, em certo sentido radical, de automontagem é a vida.

<sup>10</sup>A adjetivação *vicinal* indica um quartzo cortado em direções cristalográficas preferenciais.

<sup>11</sup>Tradução livre: *direct assembly*  $\equiv$  montagem direta.

<sup>12</sup>Tradução livre: *strain engineering*  $\equiv$  engenharia de deformação. Se está fazendo um abuso desta terminologia, visto ela ser aplicada à técnica utilizada na fabricação de dispositivos semicondutores [40].

<sup>13</sup>Mesmo, neste caso, não sendo deformação elástica a única causa para esta variação. Este trabalho foi feito pelo LNS e colaboradores.

serpentinhas de carbono, uma indução de deformação ocorre já durante sua formação [41], e poder-se-ia imaginar o uso da automontagem para garantir uma indução controlada. No entanto, é possível se realizar a manipulação direta dos nanotubos de carbono através duma ponta nanométrica acoplada à aparelhagem dum microscópio de força atômica (AFM, em inglês), o que se batiza nanomanipulação, como de fato se fez e foi reportado à literatura [42]: tal método talvez seja mais propenso à garantia duma indução controlada, visto reduzir o número de parâmetros a se ajustarem.

A presente dissertação de mestrado tem seu conteúdo relacionado a justamente este ponto desta Introdução.

Como se discutirá mais à frente<sup>14</sup>, os nanotubos de carbono reportados por [42] revelaram alcançarem estados estacionários, mas diferentes do equilíbrio, após serem nanomanipulados. Tais estados foram caracterizados pelas respostas de diferentes modos vibracionais dos nanotubos de carbono ao espalhamento Raman<sup>15</sup> e seus perfis característicos sugeriram que o mecanismo o qual leva a esta estaticidade é a força de adesão entre os nanotubos de carbono e o substrato sobre o qual se depositam.

Experimentos análogos aos desta última referência foram realizados pelo LNS e colaboradores, descritos no capítulo sexto da Tese de Doutorado de Jaqueline dos Santos Soares [29], desta vez estando os nanotubos de carbono não sobre quartzo amorfo, mas sim sobre quartzo cristalino vicinal. Além de resultados similares aos encontrados, dois novos fatos foram observados: em primeiro, o substrato cristalino e anisotrópico revelou pontos nos quais os perfis de espalhamento Raman das serpentinhas de carbono eram descontínuos<sup>16</sup>. Em segundo, nanotubos de carbono sucessivamente nanomanipulados apresentaram perfis de espalhamento Raman peculiares os quais, aparentemente, revelaram cada sucessiva nanomanipulação herdar aspectos cruciais das nanomanipulações anteriores.

A presente dissertação, desta maneira, se prestou a explicar os porquês destes dois fatos, dos quais surgiu uma fenomenologia não reportada antes à literatura científica. Como se verá, o que se fez foi a descrição duma dinâmica com o intuito de reproduzir, teoricamente, esses resultados experimentais me-

---

<sup>14</sup>Mais especificamente, no capítulo 2.

<sup>15</sup> O espalhamento Raman [43] consiste no espalhamento inelástico de luz por um material. A energia do fóton não se conserva pela ocorrência duma transição, absorção ou emissão, nos modos vibracionais, rotacionais, eletrônicos ou outros de natureza quantizada, do material incidido [1, 6, 7, 8, 44]. Como se verá mais adiante, mais especificamente no capítulo 1, deformações alteram os perfis de espalhamento Raman de nanotubos de carbono [3, 45].

<sup>16</sup> Aqui, por referência, apenas, batizaremos os pontos de travamento, os quais ocorrem, como se verá, especialmente quando da transição dum degrau do substrato para outro. Ver nota de rodapé 9.

didados pelo LNS e colaboradores, dum modo desejavelmente “minimalista”<sup>17</sup>: tão somente pertencem à equação diferencial a qual governa o fenômeno, (4.14), a razão entre a viscosidade do substrato e a constante elástica do nanotubo de carbono e a força adesiva entre ambos, sem hipóteses a respeito de possíveis detalhes moleculares.

Neste enquadramento, os observados pontos de travamento (ver nota de rodapé 16) se traduzem como uma condição Dirichlet a alguma porção do sistema unidimensional representando o nanotubo de carbono, a qual permanece estacionária ao longo da dinâmica induzida por (4.14); experimentalmente corresponderiam, assim, a algum subconjunto de átomos do nanotubo de carbono o qual se liga mais fortemente a alguma porção do substrato, implicando nas observadas descontinuidades de perfil de espalhamento Raman<sup>18</sup>.

Já quanto à herança de aspectos estáticos cruciais a cada nanomanipulação, se a viu como a sensibilidade, por parte do sistema, a descontinuidades na sua adesão para com o meio com o qual este interage, estas fornecendo uma analiticidade por partes ao seu campo de deformação, o qual se revelou com regiões cuja derivada é contínua, e regiões cuja derivada lembra a uma distribuição de valores. Estas últimas estariam relacionadas às descontinuidades, e teriam uma assinatura ao longo de várias nanomanipulações, revelando, pois, um efeito o qual se poderia batizar de memória. Experimentalmente, uma análise baseada na teoria desenvolvida leva a crer que isto de fato ocorre, e uma discussão para tentar justificar tal fato será feita.

Assim, condições há, agora, de se fornecer uma justificativa ao título deste trabalho, feito este o qual liquidará quaisquer outros comentários de natureza introdutória, a não ser dois e aqueles concernentes à estrutura deste trabalho: a dinâmica desenvolvida para explicar os dados experimentais observados pelo LNS, por descrever a evolução temporal dum campo de deformação, batiza-se elastodinâmica e, ao produzir resultados similares aos que se observaram, pode ser dita como fornecendo a compreensão do fenômeno. No entanto, o estado final desta dinâmica é um regime estático, o qual, então, por ser relativo a um campo de deformação, adjetiva-se elastostático e, por ser sensível às condições iniciais e de contorno, cujos efeitos podem ser identificados por comportamentos característicos do campo de deformação, permite que seja caracterizado.

Se esta dissertação bem-sucedder-se, este título fará sentido, e ela terá contribuído para o entendimento da física fundamental de nanotubos de carbono sobre substratos. Quiçá, ainda, auxilie a discussão das aplicações deste

---

<sup>17</sup>Parafrazeando Hélio Chacham.

<sup>18</sup> Ver nota de rodapé 15.



tipo de sistema, como no caso da construção de nanocircuitos integrados por engenharia de deformação de nanotubos de carbono.

Por fim, espera-se que se extrapolem os conhecimentos aqui obtidos para a compreensão doutros fenômenos de interesse, como, por exemplo, as propriedades elásticas de nanotubos de carbonos imersos em meios tridimensionais [46], o entendimento da interação entre agregados de nanotubos de carbono com superfícies, ou o uso dos gradientes de deformação observados nas serpentinas de carbono para retificação térmica. O primeiro exemplo poderia contribuir para a compreensão sobre como nanotubos de carbono reforçam materiais, como o cimento [51]; o segundo, talvez, para o desenho de melhores adesivos feitos a partir de nanotubos de carbono [52, 53], e o terceiro, finalmente, contribuiria para o desenvolvimento de diodos térmicos[47, 48, 49, 50].

### **Questões de ordem prática**

As últimas palavras desta Introdução têm como objetivo comentar questões de ordem prática acerca deste trabalho.

### **Estrutura**

Esta dissertação se estrutura da seguinte forma: no capítulo 1 se fornece o formalismo o qual permeará todo o trabalho. Se optou por assim fazê-lo pela motivação descrita no parágrafo anterior, uma vez que todo o léxico usado envolve, duma maneira ou outra, noções de Teoria da Elasticidade. Nele se constroem os conceitos e as equações fundamentais desta teoria, utilizando, *da capo*, uma notação tensorial. Também se faz uma digressão sobre fonôns, principalmente sob um ponto de vista clássico e com cristais com mais dum átomo por célula unitária, com o intuito de, logo após, ser mostrado como fenômenos de deformação elástica alteram o espectro vibracional dum sólido. Isto, por fim, dá embasamento ao que segue, e se mostra como nanotubos de carbono têm suas frequências normais de vibração alteradas por deformações relativas, fato o qual será usado por todo o trabalho.

Já no capítulo 2 se faz uma revisão da literatura relacionada ao problema definido, nesta Introdução, para esta dissertação. Uma pergunta a qual se pode fazer sobre um tal capítulo é por que não simplesmente mencionar a literatura, ao invés de discutí-la? A isto se responde que, além das motivações apresentadas, se acredita que uma perspectiva aprofundada da literatura auxilie diretamente a originalidade dum trabalho científico. Especificamente, se discutem os seguintes artigos: [35] e [37], com o objetivo de motivar o estudo de serpentinas de carbono e apresentar alguns dados experimentais sobre este sistema; [42] e [63], com o objetivo de apresentar sistemas nos quais se indu-

ziram deformações elásticas de longo alcance em nanotubos de carbono, e, por fim, [46], com o objetivo de apresentar um sistema experimental o qual permita o estudo de nanotubos de carbono individuais e imersos num meio tridimensional.

Já no capítulo 3 se faz uma descrição breve da aparalheagem experimentais do LNS e dos resultados experimentais descritos em [29]. O intuito é, em primeiro lugar, dar um panorama do estado das técnicas e aparatos do LNS quando da facção deste trabalho e, também, apresentar ao leitor o objeto de estudo da teoria fenomenológica a qual será apresentada a seguir, duma maneira puramente descritiva.

Deixa-se, desde já, claro que nenhum dos resultados discutidos nos capítulos 2 e 3 são de autoria do autor desta dissertação.

Entretanto, os dois últimos capítulos, 4 e 5, versam sobre o mencionado acima, nesta Introdução, e são, até que se tenha notícia do contrário, com exceção da subseção 1.2.3, as únicas partes desta dissertação com conteúdo cientificamente original.

Ao longo do capítulo 4, se deduz a comentada equação elastodinâmica, (4.14), e são mostrados resultados de simulações computacionais, a partir duma versão discretizada desta equação, a (4.25), e se analisam diversos casos os quais apresentam analogias com o discutido no capítulo 3. Por outro lado, ao longo do capítulo 5, se utilizam os resultados mostrados nos capítulos 3 e 4 para se tentar fazer uma análise dos dados experimentais, *vis-a-vis* o observado nas simulações numéricas, estabelecendo, pois, uma fenomenologia para os experimentos realizados pelo LNS e colaboradores.

A conclusão, capítulo 6, vem para fazer um apanhado geral do feito e sugere futuros experimentos a se realizarem pelo LNS.

## Notas de rodapé

Como dito acima, estas vêm em profusão. Mas têm alguns propósitos.

O primeiro, de trazer à tona comentários os quais preencham lacunas suscitadas pelas linhas de raciocínio urdidas ao texto. O segundo, de trazer à tona idéias acessórias, mas relevantes, as quais são conseqüências diretas do que se apresenta. O terceiro, de colocar em segundo plano desenvolvimentos teóricos e definições úteis à compreensão do texto, mas potencialmente de conhecimento de boa fração dos potenciais leitores deste trabalho.

Se fazem referências cruzadas às notas de rodapé, e estas têm sua numeração reiniciada a cada capítulo. Portanto, foi convenção se explicitar o capítulo ao qual pertencia a nota de rodapé se este não fosse o em questão, e não se o fez, caso contrário. Em primeira análise, talvez haja alguma

confusão, mas não são muitas as referências intercapitulares dessas notas.

## Bibliografia

Deve-se dizer que tópicos já tratados, de forma eficaz, noutras teses e dissertações do LNS e colaboradores, não serão tratados nesta dissertação, salvo quando redundância implicar em completeza. Tais tópicos consistem, essencialmente, em

- Espectroscopia Raman;
- Propriedades básicas do grafeno e dos nanotubos de carbono;
- Detalhes técnicos das aparelhagens experimentais do LNS.

Assim, sempre que se omitirem informações, remeteremos o leitor à bibliografia de interesse. Entretanto, já o fazemos, de antemão, às seguintes: [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31].

Termina esta Introdução com as palavras do Professor Antônio F. R. de Toledo Piza: “um livro escrito representa também o fim do empenho necessário para escrevê-lo. Entrego a liberdade daí resultante a quem ela pertence” [9]. Onde “livro”, leia-se “dissertação”.

29 de dezembro de 2012

*Post-scriptum*: tal como dito no Resumo, a compreensão da fenomenologia aqui tratada sofreu considerável aprofundamento, no ano subsequente à defesa desta dissertação de mestrado. Sob um ponto de vista prático, como lá dito, isto acarretou na elaboração dum trabalho científico, o qual está em processo de publicação e cuja referência bibliográfica, quando isso se der, se adicionará à dissertação como folha de rosto.

Sob um ponto de vista teórico, no entanto, isto alterou, de forma crucial, alguns dos resultados centrais que se expuseram nesta dissertação. Surgiu, então, uma nova questão prática ao autor deste trabalho: realizar as correções estruturais, reformulando, assim, algumas partes de maneira extensa, ou manter o já feito, indicando, quando necessário, os locais que sofreram reformulações?

O autor optou pela segunda. E, para isto, houve três motivos: em primeiro lugar, uma rescrita de partes duma dissertação de mestrado requer uma quantidade de trabalho considerável, o que implica num tempo considerável, algo nem sempre disponível. Em segundo lugar, a ausência de reformulações torna a dissertação, tal como inicialmente escrita, documento histórico, o qual ilustra o processo de elaboração do conhecimento que, numa etapa posterior, se concluiu. Por fim, em terceiro lugar, o artigo é um bom resumo das mudanças que se realizou, podendo um leitor interessado comparar ambos os documentos e, caso necessite, entender as mudanças que se fariam necessárias.

Desta forma, correções feitas sob recomendação da banca avaliadora foram aquelas dentro do contexto inicial do trabalho, cuja alma era a equação (4.25). Aos pontos que

sofreram modificações essenciais, notas com título “*Post scriptum*”<sup>19</sup> foram adicionadas, e todas elas datam da mesma época, a saber, a indicada abaixo.

LCPAMM

6 de fevereiro de 2014

---

<sup>19</sup>Usando, assim, esta expressão na sua conotação historicamente primeira.

# Capítulo 1

## Revisão teórica

### 1.1 Teoria da Elasticidade

O grande número de átomos que um nanotubo de carbono possui torna intuitivo tratá-lo como um sistema sólido contínuo. Evidentemente, a validade deste tratamento depende da comparação das propriedades inferidas, a partir desta modelagem, com experimentos, uma vez que a baixa dimensionalidade do nanotubo pode, em princípio, levá-lo a um comportamento exclusivamente quântico.

Já é fato da literatura, porém<sup>1</sup>, que a linguagem clássica da Teoria da Elasticidade é apropriada a nanotubos de carbono, e diversas de suas propriedades podem ser interpretadas sob essa ótica. Esta subseção, portanto, tem como propósito introduzir os conceitos básicos desta Teoria, os quais serão usados mais adiante na discussão sobre nanotubos de carbono sob deformações<sup>2</sup>.

Nas primeiras duas subseções, 1.1.1 e 1.1.2, se introduzem os conceitos mais fundamentais para se descreverem as propriedades elásticas dum sólido, os quais são deformação e tensão e os respectivos tensores associados, traduzindo-se também a Segunda Lei de Newton, (1.15), para este formalismo. Na subseção que a sucede, 1.1.3, faz-se a suposição dum sólido elástico sob pequenas deformações<sup>3</sup>, faz-se um tratamento termodinâmico para um sólido contínuo e deduz-se as equações de estado as quais relacionam deformação e tensão, a chamada Lei de Hooke, equação (1.25) ou (1.26).

---

<sup>1</sup>Ver, por exemplo, [3, 4].

<sup>2</sup>Ela se baseia inteiramente em [10], tendo, pois, um tratamento matemático preciso, mas menos rigoroso. Para uma formulação matemática moderna e elegante, com uso da Análise Funcional e Geometria Diferencial, conferir o excelente texto de [11].

<sup>3</sup> Um comentário pertinente acerca das limitações deste regime é feito no fim da seção 1.3.

Posteriormente, na subseção 1.1.4 se apresentam dois exemplos de sistemas com tensores de deformação constante, a extensão simples e a compressão unilateral, de maneiras a ilustrar o formalismo desenvolvido e a introduzir os conceitos de módulo de Young e razão de Poisson. Por fim, a subseção 1.1.5 utiliza as (1.15) e (1.25) e deduz (1.37), a equação de equilíbrio elástico em sua forma vetorial.

### 1.1.1 Deformação

Primeiramente, comecemos a discussão sobre como se descreve a deformação num corpo contínuo. Suponhamos que um corpo ocupe uma certa região  $\mathcal{V}$  do espaço euclidiano  $\mathbf{R}^3$ . Suponhamos, agora, que, após um fenômeno físico, o corpo deixe de ocupar  $\mathcal{V}$  e passe a ocupar  $\mathcal{V}'$ . Em termos dos constituintes do corpo, é como se disséssemos que um ponto  $\mathbf{r} \in \mathcal{V}$  é levado em outro  $\mathbf{r}'(\mathbf{r}) \in \mathcal{V}'$ , com a função  $\mathbf{r}'$  sendo bijetiva. Se o fenômeno que levou o corpo de  $\mathcal{V}$  a  $\mathcal{V}'$  não puder ser escrito como a composição duma translação com uma rotação, então diz-se que o corpo sofreu uma deformação<sup>4</sup>.

Mantendo a mesma notação do parágrafo acima, suponhamos, agora, um corpo deformado, e definamos  $\mathbf{u}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{r}'(\mathbf{r}) - \mathbf{r}$ , seu vetor de deformação calculado no ponto  $\mathbf{r}$ . Suponhamos, agora, dois pontos arbitrários  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  de  $\mathcal{V}$ , separados por uma distância infinitesimal  $d\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$  de módulo

$$dl = \sqrt{dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2} \quad (1.1)$$

em que denotamos  $d\mathbf{r} = (dx_1, dx_2, dx_3)$ . Após a deformação, os pontos  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  serão levados em  $\mathbf{r}'_2(\mathbf{r}_2), \mathbf{r}'_1(\mathbf{r}_1)$ , e a distância entre ambos será  $d\mathbf{r}' = \mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}'_1$ , com módulo

$$dl' = \sqrt{dx_1'^2 + dx_2'^2 + dx_3'^2} \quad (1.2)$$

Através da definição de vetor de deformação, podemos escrever a diferença entre as distâncias entre os dois pontos antes e depois da deformação como

$$d\mathbf{r}' - d\mathbf{r} = (\mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}_2) - (\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1) = \mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1 \equiv d\mathbf{u} \quad (1.3)$$

Se imaginarmos, agora, a deformação pequena, então podemos expandir  $d\mathbf{u}$  em primeira ordem como função da distâncias entre os dois pontos iniciais,

---

<sup>4</sup>Notemos que, pelo caráter bijetivo da função que descreve a mudança de forma do corpo, se conhecido  $\mathbf{r}'(\mathbf{r})$  para todo  $\mathbf{r} \in \mathcal{V}$ , então a deformação do corpo e os tipos de força necessários para realizá-la são completamente determinados, uma vez que se sabem quais são as novas distâncias relativas entre os constituintes do corpo.

o que nos permite re-escrever a (1.3), em termos de coordenadas, como<sup>5</sup>

$$dx'_i = du_i + dx_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k + dx_i \quad (1.4)$$

Portanto, se substituirmos a (1.4) na (1.2), obteremos

$$\begin{aligned} dl'^2 &= \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} dx_i dx_k + 2 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k dx_i + dl^2 = \\ &= \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) dx_i dx_k + dl^2 \equiv \\ &\equiv 2u_{ik} dx_i dx_k + dl^2 \end{aligned} \quad (1.5)$$

e a (1.5) define o tensor de deformação<sup>6</sup>,

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \quad (1.6)$$

O tensor de deformação possui duas propriedades evidentes da sua definição (1.6): certamente, é uma função dos pontos do sólido não deformado, isto é,  $u_{ik} = u_{ik}(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{r} \in \mathcal{V}$ , e é simétrico para todos os pontos de  $\mathcal{V}$ , isto é,  $u_{ik} = u_{ki}$ .

Por ser simétrico, dado  $\mathbf{r} \in \mathcal{V}$ , podemos diagonalizá-lo  $u_{ik}$  em torno dum dado  $\mathbf{r}^7$  e estudar o que acontece com as distâncias dentro do sólido, após a deformação, para pontos infinitesimalmente próximos de  $\mathbf{r}$ . Sendo este o caso, então, seja  $u_{ik} = \delta_{ik} u^{(k)}$ . Se substituirmos isso na (1.5), obtemos<sup>8</sup>

$$dl'^2 = (1 + 2u^{(k)}) dx_k^2 \quad \rightarrow \quad \frac{dx'_k - dx_k}{dx_k} = \sqrt{1 + 2u^{(k)}} - 1 \approx u^{(k)} \quad (1.7)$$

em que a aproximação feita em (1.7) o foi, assim como em (1.4), se considerando a deformação descrita por  $u_{ik}$  como sendo pequena<sup>9</sup>. Neste mesmo

<sup>5</sup>Na (1.4), assim como no que seguirá, utilizamos a seguinte notação: índices repetidos pressupõem uma soma de 1 a 3, o que equivale à notação de Einstein sem a soma num quarto índice.

<sup>6</sup>Em inglês, *strain tensor*.

<sup>7</sup>Isto nos é garantido por álgebra linear. No entanto, diagonalizar  $u_{ik}$  para um ponto não implica fazê-lo para todos os pontos de  $\mathcal{V}$ .

<sup>8</sup>Notemos que a fórmula para o elemento de distância permanece válida mesmo após a mudança dos eixos cartesianos para aqueles que diagonalizam o tensor  $u_{ik}$  nas vizinhanças de  $\mathbf{r}$ : isto se dá pela simetria do tensor, que admite uma base ortonormal que o diagonalize.

<sup>9</sup>Vale a pena discutir um pouco este regime: com a exceção dalguns casos pontuais, como a deformação duma barra delgada transversalmente a seu eixo, em que, mesmo para deformações pequenas, os deslocamentos produzidos são bem maiores que a unidade, tem-se, em geral, que pequenas deformações implicam pequenos deslocamentos, e, conseqüentemente, obedecem ao mesmo regime que fornece a (1.7). Como dito na nota de rodapé 3, uma discussão dos limites deste regime, para nanotubos de carbono, é discutido no fim da seção 1.3.

regime, a (1.7) nos permite escrever a variação relativa de volume nas redondezas de  $\mathbf{r}$ ,

$$\begin{aligned} dV' &= dx'_1 dx'_2 dx'_3 \approx (1 + u^{(1)})(1 + u^{(2)})(1 + u^{(3)})dV \approx \\ &\approx (1 + u^{(1)} + u^{(2)} + u^{(3)})dV \quad \rightarrow \quad \frac{dV' - dV}{dV} \approx u_{ii} \end{aligned} \quad (1.8)$$

As (1.7), (1.8), portanto, nos fornecem uma interpretação para o tensor de deformação: quando diagonalizado em torno dum ponto  $\mathbf{r} \in \mathcal{V}$ , suas componentes fornecem a variação relativa de comprimento infinitesimal na direção dos eixos de diagonalização do tensor, e seu traço fornece a variação relativa de volume nas vizinhanças de  $\mathbf{r}$ . Não à toa, seu nome em inglês é melhor traduzido como “tensor de deformação relativa”.

Como um último detalhe, vale notar que, no regime de pequenas deformações, o tensor, ao eliminarmos seus termos quadráticos, pode ser aproximado por

$$u_{ik} \approx \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (1.9)$$

## 1.1.2 Tensão

Agora, passemos à discussão sobre como se descrevem as forças internas que surgem num corpo quando este é deformado.

Em primeiro lugar, consideremos sólidos diferentes, em comportamento, de piezo ou piroelétricos. Isto é, sólidos para os quais não surgem forças de longo alcance quando de deformação ou aquecimento. Salvo estes casos, que requerem uma descrição diferente da que seguirá, sólidos, em geral, possuem forças, entre seus elementos constituintes, duma natureza molecular, do tipo van der Waals, as quais, em termos da ordem de grandeza da dimensão espacial dum sólido, podem ser ditas pontuais<sup>10</sup>, ou seja, dado um ponto  $\mathbf{r} \in \mathcal{V}$ , a resultante  $\mathbf{F}(\mathbf{r})$  das forças que nele atuam é devida unicamente aos seus vizinhos imediatos, que estão dentro dum volume infinitesimal  $d^3r$  ao seu redor.

Suponhamos  $\mathbf{r}$  no interior de  $\mathcal{V}$ . Pela Terceira Lei de Newton, para cada força que um vizinho em  $d^3r$  realiza em  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{r}$  realiza uma outra, neste mesmo

---

<sup>10</sup>Como é sabido, o potencial de Lennard-Jones é da forma  $\frac{A_1}{r^{12}} - \frac{A_2}{r^6}$ ,  $r$  sendo a distância entre as partículas envolvidas na interação, e  $A_1$  e  $A_2$  constantes positivas. As forças moleculares vão a zero, portanto, com a sétima potência de  $1/r$ . Se supusermos as distâncias entre dois constituintes vizinhos dum sólido,  $r_o$ , como da ordem de Angstroms, e considerarmos, neste mesmo sólido, dois pontos separados por uma distância dum micrômetro, então a força entre esses dois pontos se reduz por  $1/r_o^{28}$  da força entre dois vizinhos.



vizinho, em direção e sentido contrário. Portanto, a resultante  $\mathbf{F}(\mathbf{r})$  adicionada à soma de todas as forças que  $\mathbf{r}$  causa nos arredores pertencentes a  $\mathcal{V}$ ,  $\tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{r})$ , é nula. Se estendermos este argumento para os pontos da superfície  $\mathcal{S}$  de  $\mathcal{V}$ , todos estes possuem vizinhos fora de  $\mathcal{V}$ , e, pois, para eles, podemos ter  $\mathbf{F}(\mathbf{r}) + \tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{r}) \neq 0$ .

A conclusão, pois, que tiramos desta discussão é que a Terceira Lei de Newton mais a natureza de contato das forças entre os constituintes dum sólido obrigam-no a ter uma força total  $\mathbf{F}_R$  não nula se, e somente se, houver forças externas não nula atuando na sua superfície  $\mathcal{S}$ .

Em termos matemáticos, a conclusão acima implica que a relação entre cada componente da força total do sólido  $\mathbf{F}_R$  e da força volumétrica  $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ <sup>11</sup> deve envolver contribuições unicamente superficiais. Em símbolos, beginequation  $F_{R,i} = \int_{\mathcal{V}} F_i(\mathbf{r}) d^3r = \oint_{\mathcal{S}} c_i(\mathbf{r}) d^2r$  com  $c_i(\mathbf{r})$  é uma função a ser determinada por considerações físicas. A passagem nesta (1.1.2) para um integral superficial se torna possível se  $F_i(\mathbf{r})$  for igual ao divergente dum função, pelo teorema de Stokes<sup>12</sup>, o que, em notação tensorial, fica

$$F_i(\mathbf{r}) \equiv \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}(\mathbf{r}) \rightarrow F_{R,i} = \int_{\mathcal{V}} F_i(\mathbf{r}) d^3r = \oint_{\mathcal{S}} \sigma_i(\mathbf{r}) \cdot d^2\mathbf{r} = \oint_{\mathcal{S}} \sigma_{ik}(\mathbf{r}) d^2x_k \quad (1.10)$$

Por conseqüência da discussão acima e da definição de torque, os torques que atuam num sólido devem deverão também ser não nulos somente na sua superfície. Isto é, deveremos ter, para o torque resultante  $\mathbf{T}_R$ <sup>13</sup> do sólido,

$$\mathbf{T}_R = \oint_{\mathcal{S}} \mathbf{c}(\mathbf{r}) d^2r \longleftrightarrow \mathbf{T}_{R,ik} = \oint_{\mathcal{S}} c_{ik}(\mathbf{r}) d^2r = \int_{\mathcal{V}} (F_i(\mathbf{r})x_k - F_k(\mathbf{r})x_i) d^3r \quad (1.11)$$

em que a equivalência foi usada para definir a notação tensorial para  $\mathbf{T}_R$ , e, de novo,  $\mathbf{c}$  representa um vetor qualquer, função de  $\mathbf{r}$ , que será determinado por considerações físicas. A última expressão de (1.11) vale, por (1.10),

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{V}} (F_i(\mathbf{r})x_k - F_k(\mathbf{r})x_i) d^3r &= \int_{\mathcal{V}} \left( \frac{\partial \sigma_{il}}{\partial x_l}(\mathbf{r})x_k - \frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial x_l}(\mathbf{r})x_i \right) = \\ &= \int_{\mathcal{V}} \frac{\partial}{\partial x_l} (\sigma_{il}(\mathbf{r})x_k - \sigma_{kl}(\mathbf{r})x_i) d^3r - \int_{\mathcal{V}} \left( \sigma_{il}(\mathbf{r}) \frac{\partial x_k}{\partial x_l} - \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \frac{\partial x_i}{\partial x_l} \right) d^3r = \\ &= \oint_{\mathcal{S}} (\sigma_{il}(\mathbf{r})x_k - \sigma_{kl}(\mathbf{r})x_i) d^2x_l - \int_{\mathcal{V}} (\sigma_{ik}(\mathbf{r}) - \sigma_{ki}(\mathbf{r})) d^3r \end{aligned} \quad (1.12)$$

<sup>11</sup>No que segue,  $\mathbf{F}(\mathbf{r})$  terá um caráter volumétrico: será a força resultante, por unidade de volume, atuando num ponto  $\mathbf{r} \in \mathcal{V}$  do sólido.

<sup>12</sup>Do qual faremos uso constante nas derivações que aqui seguem, sem fazer menção explícita.

<sup>13</sup>Seguindo a notação de [10], o torque será definido como  $\mathbf{F}(\mathbf{r}) \times \mathbf{r}$ .

Obteremos o torque em função duma soma superficial, se o tensor  $\sigma_{ik}(\mathbf{r})$  for simétrico para todo  $\mathbf{r} \in \mathcal{V}^{14}$ , donde, finalmente,

$$\mathbf{T}_{R,ik} = \oint_S (\sigma_{il}(\mathbf{r})x_k - \sigma_{kl}(\mathbf{r})x_i) d^2x_l \quad (1.13)$$

Uma interpretação física para o tensor  $\sigma_{ik}(\mathbf{r})$  é vista a partir da (1.10): é a quantidade de pressão que uma força na direção  $i$  faz sobre um elemento de área do sólido, no entorno do ponto  $\mathbf{r}$ , de maneiras a deslocá-lo na direção  $k$ . Por simetria, ela equivale à pressão que uma força na direção  $k$  faz sobre um elemento de área do sólido para movimentá-lo na direção  $i$ . Desta forma, o tensor  $\sigma_{ik}$  é denotado tensor de tensão, suas componentes diagonais sendo ditas as tensões axiais, e as não-diagonais, tensões de cisalhamento<sup>15</sup>.

A interpretação física de  $\sigma_{ik}$  se torna mais aparente se ilustramo-na através dum exemplo, a saber, o caso em que um sólido está imerso num meio que exerce pressão  $p$  uniforme em si, chamado o caso de pressão hidrostática. Esta situação se caracteriza pelo fato das forças atuantes no sólido serem sempre normais a sua superfície<sup>16</sup>. Isto, matematicamente, implica que o tensor de tensão seja diagonal:

$$\sigma_{ik}(\mathbf{r}) = -p\delta_{ik}, \quad \mathbf{r} \in \mathcal{V} \quad (1.14)$$

em que  $p > 0$ , o sinal provém do fato das forças exercidas pelo meio serem anti-paralelas aos vetores normais da superfície de  $\mathcal{V}$  e colocamos que  $\mathbf{r} \in \mathcal{V}$  pois a tensão se transmite, como discutido na roda de rodapé 16, para dentro do sólido. Portanto, as componentes de  $\sigma_{ik}$  são simplesmente iguais à pressão exercida pela meio.

Pela Segunda Lei de Newton, um sólido estará em equilíbrio dinâmico quando, dado um ponto qualquer arbitrário seu, a força resultante nele,  $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ , for nula. Em vistas da (1.10), esta condição se traduz como

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}(\mathbf{r}) + F_i^{ext}(\mathbf{r}) = 0 \quad (1.15)$$

em que foi admitida a possibilidade de existirem forças externas atuantes no corpo da forma  $\mathbf{F}_R^{ext} = \int_{\mathcal{V}} \mathbf{F}^{ext}(\mathbf{r})d^3r$ . No caso dum campo gravitacional,

<sup>14</sup>Uma justificativa mais rigorosa deste fato se encontra em [10], p. 7.

<sup>15</sup>Em inglês, *stress tensor*.

<sup>16</sup> O que é razoável: as forças normais à superfície são transmitidas pelo sólido até uma outra extremidade sua, enquanto que as forças tangenciais são equilibradas pelo próprio meio em que ele está imerso, que realiza, num mesmo ponto, forças tangenciais de igual magnitude mas de sentido contrário, anulando, pois, as tensões de cisalhamento, e fazendo o sólido não as sentir.

$\mathbf{F}_i^{ext}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})g_i$ , com  $\rho(\mathbf{r})$  a densidade do sólido no ponto  $\mathbf{r}$ , e  $\mathbf{g} = (g_1, g_2, g_3)$  o vetor para onde aponta o campo gravitacional.

Como um último comentário ao desenvolvido nesta subseção, vale notar que se deve adicionar à equação (1.15) as condições de fronteira do sólido. No caso de pressões axiais, esta condição se traduz como

$$\sigma_{ik}(\mathbf{r})n_k(\mathbf{r}) = P_i(\mathbf{r}), \mathbf{r} \in \mathcal{S}, i = 1, 2, 3 \quad (1.16)$$

em que  $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = (n_1(\mathbf{r}), n_2(\mathbf{r}), n_3(\mathbf{r}))$  é o vetor normal a  $\mathcal{S}$  em  $\mathbf{r}$ , e  $P_i$  são as pressões dadas por considerações físicas.

### 1.1.3 Lei de Hooke para sistemas contínuos

Dado um sólido deformável ser um sistema, por assim dizer, “grande”, é razoável supor que se podem escrever equações fundamentais termodinâmicas para ele. Para tanto, porém, é necessário saber qual o trabalho realizado por um sólido quando ele sofre deformações.

Assim sendo, suponhamos que forças externas deformem um corpo de volume  $\mathcal{V}$ , gerando nele pressões internas representadas por um tensor de tensão  $\sigma_{ik}(\mathbf{r})$  e levando cada ponto  $\mathbf{r} \in \mathcal{V}$  a um ponto  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \delta\mathbf{u}(\mathbf{r}) \in \mathcal{V}'$ . O trabalho<sup>17</sup> realizado neste processo será, portanto,  $\delta\mathcal{W} = \int_{\mathcal{V}} \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \delta\mathbf{u}(\mathbf{r}) d^3r$ , com, mais uma vez,  $\mathbf{F}(\mathbf{r})$  representando a força, por unidade de volume, dentro do sólido, no ponto  $\mathbf{r}$ . Em termos de componentes, usando a simetria de  $\sigma_{ik}$  e tomando os limites adequados, obtemos

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{W} &= \int_{\mathcal{V}} \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \delta\mathbf{u}(\mathbf{r}) d^3r = \int_{\mathcal{V}} \left( \frac{\partial\sigma_{ik}}{\partial x_k}(\mathbf{r})\delta u_i(\mathbf{r}) \right) d^3r = \\ &= \oint_{\mathcal{S}} \sigma_{ik}(\mathbf{r})\delta u_i(\mathbf{r}) d^2x_k - \int_{\mathcal{V}} \sigma_{ik}(\mathbf{r}) \frac{\partial\delta u_i}{\partial x_k}(\mathbf{r}) d^3r \xrightarrow{\mathcal{S} \rightarrow \infty} \\ &\xrightarrow{\mathcal{S} \rightarrow \infty} - \int_{\mathcal{V}} \sigma_{ik}(\mathbf{r}) \frac{\partial\delta u_i}{\partial x_k}(\mathbf{r}) d^3r \quad \sigma_{ik} \equiv \sigma_{ki} \\ &\stackrel{\sigma_{ik} \equiv \sigma_{ki}}{=} \frac{-1}{2} \int_{\mathcal{V}} \sigma_{ik}(\mathbf{r}) \left( \frac{\partial\delta u_i}{\partial x_k}(\mathbf{r}) + \frac{\partial\delta u_k}{\partial x_i}(\mathbf{r}) \right) d^3r = \\ &= \frac{-1}{2} \int_{\mathcal{V}} \sigma_{ik}(\mathbf{r}) \delta \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k}(\mathbf{r}) + \frac{\partial u_k}{\partial x_i}(\mathbf{r}) \right) d^3r = - \int_{\mathcal{V}} \sigma_{ik}(\mathbf{r}) \delta u_{ik}(\mathbf{r}) d^3r \end{aligned} \quad (1.17)$$

Na (1.17), cabem clarificações: o limite  $\mathcal{S} \rightarrow \infty$  significa que considerou-se um corpo grande e sem deformações nas suas bordas; já na última passagem,

<sup>17</sup>Trabalho, neste caso, virtual, como a notação indica.

usou-se a (1.9), com  $u_{ik}(\mathbf{r})$  o tensor de deformação do sólido, no limite de pequenas deformações.

Como a região de integração, neste caso,  $\mathcal{V}$ , é arbitrária<sup>18</sup>, concluímos então que a densidade volumétrica infinitesimal<sup>19</sup> de trabalho realizada pelas tensões internas do corpo dá-se por

$$\delta\omega(\mathbf{r}) = \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \delta\mathbf{u}(\mathbf{r}) = -\sigma_{ik}(\mathbf{r})\delta u_{ik}(\mathbf{r}) \quad (1.18)$$

De posse de (1.18), é possível, portanto, escrever as equações termodinâmicas para um sólido. Antes, porém, são necessárias algumas hipóteses físicas.

Em primeiro lugar, sólidos podem se deformar de dois modos diferentes. A deformação é dita plástica se, após ser deformado, o sólido não retorna ao seu estado inicial, quando diz-se que uma deformação residual sobra. Por outro lado, se o contrário ocorre, isto é, o sólido retorna ao seu estado inicial após ser deformado, devido às tensões internas que realizam forças na direção contrária àquela das forças originalmente aplicadas, então a deformação é dita elástica, para o que não há deformação residual. Para deformações pequenas, contexto em que entram as equações (1.9) e (1.18), a experiência mostra ser razoável supor um regime elástico.

Em segundo lugar, para serem estabelecidas equações termodinâmicas, é preciso que os processos envolvidos sejam quase-estáticos. No que tange as deformações, é necessário que elas ocorram lentas, de tal maneira que o sólido atinja o equilíbrio em cada instante de tempo. Se isso for considerado como verdade, então, dentro deste contexto, deformações elásticas são reversíveis. Isto é razoável também, em vistas da experiência.

Portanto, isto posto, as hipóteses de elasticidade e quase-estaticidade serão usadas no tratamento que segue, a primeira implicando as (1.9), (1.18), e a segunda sob a forma das equações fundamentais que serão definidas, as quais envolverão as quantidades termodinâmicas por unidade de volume. Assim, pela primeira lei da termodinâmica, a variação de energia volumétrica dum sólido num processo de deformação é dada pela quantidade de calor absorvida menos o trabalho realizado pelas tensões internas, dado por (1.18), isto é,

$$d\varepsilon = dq - d\omega = Tds + \sigma_{ik}du_{ik} \quad (1.19)$$

Para o caso da compressão hidrostática, dado pela (1.14), a (1.8), considerando variações relativas de volume  $dv = \frac{dV}{V}$ , fornecerá, se substituída na

---

<sup>18</sup>Pode ser tomado como um volume arbitrário dentro do sólido, e não só o volume do sólido inteiro.

<sup>19</sup>Neste caso, o termo ‘infinitesimal’ se refere a um deslocamento infinitesimal dos constituintes do sólido, sob ação de forças finitas.

(1.19),  $d\varepsilon = Tds - pdv$ , que remonta à relação usualmente encontrada em termodinâmica.

Em termos da energia livre de Helmholtz,  $f = \varepsilon - Ts$ , (1.19) se torna

$$df = -sdT + \sigma_{ik} du_{ik} \quad (1.20)$$

A lei de Hooke aqui pretendida deriva justamente de aproximarmos a energia livre de Helmholtz volumétrica, a qual obedece (1.20), para termos até quadráticos nas deformações relativas, e usarmos a relação  $\sigma_{ik} = (\partial f / \partial u_{ik})_T$  para obtermos uma relação linear entre deformação e tensão num sólido. A justificativa para a expansão da energia de Helmholtz volumétrica até termos quadráticos nas deformações reside no fato de serem as deformações pequenas.

Se considerarmos um corpo elástico não deformado que o será isotérmicamente, então seu estado de equilíbrio ocorre na ausência de deformações e a uma certa temperatura  $T_o$  fixa. Isto, em particular, implica que, quando  $u_{ik} = 0$ , não há tensões no corpo devido a efeitos térmicos, *i.e.*,  $\sigma_{ik} = 0$ . Como, no entanto,  $\sigma_{ik} = (\partial f / \partial u_{ik})_T$ , então vemos que, na expansão de  $f$  em potências de  $u_{ik}$ , não pode haver termos lineares em  $u_{ik}$ , que levariam a termos de energia proporcionais a  $T$ .

Quanto aos termos de ordem superior, para corpos isotrópicos é desejável que  $f$  seja um escalar, isto é, invariante por quaisquer transformações<sup>20</sup> que o tensor de deformação possa sofrer. Os dois escalares, funções quadráticas de  $u_{ik}$ , independentes que se podem formar com um tensor simétrico como  $u_{ik}$  são  $u_{ll}^2$  e  $u_{ik}u_{ik} \equiv u_{ik}^2$ . Portanto, teremos<sup>21</sup>

$$f = f_o + \frac{\lambda}{2} u_{ll}^2 + \mu u_{ik}^2 \quad (1.21)$$

em que  $\lambda$  e  $\mu$  são chamados os coeficientes de Lamé. (1.21) pode, por sua vez, ser modificada, separando contribuições de mudança de forma sem mudança de volume, chamadas deformações de cisalhamento, de contribuições de mudança de volume sem mudança de forma, chamadas deformações hidrostáticas. Uma deformação cisalhamento, em vistas da (1.8), é, por definição, uma para a qual  $u_{ll} = 0$ . Já uma hidrostática é outra para a qual as deformações axiais são todas de mesma magnitude e para qual não há deformações tangenciais, isto é,  $u_{ik} = (1/3)\delta_{ik}u_{ll}$ <sup>22</sup>. Tendo isto em vista, e usando a identidade

$$u_{ik} = \left(u_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}u_{ll}\right) + \frac{1}{3}\delta_{ik}u_{ll} \quad (1.22)$$

<sup>20</sup>Rotações ou translações.

<sup>21</sup>Para cristais, como veremos adiante, esta relação muda, pois a condição de invariância por transformações do tensor  $u_{ik}$  é relaxada.

<sup>22</sup>O que concorda, como se verá adiante, com a (1.14).

teremos

$$f = f_o + \frac{\kappa}{2}u_{ll}^2 + \mu \left( u_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}u_{ll} \right)^2 \quad (1.23)$$

em que  $\kappa = \lambda + \frac{2}{3}\mu$  é chamado módulo de compressão hidrostática, e, por analogia,  $\mu$  é o módulo de cisalhamento. Como a energia deve ser mínima quando de equilíbrio, a forma quadrática<sup>23</sup> dada por (1.21) deve ser positiva. Para cobrir os casos ou só de compressão hidrostática, ou só cisalhamento, isto implica que  $\kappa, \mu > 0$ .

Para finalmente obter a lei de Hooke, o diferencial da energia  $f$  dada pela (1.23) é

$$df = \left( \kappa u_{ll} \delta_{ik} + 2\mu \left( u_{ik} - \frac{1}{3}u_{ll} \delta_{ik} \right) \right) du_{ik} \quad (1.24)$$

donde, pois

$$\sigma_{ik} = \kappa u_{ll} \delta_{ik} + 2\mu \left( u_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}u_{ll} \right) \quad (1.25)$$

ou, invertendo para  $u_{ik}$ <sup>24</sup>,

$$u_{ik} = \frac{\delta_{ik}\sigma_{ll}}{9\kappa} + \frac{\sigma_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}\sigma_{ll}}{2\mu} \quad (1.26)$$

As (1.25), ou (1.26), equivalentemente, relacionam, então, tensão e deformação num corpo elástico, isotrópico e sujeito a deformações quase-estáticas. Pela sua natureza termodinâmica, são equações de estado. No entanto, o teorema de Euler, como descrito na nota de rodapé 23, faz com que, se sabidas deformação e tensão, a energia livre de Helmholtz volumétrica é completamente conhecida. Portanto, determinar somente o tensor de deformação dum sólido elástico determina suas propriedades completamente. Mais ainda, com vistas nisto, a (1.9) nos permite concluir, justificando um comentário feito no início da subseção anterior, que, se conhecermos o vetor de deformação para todo  $\mathbf{r} \in \mathcal{V}$ , saberemos todas as quantidades relevantes que se pode obter dum sólido<sup>25</sup>.

Retornando ao caso da pressão hidrostática, notemos que, neste caso, sendo o tensor de tensão dado por (1.14), então  $u_{ll} = -p/\kappa$ , e, dado o regime

<sup>23</sup> O fato de  $f$  ser quadrática em  $u_{ik}$  fornece outro fato: a menos da constante aditiva,  $f$  é homogênea, o que, pelo teorema de Euler, implica que  $u_{ik}(\partial f/\partial u_{ik})_T = 2f$ . Portanto, obtemos que  $f = \sigma_{ik}u_{ik}/2$ , donde, aplicando novamente o teorema de Euler,  $u_{ik} = (\partial f/\partial \sigma_{ik})_T$ .

<sup>24</sup> Isto se torna trivial se, a partir de (1.25), vemos que  $\sigma_{ll} = 3\kappa u_{ll}$ .

<sup>25</sup> Estamos considerando processos isotérmicos. Para dependência de  $f$  com a temperatura, ver [10], §6.

de pequenas deformações, o que implica que  $u_{ll} \approx dv = \frac{dV}{V}$  e  $p \approx dp$ , a (1.25) pode ser escrita da forma

$$\frac{1}{\kappa} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0 \quad (1.27)$$

em que recuperamos, pois, a notória condição de que o coeficiente de compressão isotérmica é positivo.

Por fim, para encerrar este tópico sobre sólidos elásticos, vamos discutir um pouco a forma de energia de Helmholtz volumétrica para o caso de cristais<sup>26</sup>. Cristais possuem direções preferenciais no espaço, de maneiras que a condição de que  $f$  seja invariante por transformações de  $u_{ik}$  deve ser desprezada, visto que rotações de  $u_{ik}$  irão, em geral, mudarão a forma da dependência de  $f$  com os eixos escolhidos. Para pequenas deformações, no entanto,  $f$  continua sendo quadrática e a forma geral que  $f$  adquire é

$$f = \frac{\lambda_{iklm}}{2} u_{ik} u_{lm} \rightarrow \sigma_{ik} = \left( \frac{\partial f}{\partial u_{ik}} \right)_T = \lambda_{iklm} u_{lm} \quad (1.28)$$

em que  $\lambda_{iklm}$  é chamado o tensor de módulo elástico, com seus índices, assim como os de  $u_{ik}$ , variando de 1 a 3, tendo, pois, 81 componentes independentes. Pela simetria de  $u_{ik}$ , é possível ver que este número se reduza para 21, e, se incluirmos as simetrias apropriadas para cada cristal, este número se reduz mais ainda. [10], em §10, faz uma discussão sobre  $\lambda_{iklm}$  para todos os diferentes tipos de cristal.

### 1.1.4 Deformações homogêneas

Como exemplos simples de aplicações do formalismo desenvolvido, resolveremos dois problemas em que o tensor de deformação é constante ao longo do sólido, quando se diz que ocorre uma deformação homogênea. O caso de pressão hidrostática discutido acima é um destes casos<sup>27</sup>.

O primeiro será o caso da extensão simples numa barra delgada. Se supusermos a barra alinhada com o eixo  $z$ , então esta situação se caracteriza por uma pressão  $p$  aplicada à uniformemente às suas extremidades, com a convenção de que, se  $p > 0$ , a barra se estende, e, se  $p < 0$ , a barra se comprime<sup>28</sup>.

<sup>26</sup>Para uma discussão mais completa, veja §10 de [10].

<sup>27</sup>Encontraremos, note, o vetor de deformação  $\mathbf{u}$ , definido ao início deste capítulo, para deformações homogêneas, numa forma bem geral, à subseção 1.2.3.

<sup>28</sup>Em conformidade com (1.14).

Dadas as equações de equilíbrio (1.15)<sup>29</sup>, munidas de suas condições de fronteira (1.16), é possível achar com presteza o tensor de tensão ao longo da barra. De fato, considerando a barra como um cilindro, para um ponto  $\mathbf{r}$  em sua superfície, mas fora de suas extremidades, o vetor normal nele calculado é perpendicular ao eixo  $z$ , *i.e.*,  $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = (n_x(\mathbf{r}), n_y(\mathbf{r}), 0)$ . Mas, como nestes pontos  $P_i(\mathbf{r}) = 0$ , então a (1.16) fornece  $\sigma_{ik} = \delta_{iz}\delta_{kz}\sigma_{zz}$  (sem soma em  $z$ ). Por outro lado, para um ponto na superfície da barra, numa de suas extremidades,  $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = (0, 0, \pm 1)$  e  $P_i(\mathbf{r}) = \pm p$ , donde, pois,  $\sigma_{zz} = p$ . Isto posto, as equações de estado (1.26) fornecem

$$u_{xx} = u_{yy} = -\frac{1}{3} \left( \frac{1}{2\mu} - \frac{1}{3\kappa} \right) p \equiv -\sigma u_{zz} \quad u_{zz} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{3\kappa} + \frac{1}{\mu} \right) p \equiv \frac{p}{Y} \quad (1.29)$$

em que, em (1.29), definimos duas quantidades fisicamente relevantes para a teoria:  $\sigma = (1/2\mu - 1/3\kappa)/(1/3\kappa + 1/\mu)$  é a chamada razão de Poisson, e  $Y = 1/9\kappa + 1/3\mu$  é o chamado módulo de Young. A interpretação física destes parâmetros é imediata: a razão de Poisson determina a eficácia da resposta dum sólido nas direções perpendiculares a das tensões que lhe são aplicadas. Já o módulo de Young representa a resistência do sólido em ser deformado na direção destas tensões.

Se valem de comentários dois pontos, que reforçam estas interpretações: o primero é que, da expressão para  $\sigma$ , o fato de  $\mu$  e  $\kappa$  serem positivos restringe os valores de  $\sigma$  entre  $-1$  e  $1/2$ , o que pode ser visto se tomarmos os limites destas quantidades para valores grandes<sup>30</sup>. Isto mostra que existem sólidos que crescem perpendicularmente quando estendidos, e diminuem quando comprimidos, e outros, mais comuns, possuem o comportamento oposto, diminuindo quando de extensão, e crescendo quando de compressão<sup>31</sup>. O segundo ponto é que a noção de  $Y$  como uma espécie de ‘inércia’ a deformações é formalmente corroborada se usarmos a expressão para energia livre de Helmholtz volumétrica da nota de rodapé 23,  $f = \sigma_{ik}u_{ik}/2$ , a qual, para a extensão simples, fornecerá

$$f = p^2/2Y \quad (1.30)$$

Apesar destes parâmetros serem definidos a partir do contexto da extensão simples numa barra delgada, sua definição em termos dos módulos de compressibilidade e cisalhamento os tornam universais. Sabendo disto, é in-

<sup>29</sup>Neste caso não há forças externas.

<sup>30</sup>Por outro lado,  $Y > 0$  sempre.

<sup>31</sup>Extensivas tabelas tabulam valores de  $Y$  e  $\sigma$  para diversos sólidos. Nanotubos de carbono, por sua vez, sob determinadas condições, podem ter sua razão de Poisson tanto negativa, quanto positiva, apresentando ambos os comportamentos [54].



interessante re-escrever as equações de estado (1.25) e (1.26) em seus termos<sup>32</sup>:

$$\sigma_{ik} = \frac{Y}{(1 + \sigma)} \left( u_{ik} + \frac{\sigma}{(1 - 2\sigma)} u_{ll} \delta_{ik} \right) \quad (1.31)$$

$$u_{ik} = \frac{1}{Y} \left( (1 + \sigma) \sigma_{ik} - \sigma \sigma_{ll} \delta_{ik} \right) \quad (1.32)$$

O segundo exemplo a ser resolvido é o da compressão unilateral duma barra delgada. Esta situação se caracteriza pela barra ter seus lados presos, e tão somente admitir deformação ao longo de seu eixo. Em vistas da (1.31), teremos, neste caso, que, para uma dada tensão  $p$ <sup>33</sup> aplicada às extremidades da barra ao longo de seu eixo<sup>34</sup>,

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} &= \frac{Y\sigma}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)} u_{zz}; & u_{zz} &= \frac{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}{Y(1 - \sigma)} p \\ f = \frac{\sigma_{ik} u_{ik}}{2} &= \frac{p^2(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}{2Y(1 - \sigma)} \end{aligned} \quad (1.33)$$

### 1.1.5 Equações de equilíbrio sob a forma vetorial

Como um último tópico sobre Teoria da Elasticidade, vamos encontrar a forma vetorial da equação (1.15), usando, para tanto, a (1.32). Substituindo a (1.32) na (1.15), obtemos

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} + \rho g_i = \frac{Y}{(1 + \sigma)} \left( \frac{\partial u_{ik}}{\partial x_k} + \frac{\sigma}{(1 - 2\sigma)} \delta_{ik} \frac{\partial u_{ll}}{\partial x_k} \right) + \rho g_i = 0 \quad (1.34)$$

Mas, usando a (1.9), a aproximação do tensor de deformação para baixas deformações, temos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_{ik}}{\partial x_k} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_k \partial x_k} + \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_k \partial x_i} \right) = \frac{1}{2} \left( \nabla^2 u_i + \frac{\partial \nabla \cdot \mathbf{u}}{\partial x_i} \right) \\ \frac{\partial u_{ll}}{\partial x_i} &= \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_i \partial x_l} = \frac{\partial \nabla \cdot \mathbf{u}}{\partial x_i} \end{aligned} \quad (1.35)$$

<sup>32</sup> A divergência que aparece em (1.31), para  $\sigma = 1/2$ , é equivalente divergência que se tem em (1.25) quando  $\kappa \rightarrow \infty$ , e, portanto, é fisicamente aceitável, representando o caso duma resistência enormemente grande, por parte do sólido, a deformações hidrostáticas.

<sup>33</sup>Sob a mesma convenção de sinal da extensão simples.

<sup>34</sup>Notemos que, no caso do limite discutido na nota de rodapé 32,  $\sigma \rightarrow 1/2$ , a resistência a deformação hidrostática leva à ausência total de deformação  $u_{zz}$  e a tensões laterais enormes, por menor que seja a pressão  $p$  aplicada. Algumas borrachas possuem este comportamento, com  $\sigma$  próximo de 0.5.

em que  $\mathbf{u}$  é o vetor de deformação dentro do sólido. Portanto, (1.34) vira

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} + \rho g_i = \frac{Y}{2(1+\sigma)(1-2\sigma)} \left( (1-2\sigma) \nabla^2 u_i + \frac{\partial \nabla \cdot \mathbf{u}}{\partial x_i} \right) + \rho g_i = 0 \quad (1.36)$$

e, pois,

$$\frac{Y}{2(1+\sigma)(1-2\sigma)} \left( (1-2\sigma) \nabla^2 \mathbf{u} + \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) \right) + \rho \mathbf{g} = 0 \quad (1.37)$$

Assim, a (1.37) é a equação que descreve o equilíbrio estático dum sólido sujeito a uma deformação local descrita por  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{r} \in \mathcal{V}$ . Um caso de interesse matemático da (1.37) é quando não há forças externas agindo no corpo, ou seja, quando fazemos  $\mathbf{g} = 0$ , e as tensões internas do corpo geram-se unicamente por efeitos de superfície. Neste caso, a equação fica

$$(1-2\sigma) \nabla^2 \mathbf{u} + \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) = 0 \quad (1.38)$$

Porém, se escrevermos  $\nabla^2 \mathbf{v} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{v}) - \nabla \times \nabla \times \mathbf{v}$  e tomarmos o divergente da equação que resultará se substituirmos isto em (1.38), obteremos

$$\nabla^2(\nabla \cdot \mathbf{u}) = 0 \quad (1.39)$$

e, portanto, se tomarmos o laplaceano da (1.38), ela implicará em

$$\nabla^2 \nabla^2 \mathbf{u} = 0 \quad (1.40)$$

ou seja, o vetor de deformação é bi-harmônico <sup>35</sup>.

Chegamos, assim, às equações de equilíbrio desejadas, as quais serão úteis à seção 1.3, quando a resolvermos para o caso de nanotubos de carbono.

## 1.2 Fônons

Uma vez introduzidos os conceitos básicos da Teoria da Elasticidade na seção anterior, resta-nos, agora, dar uso ao seu formalismo. A teoria fenomenológica a ser tratada no capítulo 4, no entanto, necessita relacionar as propriedades elásticas dos nanotubos de carbono a seus modos vibracionais, visto a técnica experimental a qual forneceu os dados experimentais discutidos no capítulo 3 ser a espectroscopia Raman.

Assim sendo, se faz útil, antes de fazê-lo, desenvolver a teoria de fônons para cristais. Deste modo, a subseção 1.2.1 realiza tal feito, com enfoque num

---

<sup>35</sup>Ver [10], *Problem 10*, p. 21, para uma dedução mais geral deste fato. A solução geral da equação bi-harmônica é conhecida como a solução de Michell, [55].

tratamento clássico, supondo o cristal como uma trama discreta de átomos, e não como um contínuo, como feito anteriormente, e achando seus modos vibracionais. O exposto é feito com um átomo por célula unitária, seguindo de perto o tratamento de [15], seu capítulo 3. Mas, como nanotubos de carbono são cristais com mais dum átomo por célula unitária [26, 28], se cobre este caso no apêndice A.

Já a subseção 1.2.2 quantiza o desenvolvido na pregressa, e sua maior finalidade é introduzir o conceito de fônon: uma noção qualitativa desta quase-partícula permite capturar a essência da espectroscopia Raman para nanotubos de carbono, a qual será rapidamente discutida na seção 1.4.

Por fim, a subseção 1.2.3 utiliza o feito na seção anterior, 1.1, com o feito na subseção 1.2.1 e no apêndice A, para deduzir o formalismo o qual relaciona deformação com alteração das frequências vibracionais dum cristal. O intuito é se chegar à equação (1.124), ela fornecendo o embasamento teórico para o feito na seção seguinte, 1.3.

### 1.2.1 Vibrações em cristais

Uma das maneiras de determinar os modos normais de vibração dum sólido elástico cristalino, descrito pelo formalismo da seção 1.1 anterior, seria encontrar as equações dinâmicas para ondas que nele se propagassem e determinar, para tais equações, soluções via análise de Fourier.

Um modo de se encontrar estas equações dinâmicas é através do formalismo lagrangeano. Se definirmos uma densidade volumétrica de energia cinética  $\tau[\mathbf{u}(\mathbf{r}, t), \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, t), \mathbf{r}, t]$ , e considerarmos a densidade de energia dada por (1.28) como uma densidade volumétrica de energia potencial  $u[\mathbf{u}(\mathbf{r}, t), \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, t), \mathbf{r}, t]$ , o princípio de Hamilton nos diz que, para a lagrangeana <sup>36</sup>

$$L(\mathbf{u}, \dot{\mathbf{u}}, t) = \int_{\mathcal{V}} d^3r \{ \tau[\mathbf{u}(\mathbf{r}, t), \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, t), \mathbf{r}, t] - u[\mathbf{u}(\mathbf{r}, t), \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, t), \mathbf{r}, t] \} \quad (1.41)$$

vale

$$\delta \int dt L(\mathbf{u}, \dot{\mathbf{u}}, t) = 0 \quad (1.42)$$

com a variação  $\delta$  se dando no espaço dos vetores de deformação e de suas derivadas.

---

<sup>36</sup>[12] faz algo análogo, nas pp. 446, 447. [10], por sua vez, na §22, p. 87, escreve diretamente a segunda lei de Newton, utilizando como parte cinética  $\rho\ddot{\mathbf{u}}$ , com  $\rho(\mathbf{r}, t)$  a densidade do sólido. Entretanto, seu tratamento é equivalente a considerar uma densidade volumétrica de energia cinética  $\tau[\mathbf{u}(\mathbf{r}, t), \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, t), \mathbf{r}, t] = \rho(\mathbf{r}, t)\dot{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, t)^2/2$ , a mesma de [12].

Este método, no entanto, apesar de válido, pode ser feito doutra forma, a qual, apesar de ainda clássica, é mais conveniente quando se deseja passar, *a posteriori*, para um tratamento quântico, se valendo das regras usuais de quantização. A vantagem deste outro surge por muitos aspectos da teoria de sólidos<sup>37</sup> terem uma natureza intrinsecamente quântica, da qual muitas vezes não se pode abrir mão quando da explicação de observações. Portanto, ter um formalismo que permite fazer a transição da descrição clássica para a quântica com presteza se torna conveniente sob o ponto de vista teórico<sup>38</sup>.

Assim sendo, a forma como obteremos os modos normais de vibração dum sólido cristalino será tratarmos-lo como um conjunto de átomos deslocados de sua posição de equilíbrio e sujeitos a um potencial harmônico para o qual se farão correções. Nos basearemos, nesta subseção, em [15].

Começemos, pois, com a definição de cristal feita na nota de rodapé 5, da Introdução, sendo  $\mathbf{a}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , os vetores que determinam a simetria translacional do cristal em questão. Designemos, também,  $\lambda = \{m_1, m_2, m_3\}$ , com  $m_1, m_2, m_3$  três números inteiros, donde, pois, um vetor da trama cristalina se escreverá como  $\mathbf{a}_\lambda \equiv m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3 \equiv m_i\mathbf{a}_i$ <sup>39</sup>, e  $\mathcal{L}$  como o conjunto de todos os  $\lambda$  possíveis para o cristal. Vamos considerar, também, a partir de agora, por efeito de simplificação ao tratamento dado, um sólido cristalino com um átomo de massa  $M$  por sítio  $\mathbf{a}_\lambda$ , cada  $\mathbf{a}_\lambda$  sendo uma posição de equilíbrio do  $\lambda$ -ésimo átomo. A posição de cada átomo, então, será dada por  $\mathbf{r}_\lambda = \mathbf{a}_\lambda + \mathbf{u}_\lambda$ , com  $\mathbf{u}_\lambda = \{u_\lambda^1, u_\lambda^2, u_\lambda^3\}$  o deslocamento da posição estática de equilíbrio<sup>40</sup>.

Deste modo, a energia cinética do sólido, sendo os  $\mathbf{a}_\lambda$  constantes no tempo, será dada por

$$T(\dot{\mathbf{u}}_\lambda) = \frac{M}{2} \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} \dot{\mathbf{u}}_\lambda \cdot \dot{\mathbf{u}}_\lambda \equiv \frac{M}{2} \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} u_\lambda^\alpha u_\lambda^\alpha \quad (1.43)$$

Na segunda igualdade, introduzimos a mesma notação da nota de rodapé 5, mas o fizemos somente para as componentes cartesianas dos vetores  $\mathbf{u}_\lambda$ , e não para seus índices de sítio  $\lambda$ , notação que usaremos daqui em diante. Suponhamos, agora, que permeie o sólido em questão e governe o movimento dos átomos de massa  $M$  um potencial de muitos corpos  $V(\mathbf{u}_\lambda)$ , com valor de mínimo, referente ao equilíbrio,  $V(\mathbf{0}) = V_o$ , com  $\mathbf{0}$  o vetor nulo. Vamos

<sup>37</sup>Como a interação de materiais com a luz, o transporte eletrônico e as vibrações de materiais, por exemplo.

<sup>38</sup>O espalhamento Raman, apesar de ter uma explicação clássica, como se pode ver em [26, ?, 7], tem um poder previsivo melhor se descrito sob a luz da teoria quântica.

<sup>39</sup>Com essa definição,  $\mathbf{a}_\lambda$  é uma função linear de  $\lambda$ :  $\mathbf{a}_{c\lambda_1 + \lambda_2} = c\mathbf{a}_{\lambda_1} + \mathbf{a}_{\lambda_2}$ .

<sup>40</sup> Como se verá, esta adjetivação estática se tornará relevante mais à frente.

introduzir a notação

$$V_\alpha(\lambda) \equiv \frac{\partial V}{\partial u_\lambda^\alpha}(\mathbf{0}) = 0; \quad V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda') \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial u_\lambda^\alpha \partial u_{\lambda'}^\beta}(\mathbf{0}) \quad (1.44)$$

em que, na segunda igualdade, a notação é  $(\lambda - \lambda')$  e não  $(\lambda, \lambda')$  para ressaltar o fato de que, por conta da simetria translacional, qualquer função de duas posições de equilíbrio, no cristal, depende somente da diferença entre as posições, e não de seus valores em si. Neste caso, pois, a expansão de  $V$  em torno do equilíbrio, até segunda ordem, vale

$$V(\mathbf{u}_\lambda) = V_o + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda' \in \mathcal{L}} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda') u_\lambda^\alpha u_{\lambda'}^\beta + \dots \quad (1.45)$$

e, portanto, a segunda lei de Newton, com a força resultante atuante no  $\lambda$ -ésimo átomo sendo  $\mathbf{f}_\lambda = -\nabla_\lambda V(\mathbf{u}_\lambda)$ ,  $\nabla_\lambda$  sendo, naturalmente,  $(\partial_{u_\lambda^1}, \partial_{u_\lambda^2}, \partial_{u_\lambda^3})$ , fornecerá<sup>41</sup>

$$M\ddot{u}_\lambda^\alpha = - \sum_{\lambda' \in \mathcal{L}} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda') u_{\lambda'}^\beta \quad (1.46)$$

Os modos normais são encontrados ao resolvermos as (1.46) via análise de Fourier. Antes, porém, convém lembrar o que o teorema de Bloch e condições periódicas de contorno num cristal implicam para os vetores de onda que rotulam propriedades do mesmo<sup>42</sup>.

Suponhamos que o cristal seja finito, com  $L_1, L_2, L_3$  sítios cristalinos nas direções de  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ , respectivamente. Isto implica que há  $N = L_1 \times L_2 \times L_3$  sítios no cristal, e, pois,

$$\mathcal{L} = \{ \lambda \in \mathcal{Z}^3 / \{0, 0, 0\} \leq \lambda < \Lambda \}; \quad \Lambda \equiv \{L_1, L_2, L_3\} \quad (1.47)$$

com  $\mathcal{Z}$  o conjunto dos números inteiros.

Impor uma condição periódica de contorno neste cristal equivale a dizer que, qualquer que seja a função  $f$  definida no volume  $\mathcal{V}$  do sólido<sup>43</sup>, para ela valerá

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{a}_{n_i \Lambda_i}) = f(\mathbf{r}), \quad \mathbf{r} \in \mathcal{V}, \quad n_i \in \mathcal{Z}, \quad \Lambda_1 \equiv \{L_1, 0, 0\}, \quad \Lambda_2 \equiv \text{etc.} \quad (1.48)$$

<sup>41</sup>Notemos que, se todos os deslocamentos  $\mathbf{u}_\lambda$  são idênticos, o que corresponde a uma translação uniforme do sistema, então todas as forças devem ser nulas. Isto, em vistas das (1.46), fornece  $\sum_{\lambda'} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda') = 0$ , para todo  $\lambda$ .

<sup>42</sup>Mesmo provindo o raciocínio dum tratamento quântico (teorema de Bloch), a restrição matemática serve para o caso clássico. Ver seção 1.4 de [15] e a seção 1.4 de [16].

<sup>43</sup>Notemos que esta condição é mais forte que aquela na nota de rodapé 5, da Introdução: a função não necessariamente precisa descrever uma propriedade observável do sólido, como é o caso da função de onda.

Em particular, esta condição vale para as funções de onda  $\psi$  que satisfazem a equação de Schrödinger no sólido. Mas o teorema de Bloch nos garante que, por conta da simetria translacional do cristal, para toda  $\psi$  existe um vetor  $\mathbf{k}$  tal que

$$\psi(\mathbf{r}) \equiv \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}); \quad \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_\lambda) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_\lambda} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.49)$$

com  $\lambda$  qualquer. No entanto, se aplicarmos esta relação quando  $\lambda = \Lambda$ , teremos, pelas condições periódicas de contorno,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_\Lambda) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_\Lambda} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \rightarrow \quad e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_\Lambda} = 1 \quad (1.50)$$

A (1.50), portanto, impõe uma restrição aos possíveis valores que os  $\mathbf{k}$  em (1.49) podem assumir. Se definirmos o espaço recíproco como gerado pelos vetores  $\mathbf{k}_i = 2\pi(\epsilon_{ijk}/2)(\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k / \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ , com  $\epsilon_{ijk}$  o tensor anti-simétrico<sup>44</sup>, e se denotarmos  $\kappa = \{k_1, k_2, k_3\}$ <sup>45</sup> como sendo a tripla das coordenadas dum vetor  $\mathbf{k}_\kappa = (k_1, k_2, k_3)$  em termos da base do espaço recíproco, então notamos que a (1.49) permanece idêntica se  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{k}_\kappa$ , com  $\kappa$  uma tripla de inteiros, pelo dito na nota de rodapé 44.

Portanto, para determinar univocamente os rótulos  $\mathbf{k}$  desta equação, podemos escolher  $\mathbf{k}$  que satisfaçam (1.50) e pertençam à primeira zona de Brillouin<sup>46</sup>. Deste modo, os vetores de onda  $\mathbf{k}$  fisicamente relevantes para descrever um sólido são aqueles com índices pertencentes ao conjunto  $\mathcal{K}$  definido abaixo:

$$\mathcal{K} \equiv \left\{ \kappa = \left\{ \frac{n_1}{L_1}, \frac{n_2}{L_2}, \frac{n_3}{L_3} \right\} / n_i \in \mathcal{Z}, i = 1, 2, 3; -\left\{ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\} \leq \kappa < \left\{ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\} \right\} \quad (1.51)$$

Notemos que a condição de restringir os  $\kappa$  à primeira zona de Brillouin é suficiente para garantir unicidade dos vetores de onda, mas é escrita por convêniencia: poderia ser modificada para, por exemplo  $\{0, 0, 0\} \leq \kappa < \{1, 1, 1\}$ , ou até mesmo  $\{0, 0, 0\} < \kappa \leq \{1, 1, 1\}$ . Fica claro, no entanto, que o número de elementos de  $\mathcal{K}$  é igual a  $N$ .

Deste modo, esta digressão sobre o teorema de Bloch nos diz que os modos normais a se introduzirem para resolver a (1.46) devem ser rodulados por vetores de  $\mathcal{K}$ :

$$\mathbf{u}_\lambda = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \mathbf{p}_\kappa Q_\kappa e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} \quad (1.52)$$

<sup>44</sup> Nesta definição,  $\epsilon_{ijk}$  vem dividido por 2 para que se satisfaça a condição  $\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda = 2\pi n_{\lambda\kappa}$ ,  $n_{\lambda\kappa} \in \mathcal{Z}$ , sempre que  $\kappa$  for uma tripla inteira.

<sup>45</sup> Não confundir com o coeficiente de Lamé da subseção anterior!

<sup>46</sup> A chamada primeira zona de Brillouin é o conjunto de vetores  $\mathbf{k}_\kappa$  tais que  $-\{1/2, 1/2, 1/2\} \leq \kappa \leq \{1/2, 1/2, 1/2\}$ .

em que  $\mathbf{p}_\kappa$  os ditos vetores de polarização. Antes de continuarmos, porém, e substituírmos (1.52) em (1.46), vale provar duas relações de ortogonalidade que os vetores  $\mathbf{a}_\lambda$ ,  $\lambda \in \mathcal{L}$ , e  $\mathbf{k}_\kappa$ ,  $\kappa \in \mathcal{K}$  satisfazem:

$$\begin{aligned} \lambda \neq \{0, 0, 0\} &\rightarrow \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} = \sum_{n_1=0}^{L_1-1} \sum_{n_2=0}^{L_2-1} \sum_{n_3=0}^{L_3-1} e^{i2\pi \left( \frac{n_1 m_1}{L_1} + \frac{n_2 m_2}{L_2} + \frac{n_3 m_3}{L_3} \right)} = \\ &= \left( \frac{1 - e^{i2\pi m_1}}{1 - e^{i2\pi m_1/L_1}} \right) \left( \frac{1 - e^{i2\pi m_2}}{1 - e^{i2\pi m_2/L_2}} \right) \left( \frac{1 - e^{i2\pi m_3}}{1 - e^{i2\pi m_3/L_3}} \right) = 0 \\ \lambda = \{0, 0, 0\} &\rightarrow \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} = L_1 \times L_2 \times L_3 = N \end{aligned} \quad (1.53)$$

donde retiramos a primeira,

$$\sum_{\kappa \in \mathcal{K}} e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} = N \delta_{\lambda, \mathbf{0}}^3 \quad (1.54)$$

e, analogamente, a segunda,

$$\sum_{\lambda \in \mathcal{L}} e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} = N \delta_{\kappa, \mathbf{0}}^3 \quad (1.55)$$

em que foram usados  $\sum_{n=0}^j x^n = (1 - x^{j+1})/(1 - x)$  e a implícita definição de delta de Krönecker tridimensional. Portanto, de posse destas duas equações, podemos realizar a substituição mencionada acima e obtermos as equações de movimento para os modos normais definidos na (1.52):

$$\begin{aligned} M \left( \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} p_\kappa^\alpha \ddot{Q}_\kappa e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} \right) &= - \sum_{\lambda' \in \mathcal{L}} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda') \left( \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \frac{p_\kappa^\beta Q_\kappa}{\sqrt{NM}} e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_{\lambda'}} \right) \rightarrow \\ &\rightarrow \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} p_\kappa^\alpha \ddot{Q}_\kappa e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} = - \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \left( \frac{1}{M} \sum_{\lambda' \in \mathcal{L}} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda') e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_{\lambda'}} \right) p_\kappa^\beta Q_\kappa \\ &\rightarrow \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} p_\kappa^\alpha \ddot{Q}_\kappa e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} = - \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \left( \frac{1}{M} \sum_{\lambda' \in \mathcal{L}} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda') e^{-i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_{\lambda - \lambda'}} \right) p_\kappa^\beta Q_\kappa e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} \\ &\rightarrow \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} p_\kappa^\alpha \ddot{Q}_\kappa e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} = - \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \left( \frac{1}{M} \sum_{\lambda' \in \mathcal{L}} V_{\alpha\beta}(\lambda'') e^{-i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_{\lambda''}} \right) p_\kappa^\beta Q_\kappa e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} \end{aligned} \quad (1.56)$$

donde, pois, usando (1.55),

$$\ddot{Q}_\kappa p_\kappa^\alpha = -Q_\kappa D_{\alpha\beta}(\kappa) p_\kappa^\beta \quad (1.57)$$

em que

$$D_{\alpha\beta}(\kappa) \equiv \frac{1}{M} \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} V_{\alpha\beta}(\lambda) e^{-i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} \quad (1.58)$$

Na última passagem da (1.56) usou-se o fato de que o deslocamento de índices  $\lambda'' = \lambda - \lambda'$  altera apenas a forma como os elementos da soma são escritos, não alterando, pois, a soma final. Já a (1.58) define a chamada matriz dinâmica,  $\mathbf{D}(\kappa)$ .

Notemos que a equação (1.57) pode ser re-escrita, se introduzirmos a matriz unidade,  $\mathbf{1}$ , com  $1_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$ :

$$\left[ \frac{\ddot{Q}_\kappa}{Q_\kappa} \mathbf{1}_{\alpha\beta} + D_{\alpha\beta}(\kappa) \right] p_\kappa^\beta = \mathbf{0} \quad (1.59)$$

Como estamos desejando soluções com  $\mathbf{p}_\kappa$  não-nulos, então só pode ser o caso que

$$\det \left[ \frac{\ddot{Q}_\kappa}{Q_\kappa} \mathbf{1} + \mathbf{D}(\kappa) \right] = 0 \quad (1.60)$$

e esta é a chamada equação secular. Se denotarmos os autovalores de  $\mathbf{D}(\kappa)$  por  $-\omega^2(\kappa, j)$ <sup>47</sup> então vemos que

$$\ddot{Q}_{\kappa,j} + \omega^2(\kappa, j) Q_{\kappa,j} = 0 \quad (1.61)$$

em que introduzimos o subscrito  $j = 1, 2, 3$  para designar o modo normal associado ao  $j$ -ésimo autovetor de  $\mathbf{D}(\kappa)$ . As  $\omega(\kappa, j)$  são, portanto, as frequências normais de vibração da rede cristalina.

Se chamarmos os autovetores de  $\mathbf{D}(\kappa)$  de  $\mathbf{p}_{\kappa,j}$ , então devemos re-escrever (1.52) como

$$\mathbf{u}_\lambda = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \sum_{j=1}^3 \mathbf{p}_{\kappa,j} Q_{\kappa,j} e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} \quad (1.62)$$

e isso, portanto, descreve as vibrações dum sólido, sob o ponto de vista clássico<sup>48</sup>: para todo vetor de onda  $\mathbf{k}_\kappa$  permitido pelas condições periódicas de contorno do sólido, o potencial interatômico nos fornece três modos normais  $Q_{\kappa,j}$ , associados a frequências normais  $\omega^2(\kappa, j) = p_{\kappa,j}^\alpha D_{\alpha\beta}(\kappa) p_{\kappa,j}^\beta$ , e a composição dos diversos modos normais fornece os deslocamentos atômicos do equilíbrio,  $\mathbf{u}_\lambda$ , em torno de qualquer sítio cristalino  $\mathbf{a}_\lambda$ .

<sup>47</sup> $\mathbf{D}(\kappa)$  é hermiteana, e, portanto, possui autovalores reais:  
 $D_{\beta\alpha}^*(\kappa) = (1/M) (\sum_{\lambda \in \mathcal{L}} V_{\beta\alpha}(\lambda) e^{-i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda})^* = (1/M) \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} V_{\beta\alpha}(\lambda) e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} = (1/M) \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} (V_{\alpha\beta}(-\lambda) e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda}) = (1/M) \sum_{\lambda' \in \mathcal{L}} V_{\alpha\beta}(\lambda') e^{-i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_{\lambda'}} = D_{\alpha\beta}(\kappa)$ , com, na penúltima passagem, se usando que  $V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda') = V_{\beta\alpha}(\lambda' - \lambda)$ .

<sup>48</sup>Dentro da aproximação harmônica feita em (1.45).



Alguns comentários mais valém ser feitos a respeito da matriz dinâmica e seus autovalores: é fácil ver, da (1.58), que a matriz dinâmica é periódica na rede recíproca, isto é,  $\mathbf{D}(\kappa + \kappa') = \mathbf{D}(\kappa)$ , sempre que  $\kappa'$  for inteira. Portanto,  $\omega(\kappa, j)$  também é periódica no espaço recíproco. Por fim, vale notar se impusermos que  $\mathbf{p}_{\kappa, j} = \mathbf{p}_{-\kappa, j}$ , teremos  $\mathbf{D}(-\kappa) = \mathbf{D}(\kappa)$ , e, portanto, com que haja simetria por reversão temporal, isto é,  $\omega(\kappa, j) = \omega(-\kappa, j)$ .

### 1.2.2 Quantização

Agora, vamos mostrar como o formalismo desenvolvido até aqui é naturalmente quantizado. Começemos por re-escrever as energias cinética e potencial dadas por (1.43) e (1.45) em termos dos modos normais de (1.61), através da (1.62). Notemos, em primeiro lugar, que, se usarmos a realidade de  $\mathbf{u}_\lambda$ , nesta última equação, e fizermos a escolha arbitrária de fase  $\mathbf{p}_{\kappa, j} = \mathbf{p}_{-\kappa, j}$ , então teremos  $Q_{\kappa, j} = Q_{-\kappa, j}^*$ . De posse disso<sup>49</sup>

$$\begin{aligned}
V(\mathbf{u}_\lambda) - V_o - \dots &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda' \in \mathcal{L}} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda') u_\lambda^\alpha u_{\lambda'}^\beta = \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda' \in \mathcal{L}} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda') \left( \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} p_{\kappa, j}^\alpha Q_{\kappa, j} e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\kappa' \in \mathcal{K}} p_{\kappa', j'}^\beta Q_{\kappa', j'} e^{i\mathbf{k}_{\kappa'} \cdot \mathbf{a}_{\lambda'}} \right) = \\
&= \frac{1}{2NM} \sum_{\kappa, \kappa' \in \mathcal{K}} p_{\kappa, j}^\alpha p_{\kappa', j'}^\beta Q_{\kappa, j} Q_{\kappa', j'} \sum_{\lambda, \lambda' \in \mathcal{L}} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda') e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} e^{i\mathbf{k}_{\kappa'} \cdot \mathbf{a}_{\lambda'}} = \\
&\stackrel{\lambda' = \lambda - \lambda''}{=} \frac{1}{2N} \sum_{\kappa, \kappa' \in \mathcal{K}} p_{\kappa, j}^\alpha p_{\kappa', j'}^\beta Q_{\kappa, j} Q_{\kappa', j'} \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} \left( \sum_{\lambda'' \in \mathcal{L}} \frac{1}{M} V_{\alpha\beta}(\lambda'') e^{-i\mathbf{k}_{\kappa'} \cdot \mathbf{a}_{\lambda''}} \right) e^{i\mathbf{k}_{\kappa+\kappa'} \cdot \mathbf{a}_\lambda} = \\
&= \frac{1}{2N} \sum_{\kappa, \kappa' \in \mathcal{K}} \left( p_{\kappa, j}^\alpha D_{\alpha\beta}(\kappa') p_{\kappa', j'}^\beta \right) Q_{\kappa, j} Q_{\kappa', j'} \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} e^{i\mathbf{k}_{\kappa+\kappa'} \cdot \mathbf{a}_\lambda} = \\
&\stackrel{(1.55)}{=} \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \kappa' \in \mathcal{K}} \left( p_{\kappa, j}^\alpha D_{\alpha\beta}(\kappa') p_{\kappa', j'}^\beta \right) Q_{\kappa, j} Q_{\kappa', j'} \delta_{\kappa', -\kappa}^3 = \frac{1}{2} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \left( p_{\kappa, j}^\alpha D_{\alpha\beta}(\kappa) p_{-\kappa, j'}^\beta \right) Q_{\kappa, j} Q_{-\kappa, j'} = \\
&\stackrel{\mathbf{p}_{-\kappa, j'} = \mathbf{p}_{\kappa, j}}{=} \frac{1}{2} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \left( p_{\kappa, j}^\alpha D_{\alpha\beta}(\kappa) p_{\kappa, j'}^\beta \right) Q_{\kappa, j} Q_{-\kappa, j'} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \left( p_{\kappa, j}^\alpha \omega^2(\kappa, j') p_{\kappa, j'}^\alpha \right) Q_{\kappa, j} Q_{-\kappa, j'} = \\
&\stackrel{\mathbf{p}_{\kappa, j'} \cdot \mathbf{p}_{\kappa, j'} = \delta_{j, j'}}{=} \frac{1}{2} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} Q_{-\kappa, j} Q_{\kappa, j} \omega^2(\kappa, j) \stackrel{Q_{-\kappa, j} = Q_{\kappa, j}^*}{=} \frac{1}{2} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} Q_{\kappa, j}^* Q_{\kappa, j} \omega^2(\kappa, j)
\end{aligned} \tag{1.63}$$

<sup>49</sup>Nas (1.63), (1.64), consideraremos, por simplicidade notacional, as somas em  $j, j'$ , implícitas todas as vezes que os índices forem repetidos.

e, analogamente,

$$\begin{aligned}
T(\dot{\mathbf{u}}_\lambda) &= \frac{M}{2} \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} \dot{u}_\lambda^\alpha \dot{u}_\lambda^\alpha = \\
&= \frac{M}{2} \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} \left( \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} p_{\kappa,j}^\alpha \dot{Q}_{\kappa,j} e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\kappa' \in \mathcal{K}} p_{\kappa',j'}^\alpha \dot{Q}_{\kappa',j'} e^{i\mathbf{k}_{\kappa'} \cdot \mathbf{a}_\lambda} \right) = \\
&= \frac{1}{2N} \sum_{\kappa, \kappa' \in \mathcal{K}} p_{\kappa,j}^\alpha p_{\kappa',j'}^\alpha \dot{Q}_{\kappa,j} \dot{Q}_{\kappa',j'} \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} e^{i\mathbf{k}_{\kappa+\kappa'} \cdot \mathbf{a}_\lambda} \stackrel{(1.55)}{=} \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \kappa' \in \mathcal{K}} p_{\kappa,j}^\alpha p_{\kappa',j'}^\alpha \dot{Q}_{\kappa,j} \dot{Q}_{\kappa',j'} \delta_{\kappa', -\kappa}^3 = \\
&\stackrel{\mathbf{p}_{-\kappa, j} = \mathbf{p}_{\kappa, j}}{=} \frac{1}{2} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} p_{\kappa,j}^\alpha p_{\kappa,j}^\alpha \dot{Q}_{\kappa,j} \dot{Q}_{-\kappa, j'} \stackrel{\mathbf{p}_{\kappa, j} \cdot \mathbf{p}_{\kappa, j'} = \delta_{j, j'}}{=} \frac{1}{2} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \dot{Q}_{\kappa, j} \dot{Q}_{-\kappa, j} = \\
&\stackrel{Q_{-\kappa, j} = Q_{\kappa, j}^*}{=} \frac{1}{2} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \dot{Q}_{\kappa, j}^* \dot{Q}_{\kappa, j} \tag{1.64}
\end{aligned}$$

Portanto, a lagrangeana do sistema, é dada por

$$L(Q_{\kappa, j}, \dot{Q}_{\kappa, j}) = T(\dot{Q}_{\kappa, j}) - V(Q_{\kappa, j}) = \frac{1}{2} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \sum_{j=1}^3 \left[ \dot{Q}_{\kappa, j}^* \dot{Q}_{\kappa, j} - Q_{\kappa, j}^* Q_{\kappa, j} \omega^2(\kappa, j) \right] \tag{1.65}$$

e seu hamiltoniano,

$$H(Q_{\kappa, j}, \Pi_{\kappa, j}) = T(\Pi_{\kappa, j}) + V(Q_{\kappa, j}) = \frac{1}{2} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \sum_{j=1}^3 \left[ \Pi_{\kappa, j}^* \Pi_{\kappa, j} + Q_{\kappa, j}^* Q_{\kappa, j} \omega^2(\kappa, j) \right] \tag{1.66}$$

em que  $\Pi_{\kappa, j} \equiv \partial_{\dot{Q}_{\kappa, j}} L = \dot{Q}_{\kappa, j}^*$ .

O tratamento quântico surge ao interpretarmos  $Q_{\kappa, j}$  e  $\Pi_{\kappa, j}$  como posições e momentos generalizados, canonicamente conjugados, de maneiras a tanto introduzir as regras usuais de quantização para estas variáveis, quanto definir operadores escada com elas:

$$\begin{aligned}
[Q_{\kappa, j}, \Pi_{\kappa', j'}] &\equiv i\hbar \delta_{\kappa, \kappa'}^3 \delta_{j, j'}; \\
a_{\kappa, j} &\equiv \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega(\kappa, j)}} [\omega(\kappa, j) Q_{\kappa, j} + i\Pi_{\kappa, j}^*]; \\
a_{\kappa, j}^\dagger &= \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega(\kappa, j)}} [\omega(\kappa, j) Q_{\kappa, j}^* - i\Pi_{\kappa, j}] \tag{1.67}
\end{aligned}$$

Com isso, após uma conta simples<sup>50</sup>,

$$[a_{\kappa',j'}, a_{\kappa,j}^\dagger] = \delta_{\kappa,\kappa'}^3 \delta_{j,j'} \rightarrow H(a_{\kappa,j}, a_{\kappa,j}^\dagger) = \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \sum_{j=1}^3 \hbar\omega(\kappa, j) \left( a_{\kappa,j}^\dagger a_{\kappa,j} + \frac{1}{2} \right) \quad (1.68)$$

Deste modo, sendo o hamiltoniano de (1.68) um do tipo oscilador harmônico, seus autoestados são vetores da forma  $|\prod_{(\kappa \in \mathcal{K}, j)} n_{\kappa,j} \rangle$ ,  $n_{\kappa,j} \in \mathcal{Z}^+$ , assim indexados de maneiras que

$$\begin{aligned} a_{\kappa_o, j_o} | \prod_{\kappa \in \mathcal{K}, j} n_{\kappa,j} \rangle &= \sqrt{n_{\kappa_o, j_o}} |(n_{\kappa_o, j_o} - 1), \prod_{\substack{\kappa \in \mathcal{K}, j \\ (\kappa, j) \neq (\kappa_o, j_o)}} n_{\kappa,j} \rangle; \\ a_{\kappa_o, j_o}^\dagger | \prod_{\kappa \in \mathcal{K}, j} n_{\kappa,j} \rangle &= \sqrt{n_{\kappa_o, j_o} + 1} |(n_{\kappa_o, j_o} + 1), \prod_{\substack{\kappa \in \mathcal{K}, j \\ (\kappa, j) \neq (\kappa_o, j_o)}} n_{\kappa,j} \rangle \end{aligned} \quad (1.69)$$

o que leva, portanto, a

$$H | \prod_{\kappa \in \mathcal{K}, j} n_{\kappa,j} \rangle = \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \sum_{j=1}^3 \hbar\omega(\kappa, j) \left( n_{\kappa,j} + \frac{1}{2} \right) | \prod_{\kappa \in \mathcal{K}, j} n_{\kappa,j} \rangle \quad (1.70)$$

De posse das (1.68), (1.70), a interpretação, sob o ponto de vista quântico, para as vibrações dum sólido se torna, então, possível: para cada frequência de vibração permitida,  $\omega(\kappa, j)$ , há uma energia associada  $\hbar\omega(\kappa, j)$ , e um modo de vibração descrito por

$$|1_{\kappa,j} \rangle \equiv | \prod_{\kappa' \in \mathcal{K}, j'} \delta_{\kappa', \kappa}^3 \delta_{j', j} \rangle \quad (1.71)$$

que é denominado um quanta fundamental de vibração com frequência (ou fônon)  $\omega(\kappa, j)$ <sup>51</sup>. Estados da forma

$$|n_{\kappa,j} \rangle \equiv | \left( \prod_{\kappa' \in \mathcal{K}, j'} \delta_{\kappa', \kappa}^3 \delta_{j', j} \right) n \rangle \quad (1.72)$$

podem, portanto, ser interpretados de dois modos. O primeiro, que segue diretamente da interpretação acima para (1.71), é a de tal estado corresponder ao  $n$ -ésimo harmônico do quanta fundamental de vibração, com frequência

<sup>50</sup>Expanda  $\sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \hbar\omega(\kappa, j) a_{\kappa,j}^\dagger a_{\kappa,j}$  através da (1.67). Veja [15], p. 235.

<sup>51</sup>O estado sem vibrações é descrito pelo dito estado de vácuo:  $|0 \rangle \equiv | \prod_{(\kappa \in \mathcal{K}, j)} 0 \rangle$ . Ele possui energia dada por  $\sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \hbar\omega(\kappa, j)/2$ , a qual é dita de ponto zero.

e energia  $n$  vezes maior que a deste. O segundo, que surge dum ponto de vista da teoria quântica de muitos corpos, é a de tal estado corresponder a  $n$  partículas idênticas, que obedecem à regra de comutação (1.68)<sup>52</sup> ocuparem o mesmo estado, um quanta fundamental de vibração  $\omega(\kappa, j)$ , fornecendo ao sistema uma energia  $n\hbar\omega(\kappa, j)$ .

A conexão com o formalismo clássico se dá através de dois fatos: primeiro, as frequências  $\omega(\kappa, j)$  são dadas como autovalores da matriz dinâmica  $\mathbf{D}(\kappa)$ , que emerge em (1.58) através de equações clássicas para o movimento dos átomos. Segundo, podemos considerar as vibrações clássicas, dadas pelos modos normais em (1.62), como superposições de harmônicos duma mesma frequência ditas estados coerentes, que são da forma

$$|c\rangle \equiv \sum_{n_{\kappa,j}=0}^{\infty} \frac{c^{n_{\kappa,j}}}{\sqrt{n_{\kappa,j}!}} |n_{\kappa,j}\rangle \quad (1.73)$$

com os  $|n_{\kappa,j}\rangle$  dados por (1.72) e  $c$  um número complexo. Estes são estados que minimizam as relações de incerteza entre  $Q_{\kappa,j}$  e  $\Pi_{\kappa,j}$ <sup>53</sup>.

### 1.2.3 Hamiltoniano de deformação

Uma pergunta surge quando unimos o tratamento feito para descrever vibrações em cristais, desta seção 1.2, com o tratamento para descrever o jogo entre deformação e tensão num sólido, da seção 1.1 anterior. A saber: como as frequências de vibração dum cristal se modificam quando ele sofre uma deformação homogênea?

A resposta a esta pergunta vem de considerarmos a contribuição, à energia do cristal, proveniente da deformação que este sofre. Como é bem discutido em [15], p. 291, há dois modos de fazê-lo: o primeiro consiste em considerar o cristal deformado como contendo novas posições de equilíbrio para seus átomos, deslocando-os das antigas, as estáticas<sup>54</sup>, e calcular as frequências normais de vibração a partir duma expansão em torno destas posições. Esta é a chamada aproximação quase-harmônica. O segundo, consiste em determinar quais são os termos perturbativos que se adicionam à energia potencial se considerarmos, como equilíbrio, as posições estáticas originais, e calcular, a partir destas posições e incluindo estes termos, as frequências normais.

O método que adotaremos, tal qual [15], é o segundo. Com isso, precisamos identificar, em primeiro lugar, como uma deformação homogênea altera

---

<sup>52</sup>Bósons.

<sup>53</sup>São autoestados de  $a_{\kappa,j}$ . Veja [17], capítulo 11.

<sup>54</sup>Aqui, retornamos à adjetivação referida na nota de rodapé 40.

as posições de equilíbrio dos átomos dum cristal. [14], p. 130, fornece a reposta, definindo-a; tentaremos uma dedução formal, ao invés.

Uma deformação homogênea, como dito na seção anterior 1.1, se caracteriza por um tensor de deformação constante ao longo do volume  $\mathcal{V}$  do sólido em questão. Se considerarmos o regime de pequenas deformações descrito pela (1.9), então

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (1.74)$$

Portanto, para os termos diagonais, obtemos

$$u_{11} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \rightarrow u_1 = x_1 u_{11} + f_1(x_2, x_3) \quad (1.75)$$

$$u_{22} = \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \rightarrow u_2 = x_2 u_{22} + f_2(x_1, x_3) \quad (1.76)$$

$$u_{33} = \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \rightarrow u_3 = x_3 u_{33} + f_3(x_1, x_2) \quad (1.77)$$

com  $f_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , funções arbitrárias das variáveis  $x_j, x_k$ ,  $j, k = 1, 2, 3$ ,  $j, k \neq i$ . Pela simetria de  $u_{ik}$ , seus termos não-diagonais fornecem apenas três mais equações. Resolvamos, por escolha arbitrária, para o termo  $u_{ik} = u_{12}$ :

$$u_{12} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right) \stackrel{(1.75)}{=} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial f_1}{\partial x_2} + \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \right) \quad (1.78)$$

donde, integrando, primeiro, com relação a  $x_2$ , segundo, com relação a  $x_1$ ,

$$f_1 = 2x_2 u_{12} - x_2 \frac{\partial f_2}{\partial x_1} + g_1(x_3) \quad (1.79)$$

$$f_2 = 2x_1 u_{12} - x_1 \frac{\partial f_1}{\partial x_2} + g_2(x_3) \quad (1.80)$$

donde, integrando a (1.79) com relação a  $x_1$  e, a (1.80), com relação a  $x_2$ ,

$$f_2 = 2x_1 u_{12} - \frac{x_1}{x_2} (f_1 - g_1(x_3)) + \tilde{g}_1(x_3) \quad (1.81)$$

$$f_1 = 2x_2 u_{12} - \frac{x_2}{x_1} (f_2 - g_2(x_3)) + \tilde{g}_2(x_3) \quad (1.82)$$

com, mais uma vez,  $g_i, \tilde{g}_i$ ,  $i = 1, 2$ , funções arbitrárias de  $x_3$ . Igualando, pois, a (1.79) com a (1.82), e, também, as outras duas correspondentes, obtemos

$$2x_2 u_{12} - x_2 \frac{\partial f_2}{\partial x_1} + g_1(x_3) = 2x_2 u_{12} - \frac{x_2}{x_1} (f_2 - g_2(x_3)) + \tilde{g}_2(x_3) \quad (1.83)$$

$$2x_1 u_{12} - x_1 \frac{\partial f_1}{\partial x_2} + g_2(x_3) = 2x_1 u_{12} - \frac{x_1}{x_2} (f_1 - g_1(x_3)) + \tilde{g}_1(x_3) \quad (1.84)$$

donde

$$x_2 \left( \frac{f_2 - g_2(x_3)}{x_1} - \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \right) = \tilde{g}_2(x_3) - g_1(x_3) \quad (1.85)$$

$$x_1 \left( \frac{f_1 - g_1(x_3)}{x_2} - \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \right) = \tilde{g}_1(x_3) - g_2(x_3) \quad (1.86)$$

Como  $f_2$  não depende de  $x_2$ , o único modo da equação (1.85) ser verdadeira é se ambos seus lados forem nulos, o que ocorre de modo análogo para (1.86). Portanto, obtemos

$$f_2 = x_1 \frac{\partial f_2}{\partial x_1} + g_2(x_3); \quad \tilde{g}_2(x_3) = g_1(x_3) \quad (1.87)$$

$$f_1 = x_2 \frac{\partial f_1}{\partial x_2} + g_1(x_3); \quad \tilde{g}_1(x_3) = g_2(x_3) \quad (1.88)$$

Um raciocínio análogo ao feito até aqui, se feito para  $u_{13}$  e  $u_{23}$ , fornecerá, respectivamente,

$$f_3 = x_1 \frac{\partial f_3}{\partial x_1} + h_2(x_2); \quad \tilde{h}_2(x_2) = h_1(x_2) \quad (1.89)$$

$$f_1 = x_3 \frac{\partial f_1}{\partial x_3} + h_1(x_2); \quad \tilde{h}_1(x_3) = h_2(x_3) \quad (1.90)$$

e

$$f_3 = x_2 \frac{\partial f_3}{\partial x_2} + j_2(x_1); \quad \tilde{j}_2(x_1) = j_1(x_1) \quad (1.91)$$

$$f_2 = x_3 \frac{\partial f_2}{\partial x_3} + j_1(x_1); \quad \tilde{j}_1(x_1) = j_2(x_1) \quad (1.92)$$

com, mais uma vez,  $h_i, \tilde{h}_i, j_i, \tilde{j}_i, i = 1, 2$ , funções arbitrárias das variáveis que aparecem explicitadas. Notemos que, se derivarmos a (1.87) com relação a  $x_1$ , obtemos

$$\frac{\partial f_2}{\partial x_1} = \frac{\partial f_2}{\partial x_1} + x_1 \frac{\partial^2 f_2}{\partial x_1^2} \rightarrow \frac{\partial^2 f_2}{\partial x_1^2} = 0 \quad (1.93)$$

e, por analogia, as demais equações, de (1.88) a (1.92), fornecerão

$$\frac{\partial^2 f_2}{\partial x_3^2} = \frac{\partial^2 f_1}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2 f_1}{\partial x_3^2} = \frac{\partial^2 f_3}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^2 f_3}{\partial x_2^2} = 0 \quad (1.94)$$

Assim sendo, obtemos quem são  $f_i, i = 1, 2, 3, g_i, h_i, j_i, i = 1, 2$ :

$$\begin{aligned} f_1(x_2, x_3) &= c_{12}x_2 + c_{13}x_3 + d_1x_2x_3 + c_1 \\ f_2(x_1, x_3) &= c_{21}x_1 + c_{23}x_3 + d_2x_1x_3 + c_2 \\ f_3(x_1, x_2) &= c_{31}x_1 + c_{32}x_2 + d_3x_1x_2 + c_3 \end{aligned} \quad (1.95)$$

e

$$\begin{aligned} g_1(x_3) &= c_{13}x_3 + c_1; & g_2(x_3) &= c_{23}x_3 + c_2; & h_1(x_2) &= c_{12}x_2 + c_1 \\ h_2(x_2) &= c_{32}x_2 + c_3; & j_1(x_1) &= c_{21}x_1 + c_2; & j_2(x_1) &= c_{31}x_1 + c_3 \end{aligned} \quad (1.96)$$

com  $c_{ij}$ ,  $c_i$ ,  $d_i$ ,  $i, j = 1, 2, 3$ , constantes a serem determinadas. Se substituirmos as (1.95) nas equações para  $u_{12}$ ,  $u_{13}$  e  $u_{23}$ , obteremos

$$\begin{aligned} 2u_{12} &= c_{12} + d_1x_3 + c_{21} + d_2x_3 \\ 2u_{13} &= c_{13} + d_1x_2 + c_{31} + d_3x_2 \\ 2u_{23} &= c_{23} + d_2x_1 + c_{32} + d_3x_1 \end{aligned} \quad (1.97)$$

Como a deformação é homogênea, o único modo as equações em (1.97) serem válidas é se  $d_1 = -d_2$ ,  $d_1 = -d_3$  e  $d_2 = -d_3$ , donde, pois,  $d_1 = d_2 = d_3 = 0$ . Portanto, teremos

$$c_{21} = 2u_{12} - c_{12}; \quad c_{31} = 2u_{13} - c_{13}; \quad c_{32} = 2u_{23} - c_{23} \quad (1.98)$$

Finalmente, se substituirmos (1.98) nas (1.75), (1.76) e (1.77), teremos

$$\begin{aligned} u_1 &= u_{11}x_1 + c_{12}x_2 + c_{13}x_3 + c_1 \\ u_2 &= (2u_{12} - c_{12})x_1 + u_{22}x_2 + c_{23}x_3 + c_2 \\ u_3 &= (2u_{13} - c_{13})x_1 + (2u_{23} - c_{23})x_2 + u_{33}x_3 + c_3 \end{aligned} \quad (1.99)$$

e este conjunto de equações fornece o caso mais geral de vetor de deformação para uma deformação homogênea  $u_{ik}$ , com as constantes  $c_{ij}$ ,  $c_i$ ,  $i, j = 1, 2, 3$  sendo determinadas por considerações físicas. Se quisermos um vetor de deformação  $\mathbf{u}$  que não contenha uma translação do sólido, então deveremos ter  $c_1 = c_2 = c_3 = 0$ . Se, além disso, quisermos que a deformação seja isotrópica, ou seja, que deforme um eixo  $i$ , na direção  $k$ , do mesmo modo que deforma o eixo  $k$  na direção  $i$ , então deveremos ter  $c_{12} = u_{12}$ ,  $c_{13} = u_{13}$  e  $c_{23} = u_{23}$ . Neste caso, o vetor de deformação tem suas componentes apresentando uma expressão simples<sup>55</sup>,

$$u_i = u_{ik}x_k, \quad \text{ou} \quad x'_i = x_i + u_{ik}x_k \quad \text{ou} \quad \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{U} \cdot \mathbf{r} \quad (1.100)$$

Esta (1.100) é a expressão dada por [14], p. 130.

Usaremos, pois, a (1.100) como sendo a equação que determina a nova localização dos pontos de equilíbrio dos átomos dum cristal sujeito a uma

---

<sup>55</sup> $\mathbf{U}$  é a notação vetorial do tensor  $u_{ik}$ .

deformação homogênea dada por um tensor  $u_{ik}$ . Isto é, diremos que cada átomo é levado de  $\mathbf{a}_\lambda$  a uma posição

$$\mathbf{a}'_\lambda = \mathbf{a}_\lambda + \mathbf{U} \cdot \mathbf{a}_\lambda \quad (1.101)$$

com, portanto, o potencial de muitos corpos dado por (1.45) estando escrito em termos das em torno das  $\mathbf{a}'_\lambda$ , e devendo ser expandido em torno das posições  $\mathbf{a}_\lambda$ .

Mais uma delonga, porém, se fará útil: expandir o tratamento feito na subseção anterior e obter a equação secular para um cristal com mais dum átomo por sítio cristalino  $\mathbf{a}_\lambda$ . Isto é, cada sítio será, agora, denotado por

$$\mathbf{a}_\lambda^s \equiv \mathbf{a}_\lambda + \mathbf{a}^s; \quad s = 1, \dots, N_s \quad (1.102)$$

com  $N_s$  sendo o número de átomos por sítio cristalino e  $\mathbf{a}^s$  o vetor que define a posição do  $s$ -ésimo átomo nos arredores do sítio  $\mathbf{a}_\lambda$ <sup>56</sup>. Note, também, que  $N$ , agora, é o número de células unitárias no cristal, e há, pois,  $N \times N_s$  átomos no cristal.

Ao invés de fazermos-lo no corpo do texto, como antes, deixaremos-lo aos encargos do apêndice A.

Usando, portanto, a (1.102), podemos escrever as posições atômicas como  $\mathbf{r}_\lambda^s = \mathbf{a}_\lambda + \mathbf{U} \cdot \mathbf{a}_\lambda^s + \mathbf{u}_\lambda^s$ , com  $\mathbf{u}_\lambda^s$  o deslocamento de cada átomo da posição deformada de equilíbrio, e podemos expandir o potencial para pequenos deslocamentos ao redor desta posição:

$$V(\mathbf{u}_\lambda^s) = \tilde{V}_o + \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} \sum_{s=1}^{N_s} \tilde{V}_\alpha(\lambda; s) \tilde{u}_\lambda^{s,\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda' \in \mathcal{L}} \sum_{s, s'=1}^{N_s} \tilde{V}_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s') \tilde{u}_\lambda^{s,\alpha} \tilde{u}_{\lambda'}^{s',\beta} \dots \quad (1.103)$$

em que denotamos<sup>57</sup>

$$\begin{aligned} \tilde{u}_\lambda^{s,\alpha} &\equiv u_\lambda^{s,\alpha} - u_{\alpha\mu} a_\lambda^{s,\mu}; & \tilde{V}_o &\equiv V(\mathbf{U} \cdot \mathbf{a}_\lambda^s); \\ \tilde{V}_\alpha(\lambda; s) &\equiv \frac{\partial V}{\partial u_\lambda^{s,\alpha}}(\mathbf{U} \cdot \mathbf{a}_\lambda^s); & \tilde{V}_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s') &\equiv \frac{\partial^2 V}{\partial u_\lambda^{s,\alpha} \partial u_{\lambda'}^{s',\beta}}(\mathbf{U} \cdot \mathbf{a}_\lambda^s) \end{aligned} \quad (1.104)$$

Devemos, agora, expandir os termos  $\tilde{V}_o$ ,  $\tilde{V}_\alpha(\lambda; s)$  e  $\tilde{V}_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s')$  em Taylor para pequenas deformações, isto é, ao redor de  $\mathbf{0}$ . Teremos, se usarmos a

<sup>56</sup>Notemos que, agora, dois sítios  $\mathbf{a}_\lambda^s$  e  $\mathbf{a}_{\lambda'}^{s'}$  não são, equivalentes do ponto de vista da definição de cristal, na nota de rodapé 5, da Introdução, se  $s \neq s'$ , mas o são, se  $s = s'$ .

<sup>57</sup>Note que, na primeira expressão de (1.104),  $u_{\alpha\mu}$  é o tensor de deformação, e  $a_\lambda^{s,\mu}$  é a  $\mu$ -ésima componente de  $\mathbf{a}_\lambda^s$ .



mesma notação da (1.44),

$$\tilde{V}_o \stackrel{V_\alpha(\lambda;s)=0}{=} V_o + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda' \in \mathcal{L}} \sum_{s, s'=1}^{N_s} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s')(u_{\alpha\mu} a_\lambda^{s,\mu})(u_{\beta\nu} a_{\lambda'}^{s',\nu}) + \dots \quad (1.105)$$

$$\begin{aligned} \tilde{V}_\alpha(\lambda; s) \stackrel{V_\alpha(\lambda;s)=0}{=} & \sum_{\lambda' \in \mathcal{L}} \sum_{s'=1}^{N_s} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s')(u_{\beta\nu} a_{\lambda'}^{s',\nu}) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\lambda', \lambda'' \in \mathcal{L}} \sum_{s', s''=1}^{N_s} V_{\alpha\beta\gamma}(\lambda, \lambda', \lambda''; s, s', s'')(u_{\beta\nu} a_{\lambda'}^{s',\nu})(u_{\gamma\epsilon} a_{\lambda''}^{s'',\epsilon}) + \dots \end{aligned} \quad (1.106)$$

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s') = & V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s') + \sum_{\lambda'' \in \mathcal{L}} \sum_{s''=1}^{N_s} V_{\alpha\beta\gamma}(\lambda, \lambda', \lambda''; s, s', s'')(u_{\gamma\epsilon} a_{\lambda''}^{s'',\epsilon}) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\lambda'', \lambda''' \in \mathcal{L}} \sum_{s'', s'''=1}^{N_s} V_{\alpha\beta\gamma\delta}(\lambda, \lambda', \lambda'', \lambda'''; s, s', s'', s''')(u_{\gamma\epsilon} a_{\lambda''}^{s'',\epsilon})(u_{\delta\theta} a_{\lambda'''}^{s''',\theta}) + \dots \end{aligned} \quad (1.107)$$

com, naturalmente,

$$\begin{aligned} V_{\alpha\beta\gamma}(\lambda, \lambda', \lambda''; s, s', s'') & \equiv \frac{\partial^3 V}{\partial u_\lambda^{s,\alpha} \partial u_{\lambda'}^{s',\beta} \partial u_{\lambda''}^{s'',\gamma}}(\mathbf{0}) \\ V_{\alpha\beta\gamma\delta}(\lambda, \lambda', \lambda'', \lambda'''; s, s', s'', s''') & \equiv \frac{\partial^4 V}{\partial u_\lambda^{s,\alpha} \partial u_{\lambda'}^{s',\beta} \partial u_{\lambda''}^{s'',\gamma} \partial u_{\lambda'''}^{s''',\delta}}(\mathbf{0}) \end{aligned} \quad (1.108)$$

e, pois, substituindo as (1.105), (1.106), (1.107) na (1.103),

$$\begin{aligned}
V(\mathbf{u}_\lambda^s) &= V_o + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda' \in \mathcal{L}} \sum_{s, s'=1}^{N_s} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s')(u_{\alpha\mu} a_\lambda^{s, \mu})(u_{\beta\nu} a_{\lambda'}^{s', \nu}) + \\
&+ \sum_{\lambda, \lambda' \in \mathcal{L}} \sum_{s, s'=1}^{N_s} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s')(u_\lambda^{s, \alpha} - u_{\alpha\mu} a_\lambda^{s, \mu})(u_{\beta\nu} a_{\lambda'}^{s', \nu}) + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda', \lambda'' \in \mathcal{L}} \sum_{s, s', s''=1}^{N_s} V_{\alpha\beta\gamma}(\lambda, \lambda', \lambda''; s, s', s'')(u_\lambda^{s, \alpha} - u_{\alpha\mu} a_\lambda^{s, \mu})(u_{\beta\nu} a_{\lambda'}^{s', \nu})(u_{\gamma\epsilon} a_{\lambda''}^{s'', \epsilon}) + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda' \in \mathcal{L}} \sum_{s, s'=1}^{N_s} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s')(u_\lambda^{s, \alpha} - u_{\alpha\mu} a_\lambda^{s, \mu})(u_{\lambda'}^{s', \beta} - u_{\beta\nu} a_{\lambda'}^{s', \nu}) + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda', \lambda'' \in \mathcal{L}} \sum_{s, s', s''=1}^{N_s} V_{\alpha\beta\gamma}(\lambda, \lambda', \lambda''; s, s', s'')(u_\lambda^{s, \alpha} - u_{\alpha\mu} a_\lambda^{s, \mu})(u_{\lambda'}^{s', \beta} - u_{\beta\nu} a_{\lambda'}^{s', \nu})(u_{\gamma\epsilon} a_{\lambda''}^{s'', \epsilon}) + \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{\lambda', \lambda'', \lambda''', \lambda'''' \in \mathcal{L}} \sum_{s, s', s'', s'''=1}^{N_s} V_{\alpha\beta\gamma\delta}(\lambda, \lambda', \lambda'', \lambda'''; s, s', s'', s''')(u_\lambda^{s, \alpha} - u_{\alpha\mu} a_\lambda^{s, \mu}) \times \\
&\quad \times (u_{\lambda'}^{s', \beta} - u_{\beta\nu} a_{\lambda'}^{s', \nu})(u_{\gamma\epsilon} a_{\lambda''}^{s'', \epsilon})(u_{\delta\theta} a_{\lambda'''}^{s''', \theta}) + \dots
\end{aligned} \tag{1.109}$$

Se realizarmos os devidos cancelamentos da expressão acima<sup>58</sup> obteremos

$$\begin{aligned}
V(\mathbf{u}_\lambda^s) &= V_o + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda' \in \mathcal{L}} \sum_{s, s'=1}^{N_s} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s') u_\lambda^{s, \alpha} u_{\lambda'}^{s', \beta} + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda', \lambda'' \in \mathcal{L}} \sum_{s, s', s''=1}^{N_s} V_{\alpha\beta\gamma}(\lambda, \lambda', \lambda''; s, s', s'') u_\lambda^{s, \alpha} u_{\lambda'}^{s', \beta} u_{\gamma\epsilon} a_{\lambda''}^{s'', \epsilon} + \\
&- \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda', \lambda'' \in \mathcal{L}} \sum_{s, s', s''=1}^{N_s} V_{\alpha\beta\gamma}(\lambda, \lambda', \lambda''; s, s', s'') u_\lambda^{s, \alpha} u_{\beta\nu} u_{\gamma\epsilon} a_{\lambda'}^{s', \nu} a_{\lambda''}^{s'', \epsilon} + \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{\lambda', \lambda'', \lambda''', \lambda'''' \in \mathcal{L}} \sum_{s, s', s'', s'''=1}^{N_s} V_{\alpha\beta\gamma\delta}(\lambda, \lambda', \lambda'', \lambda'''; s, s', s'', s''') (u_\lambda^{s, \alpha} - u_{\alpha\mu} a_\lambda^{s, \mu}) \times \\
&\quad \times (u_{\lambda'}^{s', \beta} - u_{\beta\nu} a_{\lambda'}^{s', \nu})(u_{\gamma\epsilon} a_{\lambda''}^{s'', \epsilon})(u_{\delta\theta} a_{\lambda'''}^{s''', \theta}) + \dots
\end{aligned} \tag{1.110}$$

Portanto, se mantivermos termos somente até primeira ordem nas deforma-

<sup>58</sup>Com o uso do fato de que  $V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s') = V_{\beta\alpha}(\lambda' - \lambda; s', s)$ .

ções  $u_{ik}$ , a energia potencial será

$$V(\mathbf{u}_\lambda^s) = V_o + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda' \in \mathcal{L}} \sum_{s, s'=1}^{N_s} \left[ V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s') + u_{\gamma\epsilon} \sum_{\lambda'' \in \mathcal{L}} \sum_{s''=1}^{N_s} V_{\alpha\beta\gamma}(\lambda, \lambda', \lambda''; s, s', s'') a_{\lambda''}^{s'',\epsilon} \right] \times \\ \times u_\lambda^{s,\alpha} u_{\lambda'}^{s',\beta} + \dots \quad (1.111)$$

Notemos, agora, no termos envolvendo dois somatórios, dentro do colchete, na (1.111). Numa aproximação quadrática para o potencial de muitos corpos  $V(\mathbf{u}_\lambda^s)$ , a quantidade  $V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s')$  pode ser interpretada como fornecendo as constantes de mola entre os átomos do cristal,  $V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s') \equiv K_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda; s, s')$ . Como definida em (1.44), é uma quantidade calculada em  $\mathbf{0}$ . No entanto, se a supusermos como dependendo duma variação da posição dos átomos, então podemos calcular como as constantes de mola variam quando há deformação no material. Basta usarmos que  $\mathbf{u}_\lambda^s = \mathbf{U} \cdot \mathbf{a}_\lambda^s$ , como discutido anteriormente. Neste caso, então, teremos,

$$\frac{\partial u_{\lambda''}^{s'',\delta}}{\partial u_{\gamma\epsilon}} = \frac{\partial (u_{\delta k} a_{\lambda''}^{s'',k})}{\partial u_{\gamma\epsilon}} = \delta_{\delta\gamma} a_{\lambda''}^{s'',\epsilon} \quad (1.112)$$

e, portanto,

$$K_{\alpha\beta\gamma\epsilon}(\lambda - \lambda'; s, s') \equiv \frac{\partial V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s')}{\partial u_{\gamma\epsilon}} = \\ = \sum_{\lambda'' \in \mathcal{L}} \sum_{s''=1}^{N_s} \frac{\partial V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s')}{\partial u_{\lambda''}^{s'',\delta}} \frac{\partial u_{\lambda''}^{s'',\delta}}{\partial u_{\gamma\epsilon}} \\ = \sum_{\lambda'' \in \mathcal{L}} \sum_{s''=1}^{N_s} \frac{\partial V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s')}{\partial u_{\lambda''}^{s'',\delta}} \delta_{\delta\gamma} a_{\lambda''}^{s'',\epsilon} = \\ = \sum_{\lambda'' \in \mathcal{L}} \sum_{s''=1}^{N_s} \frac{\partial V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s')}{\partial u_{\lambda''}^{s'',\gamma}} a_{\lambda''}^{s'',\epsilon} = \\ = \sum_{\lambda'' \in \mathcal{L}} \sum_{s''=1}^{N_s} V_{\alpha\beta\gamma}(\lambda, \lambda', \lambda''; s, s', s'') a_{\lambda''}^{s'',\epsilon} \quad (1.113)$$

Ou seja, o termo mencionado acima é justamente o tensor que fornece a variação das constantes elásticas do cristal com uma deformação homogênea no mesmo. Deste modo, podemos re-escrever mais uma vez a energia potencial, desta vez como

$$V(\mathbf{u}_\lambda^s) = V_o + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda' \in \mathcal{L}} \sum_{s, s'=1}^{N_s} [V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s') + u_{\gamma\epsilon} K_{\alpha\beta\gamma\epsilon}(\lambda - \lambda'; s, s')] u_\lambda^{s,\alpha} u_{\lambda'}^{s',\beta} + \dots \quad (1.114)$$

e, pois, somando-a com a energia cinética dada no apêndice A, à equação A.1, obtemos o hamiltoniano de deformação, o qual dá título a esta subseção:

$$H(\mathbf{u}_\lambda^s, \dot{\mathbf{u}}_\lambda^s, u_{\gamma\epsilon}) = T(\dot{\mathbf{u}}_\lambda^s) + V(\mathbf{u}_\lambda^s) = \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} \sum_{s=1}^{N_s} \frac{M_s}{2} \dot{u}_\lambda^{s,\alpha} \dot{u}_\lambda^{s,\alpha} +$$

$$+ V_o + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda' \in \mathcal{L}} \sum_{s, s'=1}^{N_s} [V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s') + u_{\gamma\epsilon} K_{\alpha\beta\gamma\epsilon}(\lambda - \lambda'; s, s')] u_\lambda^{s,\alpha} u_{\lambda'}^{s',\beta} + \dots$$
(1.115)

Se, agora, repetirmos o procedimento do apêndice A, considerando a matriz dinâmica  $\mathbf{D}(\kappa)$  definida pelo potencial atômico sem deformação como em (A.5),

$$D_{\alpha\beta}^{s,s'}(\kappa) \equiv \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \sum_{\lambda'' \in \mathcal{L}} V_{\alpha\beta}(\lambda''; s, s') e^{-i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_{\lambda''}^{s-s'}} \quad (1.116)$$

e introduzindo os modos normais a partir de seus autovetores  $\mathbf{p}_{\kappa,j}^s$  e autovalores  $\omega^2(\kappa, j)$ , tal como na (A.10),

$$u_\lambda^{s,\alpha} \equiv \frac{1}{\sqrt{M_s N}} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} p_{\kappa,j}^{s,\alpha} Q_{\kappa,j} e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda^s} \quad (1.117)$$

então a equação de movimento para os modos diagonalizados  $Q_{\kappa,j}$  ficará

$$-p_{\kappa,j}^{s,\alpha} \ddot{Q}_{\kappa,j} = p_{\kappa,j}^{s,\alpha} \omega^2(\kappa, j) Q_{\kappa,j} + \sum_{s'=1}^{N_s} E_{\alpha\beta}^{s,s'}(\kappa) p_{\kappa,j}^{s',\beta} Q_{\kappa,j} \quad (1.118)$$

em que definimos, em analogia à matriz  $\mathbf{D}(\kappa)$ , a matriz dinâmica de deformação,  $\mathbf{E}(\kappa)$ ,

$$E_{\alpha\beta}^{s,s'}(\kappa) \equiv \frac{u_{\gamma\epsilon}}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \sum_{\lambda'' \in \mathcal{L}} K_{\alpha\beta\gamma\epsilon}(\lambda''; s, s') e^{-i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_{\lambda''}^{s-s'}} \quad (1.119)$$

A (1.118) fornece, então,

$$\sum_{s'=1}^{N_s} \left[ 1_{\alpha\beta}^{s,s'} (\ddot{Q}_{\kappa,j} + \omega^2(\kappa, j) Q_{\kappa,j}) + E_{\alpha\beta}^{s,s'}(\kappa) Q_{\kappa,j} \right] p_{\kappa,j}^{s',\beta} = \mathbf{0} \quad (1.120)$$

donde, pois<sup>59</sup>

$$\det \left[ \frac{\ddot{Q}_{\kappa,j} + \omega^2(\kappa, j) Q_{\kappa,j}}{Q_{\kappa,j}} \mathbf{1} + \mathbf{E}(\kappa) \right] = 0 \quad (1.121)$$

---

<sup>59</sup>O mesmo procedimento, feito anteriormente na nota de rodapé 47 e no apêndice A, pode ser feito com a (1.119), para mostrar que  $\mathbf{E}(\kappa)$  é hermiteana.

A (1.121) nos mostra que  $\mathbf{D}(\kappa)$  e  $\mathbf{E}(\kappa)$  devem ser simultaneamente diagonalizadas. Se chamarmos os autovetores de  $\mathbf{E}(\kappa)$  de  $-\Omega^2(\kappa, j)$ , então teremos, finalmente

$$\ddot{Q}_{\kappa,j} + \tilde{\omega}^2(\kappa, j)Q_{\kappa,j} \equiv \ddot{Q}_{\kappa,j} + (\omega^2(\kappa, j) + \Omega^2(\kappa, j))Q_{\kappa,j} = 0 \quad (1.122)$$

Portanto, as novas freqüências de oscilação serão dadas por

$$\tilde{\omega}(\kappa, j) \equiv \sqrt{\omega^2(\kappa, j) + \Omega^2(\kappa, j)} \quad (1.123)$$

Para deformações pequenas, a definição de  $\mathbf{E}(\kappa)$ , (1.119) nos diz que  $\Omega(\kappa, j)$  serão pequenos. Isto, portanto, nos permite aproximar a raiz quadrada, e escrever a variação de freqüência com deformação por

$$\Delta\omega \equiv \tilde{\omega}(\kappa, j) - \omega(\kappa, j) \approx \frac{\Omega^2(\kappa, j)}{2\omega(\kappa, j)} \quad (1.124)$$

e esta fórmula será útil mais adiante, quando quisermos determinar a resposta Raman de nanotubos de carbono sujeitos a deformação.

### 1.3 Equação secular para nanotubos de carbono sujeitos a deformação

Sugere-se ao leitor, antes do que segue, ler as duas primeiras seções do capítulo 6 de [3], de maneiras a comparar seu conteúdo com o feito na seção anterior, 1.2, e nesta seção, 1.3.

Em primeiro lugar, se resolve a equação de equilíbrio em sua forma vetorial, (1.37), para o caso dum nanotubo de carbono sujeito a pressões hidrostáticas, podendo, pois, o leitor acompanhar o tratamento sem dificuldades.

Em segundo, e este é o interesse desta subseção, se mostra a solução de equação secular, a (1.121), para um hamiltoniano de deformação análogo ao dado pela (1.115), através dum tensor análogo ao  $K_{\alpha\beta\gamma\epsilon}(\lambda - \lambda'; s, s')$  de equação (1.113), adaptada para o caso dum nanotubo de carbono representado matematicamente por um cristal de grafeno.

Sendo breve<sup>60</sup>, a equação dinâmica, análoga à (1.118), a qual se escreve é

$$-\mu\ddot{v}^\alpha = \mu\omega^2 v^\alpha + u_{\gamma\epsilon} K_{\alpha\beta\gamma\epsilon} v^\beta \quad (1.125)$$

com  $v^\alpha$  o deslocamento atômico associado ao modo de freqüência  $\omega$ ;  $\mu$  a massa reduzida dos átomos do cristal de grafeno;  $u_{\gamma\epsilon}$  o tensor de deformação

---

<sup>60</sup>Caso o leitor consiga sair do formalismo da subseção anterior, 1.2.3, e deduzir as equações que seguem, por favor, contate com o autor desta dissertação.

do cristal do mesmo, e  $K_{\alpha\beta\gamma\epsilon} \equiv \partial K_{\alpha\beta} / \partial u_{\gamma\epsilon}$ , com  $K_{\alpha\beta}$  as suas constantes de mola, definidas de modo análogo ao que se faz na equação (1.113). Por argumentos de simetria<sup>61</sup>,

$$K_{1111} \equiv M\tilde{K}_{11} \quad K_{1122} \equiv M\tilde{K}_{12} \quad K_{1212} = M \frac{\tilde{K}_{11} - \tilde{K}_{12}}{2} \quad (1.126)$$

são os únicos termos não nulos do tensor  $K_{\alpha\beta\gamma\epsilon}$ . Nestas condições, com o tensor de deformação em coordenadas cilíndricas,  $r, \phi, z$ , a equação secular a qual se obtém é

$$\left| \begin{array}{cc} (\tilde{K}_{11} + \tilde{K}_{12})(u_{\phi\phi} + u_{zz}) + & (\tilde{K}_{11} - \tilde{K}_{12})(u_{\phi\phi} - u_{zz}) \sin(2\theta) \\ +(\tilde{K}_{11} - \tilde{K}_{12})(u_{\phi\phi} - u_{zz}) \cos(2\theta) - 2\Omega^2 & \\ \\ (\tilde{K}_{11} - \tilde{K}_{12})(u_{\phi\phi} - u_{zz}) \sin(2\theta) & (\tilde{K}_{11} + \tilde{K}_{12})(u_{\phi\phi} + u_{zz}) - \\ -(\tilde{K}_{11} - \tilde{K}_{12})(u_{\phi\phi} - u_{zz}) \cos(2\theta) - 2\Omega^2 & \end{array} \right| = 0 \quad (1.127)$$

com  $\theta$  o ângulo quiral do nanotubo de carbono em questão<sup>62</sup>, e  $\Omega^2 \equiv \tilde{\omega}^2 - \omega^2$ , a diferença entre o quadrado da nova frequência vibracional do nanotubo de carbono,  $\tilde{\omega}$ , dependente da deformação a ele aplicada, e sua frequência sem deformação,  $\omega$ . Esta diferença faz papel análogo ao de  $\Omega^2(\kappa, j)$ ,  $j$ -ésimo autovalor da matriz  $\mathbf{E}(\kappa)$  à equação (1.119).

Deste modo, se obtém, finalmente

$$\begin{aligned} \Delta\omega \equiv \tilde{\omega} - \omega &\approx \frac{\Omega^2}{2\omega} = \frac{(\tilde{K}_{11} + \tilde{K}_{12})}{4\omega}(u_{\phi\phi} + u_{zz}) \pm \frac{(\tilde{K}_{11} - \tilde{K}_{12})}{4\omega}(u_{\phi\phi} - u_{zz}) \equiv \\ &\equiv -\gamma_1(u_{\phi\phi} + u_{zz}) \pm \frac{\gamma_2}{2}(u_{\phi\phi} - u_{zz}) \end{aligned} \quad (1.128)$$

com  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  duas constantes convenientemente escolhidas,  $\gamma_1/\omega$  sendo batizada, pela literatura, de parâmetro de Grüneisen.

Assim, a equação (1.128) é a desejada relação entre frequências vibracionais de nanotubos de carbono e deformações relativas as quais a ele se aplicam. Se espera que o formalismo desenvolvido na seção anterior auxilie a se generalizá-la para casos contendo outras deformações relativas, além das torsional,  $u_{\phi\phi}$ , e axial,  $u_{zz}$ .

<sup>61</sup>Ver [3], p. 108, ou [1], p. 161. A simetria usada é a invariância por uma rotação de  $2\pi/3$ , a mesma dum cristal de grafeno.

<sup>62</sup>O ângulo quiral varia entre 0 e  $\pi/6$ . Para uma discussão sobre sua definição, consultar [1, 2, 29, 30].

Por fim, façamos o devido comentário acerca desta dedução e do regime de pequenas deformações. Utilizou-se a idéia de pequenas deformações em quase todas as deduções feitas até aqui, pois todas se baseiam na equação 1.9, a qual define o tensor de deformação relativa e supõe este regime. Isto inclui esta 1.125.

Tal como discutido na nota de rodapé 9, pequenas deformações são sinônimas de pequenos deslocamentos produzidos, dentro dum sólido, após processos ocorrerem a si. Isto significa que pequenas deformações implicam em fenômenos locais no sólido que as sofre. Além disso, da discussão a qual envolve a dedução da Lei de Hooke, na subseção 1.1.3, vemos que deformações devem implicar em ou alguma energia elástica ser armazenada pelo sólido<sup>63</sup>, ou em ocorrer alguma mudança irreversível de sua conformação<sup>64</sup>, dissipando energia. Assim, a noção de pequenas deformações deve implicar em pouca energia sendo transferida ao sólido enquanto este sofre algum processo.

A experiência mostra o que significa uma pequena deformação para diferentes sólidos, com base em seus valores de módulo de Young e outros parâmetros dentro do âmbito da Teoria da Elasticidade. No caso de nanotubos de carbono, por exemplo, deformações da ordem de 0,1% são consideradas pequenas, como será discutido mais a frente, na subseção 2.3.1. Entretanto, para sistemas nanométricos, efeitos associados à escala do sistema podem aparecer e fazer com que, para determinados processos, a equivalência discutida no parágrafo anterior entre pequenas deformações e pouco deslocamento com baixa transferência de energia não seja satisfeita.

Um exemplo desta afirmação é o discutido na referência [74], esta sendo a dum trabalho computacional, a qual revela um nanotubo de carbono com um único defeito de anel pentagonal<sup>65</sup>. O nanotubo, para ser reconstruído fidedignamente, requer, aproximadamente, um tamanho vinte vezes maior<sup>66</sup> que a escala da monovacância, com determinados custos energéticos de formação sendo divergentes no limite em que o tamanho do tubo vai para zero nanômetros.

Assim sendo, a modelagem, tal como será feita nesta dissertação, não considerará casos como o da referência [74], para os quais não vale a equivalência entre pequenas deformações e baixos variação energia e deslocamento de pontos do sistema. Isto, por certo, complementa o comentário feito no início da subseção 1.1.2, o qual descarta sistemas piro ou piezoelétricos.

---

<sup>63</sup>Regime elástico.

<sup>64</sup>Regime plástico.

<sup>65</sup>Contrastando com o capítulo 2, essa referência não será esmiuçada aqui.

<sup>66</sup>Ver a figura 2 desta referência.

## 1.4 Brevíssima nota sobre espalhamento Raman

Aqui se fará uma breve nota sobre espalhamento Raman, dado os dados experimentais tratados no capítulo 3 serem provenientes de espectroscopia Raman. Materiais didáticos com um tratamento deste tema são, por exemplo, [6, 7, 8]. Abordagens voltadas à espectroscopia Raman de materiais de carbono são [1, 3, 26].

Como mencionado na nota de rodapé 15, na Introdução, espalhamento Raman é aquele inelástico da luz por um material. Desta definição, podemos inferir ele envolver pelo menos três processos: um primeiro, correspondente à absorção da luz pelo material, durante o qual, digamos, o sistema todo saia dum estado descrito por  $|i\rangle$ , e vá para outro descrito por  $|a\rangle$ ; um segundo, em que o material converte internamente a energia absorvida pela luz nalgum outro fenômeno permitido, durante o qual, digamos, o sistema passe de  $|a\rangle$  para  $|b\rangle$ ; e um terceiro, no qual o material emite a luz a qual recebeu com um déficit ou acréscimo de energia utilizado para criar o fenômeno no segundo processo, durante o qual, digamos, o  $|b\rangle$  se torne  $|f\rangle$ .

Um modo pictórico de ser enxergada a situação acima é realizar um cálculo de perturbação dependente do tempo, utilizando a regra de Ouro de Fermi<sup>67</sup>, no qual as perturbações, com relação ao hamiltoniano que descreve o material e a luz, consistirão nos termos correspondentes à interação entre o material e a luz,  $H_{ML}$ , e ao que governa a conversão interna pelo material,  $H_C$ . Então, para a fenomenologia descrita no parágrafo acima, um tal cálculo fornecerá a probabilidade de transição por unidade de tempo de que ocorra o processo<sup>68</sup>:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{f \in \mathcal{F}} \left| \sum_{a, b \in \mathcal{I}} \frac{\langle f | H_{ML} | b \rangle \langle b | H_C | a \rangle \langle a | H_{ML} | i \rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)} \right|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (1.129)$$

Os termos escritos nesta equação se explicam intuitivamente:  $E_i$ ,  $E_a$ ,  $E_b$  e  $E_f$  são as energias de  $|i\rangle$ ,  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$  e  $|f\rangle$ , nesta ordem, e  $\mathcal{I}$  e  $\mathcal{F}$  são, respectivamente, os conjuntos de estados intermediários e finais do sistema, os quais garantem as conservações de energia e momento linear totais<sup>69</sup>.

<sup>67</sup>Para uma discussão sobre isto, ver [9], seu capítulo 4, p. 196.

<sup>68</sup>Retirado de [26], p. 35

<sup>69</sup>Aqui, se deve fazer uma ressalva: sob um ponto de vista estrito, a prescrição fornecida pela Mecânica Quântica para cálculos da natureza de (1.129) envolve, além da ordem intuitiva a qual o sistema perpassa, isto é, de  $|i\rangle$  para  $|a\rangle$ , para  $|b\rangle$  e para  $|f\rangle$ ,



Isto posto, valem-se comentar dois fatos: para começar, quase sempre o estado  $|a\rangle$  envolve a absorção dum quanta de luz, por um elétron do material, cujo estado descreve-se por uma função de Bloch na trama cristalina do sólido, o qual sofre uma transição da banda de valência para a banda de condução. Portanto, o elemento de matriz  $\langle a|H_{ML}|i\rangle$  sujeita-se às simetrias do sólido em consideração, e, assim, nem todos os feixes incidentes no material terão a mesma resposta ao espalhamento Raman.

Além disso, no caso de estruturas cristalinas de carbono, usualmente a conversão interna da energia luminosa se traduz na geração dum fônon pelo material, representado pelas equações (1.66) e (1.69). Desta forma, o espalhamento Raman reflete os modos vibracionais destas estruturas, e as discussões feitas nas subseções 1.2.1, 1.2.3 e na seção 1.3 revelam, sob um ponto de vista teórico, o discutido na Introdução: a possibilidade de se estudar deformações elásticas, em materiais de carbono, a partir de espectroscopia Raman; fato sumariado, por certo, pela equação (1.128).

---

todas as demais ordens possíveis. Então, se deveriam considerar ordens como de  $|i\rangle$  para  $|b\rangle$ , para  $|a\rangle$  e para  $|f\rangle$ , donde, pois, a (1.129) é uma aproximação. Esta é a raiz da conhecida formulação de Feynman para a Mecânica Quântica [34].

# Capítulo 2

## Revisão da literatura

Este capítulo visa dar uma revisão de alguns artigos da literatura científica relacionados ao problema central desta dissertação, o qual, como dito na Introdução, versa sobre uma dinâmica elástica para nanotubos de carbono sobre substratos de quartzo.

Talvez valha parafrasear Ítalo Calvino [18]: “A escola e a universidade deveriam servir para fazer entender que nenhum livro que fala de outro livro diz mais sobre o livro em questão; mas fazem de tudo para que se acredite no contrário”. De qualquer forma, a síntese é útil, quando numa época em que há uma extensa produção científica, acesso fácil à mesma, mas pouco tempo para reflexão criteriosa sobre o que se lê.

### 2.1 Serpentinhas de nanotubos de carbono

O primeiro artigo discutido neste capítulo apresenta um sistema experimental similar ao utilizado nesta dissertação<sup>1</sup>. O intuito, portanto, ao discutí-lo, é apresentar este sistema e refletir sobre sua relevância dentro dum contexto de aplicações, o que pode servir como motivação para a compreensão de suas propriedades fundamentais.

#### 2.1.1 Experimentos de Yarden e Joselevich [37]

Neste artigo, T. S. Yarden e E. Joselevich propõem um método para a criação de fios nanométricos de ouro com formatos desejados. O processo utilizado se baseia na automontagem [36] dos fios com o auxílio de moldes<sup>2</sup> de nanotubos

---

<sup>1</sup>Na realidade, as amostras utilizadas pelo LNS foram fornecidas por E. Joselevich, co-autor do artigo da subseção 2.1.1.

<sup>2</sup>Tradução livre: *template* ≡ molde.

de carbono sobre substratos de quartzo<sup>3</sup>, os quais batizaremos de serpentinas de carbono e também se formam por automontagem.

A automontagem contorna problemas comumente encontrados nos processos de montagem direta<sup>4</sup>, os quais surgem tanto em abordagens cima-baixo como em abordagens baixo-cima<sup>5</sup>. Na primeira abordagem, por um lado, usualmente se obtém baixa resolução, como com fotolitografia, por exemplo, ou dificuldades no controle das propriedades dos objetos confeccionados, implicando em cristalinidade, tamanho ou composição nem sempre reproduzíveis. Já na segunda, por outro, há problemas com o controle de unidades individuais, como com nanofios crescidos sinteticamente e montados com uso de força de cisalhamento [38], fato o qual pode dificultar a formação de estruturas maiores a partir de unidades fundamentais.

Desta forma, se inserido num contexto de aplicações a nanocircuitos [57], o processo proposto pelos autores possui duas qualidades inerentes. Em primeiro lugar, a automontagem permitiu, como já fora estabelecido na literatura<sup>6</sup>, construir os moldes de serpentinas de carbono com um controle preciso de seus formatos, fazendo o método, pois, uma alternativa às técnicas de precisão tais como litografia por elétrons ou litografia por microscopia por varredura de sonda (SPM). Em segundo lugar, a abordagem baixo-cima garantiu um controle mais fino nas propriedades dos fios produzidos, sob certas condições havendo a construção de nanofios contínuos.

O procedimento experimental, portanto, de [37] consistiu em produzir os moldes de serpentina de carbono sobre quartzo vicinal e, posteriormente, produzir os nanofios de ouro por sobre eles. A primeira etapa foi realizada através de nucleação de catalisadores por deposição química na fase de vapor (CVD, em inglês)<sup>7</sup>. Já a segunda foi realizada através de deposição eletroquímica pulsada (PED, em inglês), se explorando os fatos dos nanotubos serem eletricamente condutores e o substrato de quartzo, isolante. Uma ilustração, retirada do próprio artigo, de todo este processo é a figura 2.1.

Um comentário sobre a segunda etapa é válido. Durante o processo de PED utilizado pelos autores, se observa, através dum microscópio ótico, que a formação de partículas de ouro sobre as serpentinas de carbono é gradual e

---

<sup>3</sup> Ver referências 46, 47, 48, 49 do artigo em questão, as quais correspondem a [58, 59, 60, 35] desta dissertação.

<sup>4</sup>Para uma revisão de processos de montagem direta de nanofios, ver [38].

<sup>5</sup>Traduções livres: *top-down*  $\equiv$  cima-baixo; *botton-up*  $\equiv$  baixo-cima. Em nanotecnologia, uma abordagem cima-baixo engloba técnicas de fabricação de materiais em que ferramentas externas calibráveis são usadas para executar a tarefa. Já uma abordagem baixo-cima se baseia nas propriedades químicas de moléculas individuais as quais, em condições apropriadas, se auto-organizam para formar um material desejado.

<sup>6</sup>Ver nota de rodapé 3.

<sup>7</sup>Este processo de fabricação é bem descrito em [29].

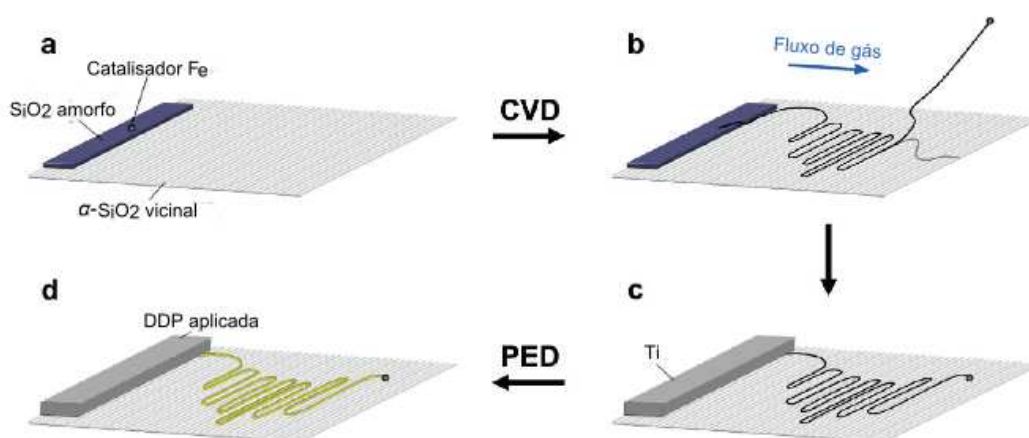


Figura 2.1: Procedimento experimental para criação de nanofios. Em a) e b), CVD para automontagem de serpentinhas de carbono sobre quartzo vicinal. Em c) e d), PED de *Au* sobre molde de serpentinhas de carbono e criação de nanofios. Adaptado de [37].

atinge um limite de nucleação bem inferior ao que se esperaria do permitido pela geometria hemi-cilíndrica das serpentinhas depositadas.

Isto posto, vê-se então que a formação dos nanofios é limitada por dois fatores: limite de difusão, dado o crescimento gradual, e uma densidade de saturação, dada a limitação da nucleação. No entanto, se observamos que ambos estes fatores são extrínsecos às propriedades dos tubos, então é de se imaginar que um controle no perfil de diferença de potencial aplicada aos eletrodos de *Ti* da figura 2.1 c) deverá acarretar numa superação dos ditos limites. Isto, de fato, foi feito, é o que acarretou nos nanofios contínuos e revela a qualidade da técnica de PED. O resultado é mostrado na figura 2.2.

Desta forma, o artigo de Yarden e Joselevich demonstra viabilidade de se utilizar as serpentinhas de carbono em aplicações importantes, como a criação de nanofios a serem usados em nanocircuitos integrados. Isto, pois, motiva o estudo das propriedades do sistema de nanotubos de carbono sob um ponto de vista fundamental, nisso consistindo, não por coincidência, o tema central desta dissertação. Os artigos escolhidos para discussão, nas próximas seções, têm este como viés.

Como um ponto final, se pensarmos no desenvolvimento nanotecnológico como envolvendo, grosso-modo, quatro etapas, a saber, *i.* a obtenção de novos materiais com propriedades conhecidas e dimensões nanométricas, *ii.* a fabricação controlada de dispositivos baseados nestes materiais, *iii.* a montagem de estruturas a partir de agregados destes dispositivo e *iv.* a comunicação destes agregados com estruturas macroscópicas [76], então este

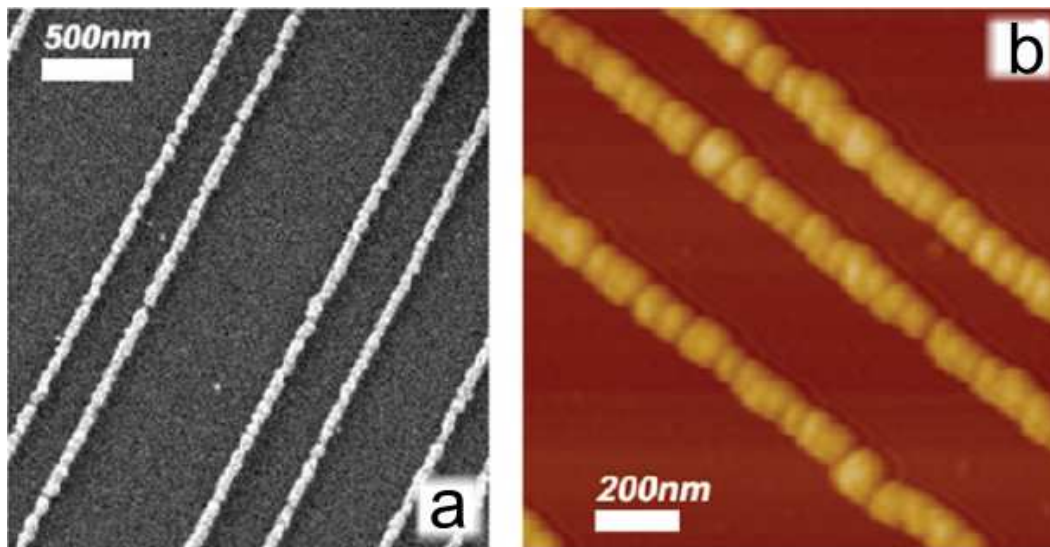


Figura 2.2: Fios contínuos de *Au* sobre moldes de nanotubos de carbono sobre quartzo vicinal. a) Imagem por microscopia de varredura por eletrons (SEM, em inglês). b) Imagem por AFM. Adaptado de [37].

trabalho contribui para a viabilidade de *ii*.

## 2.2 Deformações em nanotubos isolados

Para além da formação de sistemas de nanotubos de carbono sobre substratos, as ditas serpentinhas de carbono, os artigos desta seção discutem os fenômenos que se observam ao se manipular tais nanotubos, indo na direção discutida na conclusão da subseção 2.1.1 anterior, de se estudar as propriedades fundamentais de tais sistemas. Ambos utilizam espectroscopia Raman como técnica para caracterizar as mudanças estruturais induzidas, e os resultados aos quais se chega relacionam a frequência de espalhamento Raman dos nanotubos estáticos com a adesão que estes têm aos substratos.

### 2.2.1 Experimentos de Duan, *et al.* [42]

O artigo desta subseção é, por assim dizer, a maior motivação para esta dissertação. Ele segue o viés explicitado pela conclusão da investigação propriedades elastostáticas do sistema de nanotubos de carbono sobre substrato de dióxido de silício ( $SiO_2$ ) amorfo. Alguma discussão, essencialmente qualitativa, se faz sobre a dinâmica geradora dos resultados observados, mas não se a prescreve quantitativamente. Talvez não seja exagero dizer que esta dissertação se propõe justamente a fornecer tal prescrição, juntamente com algumas de suas implicações.

O artigo se resume em seu terceiro parágrafo: nanotubos de carbono sobre substrato de  $SiO_2$  amorfo, crescidos de modo similar ao descrito em 2.1.1 e em [29], mas retilíneos e de comprimentos da ordem de centenas de micrômetros, são nanomanipulados por um sistema AFM e, após, exibem um perfil característico de frequência para diversos dos seus modos vibracionais, o que é apreciado com o uso da espectroscopia Raman. Após argumentação com base nos dados, é concluído que os perfis se devem a deformações relativas que os tubos sofrem ao longo de si, de caracteres torsional e axial<sup>8</sup>, estas gerando, também, mudanças na estrutura eletrônica dos nanotubos, o que é observado através de alterações nas intensidades das transições óticas  $E_{ii}$ .

Uma imagem que exemplifica as nanomanipulações efetuadas pode ser vista na figura 2.3, juntamente com os perfis de frequência de espalhamento Raman para o modo radial (RBM, em inglês) e um modo  $G$  do nanotubo após a manipulação. A explicação dos porquês, dada pelos autores, se baseia, em essência, em dois fatos: primeiro, as alterações nas frequências dos modos vibracionais dos nanotubos se estendem muito além da região perturbada

---

<sup>8</sup>Com base na discussão do capítulo 1, seção 1.1, correspondem a, respectivamente, mudanças nas componentes  $u_{\phi\phi}$  e  $u_{zz}$  do tensor de deformação do nanotubo de carbono, com  $r, z, \phi$  as coordenadas cilíndricas usuais.

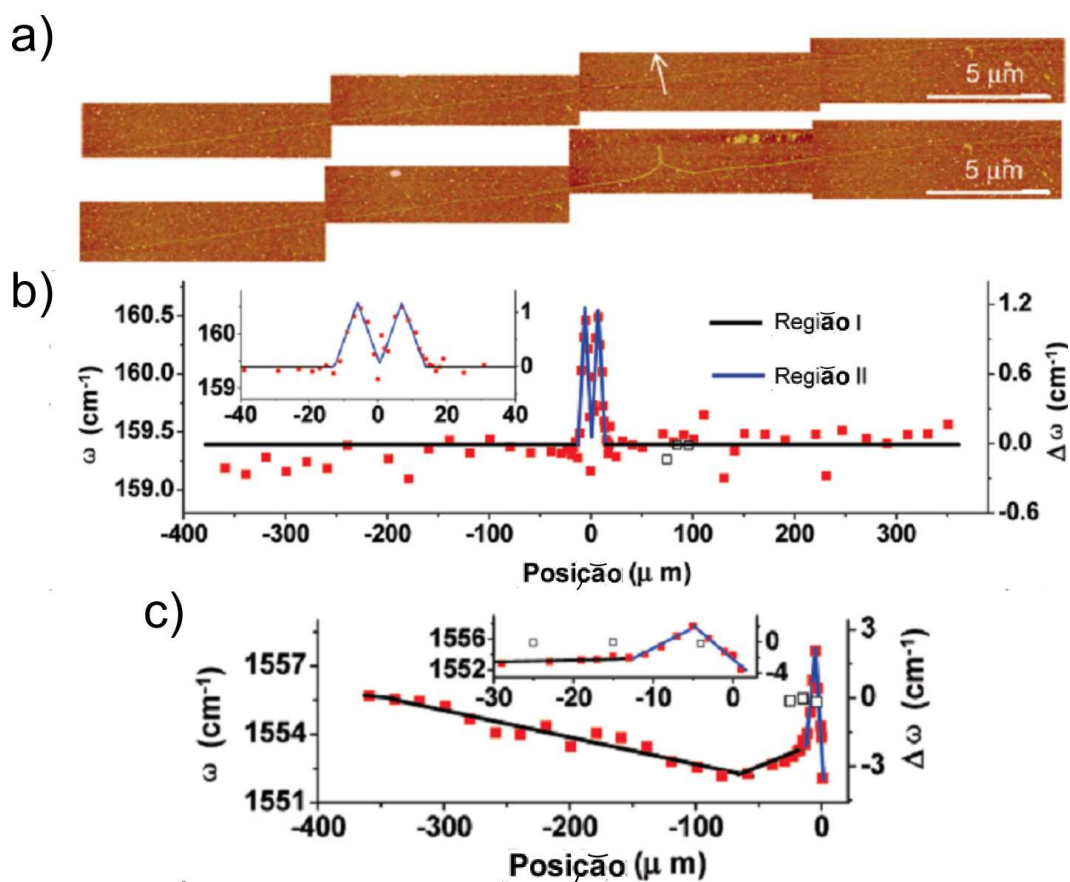


Figura 2.3: Nanomanipulação de nanotubos de carbono sobre substratos de  $SiO_2$  amorfo. a) Imagem por AFM. b) Perfil de RBM antes (quadrados pretos, vazados) e após (quadrados vermelhos, cheios) nanomanipulação. Detalhe refere-se ao mesmo gráfico. c) Idem, mas para modo  $G$ . Adaptado de [42].

pela nanomanipulação; segundo, o RBM não depende de deformações  $u_{zz}$ <sup>9</sup>.

As implicações destes dois fatos são importantes: o primeiro fornece justificativa para excluir efeitos com característica local como sendo os responsáveis predominantes pelos fenômenos observados. Dentre estes efeitos, citam-se transferência de carga, temperatura e interação com o substrato. Sobre, pois, a propagação de perturbações mecânicas na forma de deformação como explicação. Porém, não qualquer tipo de deformação: flexão, flambagem<sup>10</sup> e compressões radiais seriam limitadas ao lugar de nanomanipulação e são,

<sup>9</sup>Ver referências 1 e 13 deste artigo, respectivamente as [61] e [63] desta dissertação. A [63] será tratada na próxima subseção, 2.2.2.

<sup>10</sup> Tradução livre: *buckling*  $\equiv$  flambagem, ao passo que *bending*  $\equiv$  flexão.

desta maneira, descartadas.

Então, torsão e extensões axiais são as deformações responsáveis pelo efeito. O segundo fato, portanto, utiliza justamente esta conclusão para fornecer uma outra: em locais onde não há alteração para o RBM, alterações para o espectro se devem, somente, a deformações axiais.

Assim, identificada a origem física das alterações nos espectros Raman, restam explicarem-se tanto suas formas finais, quanto o fato de diferentes modos vibracionais responderem diferentemente às perturbações.

Para a primeira pendência, a figura 2.3 nos mostra que os perfis Raman apresentam, com relação ao ponto de nanomanipulação, um formato simétrico de “M”, ou “W”, para os casos de crescimento ou decréscimo das frequências, respectivamente. Uma justificativa qualitativa para isto pode ser vista na figura 2.4: durante a nanomanipulação, a deformação no tubo decai com a posição, a partir do ponto em que se aplica a força, devido ao atrito entre o tubo e o substrato. Se supusermos uma força de atrito constante, este decaimento deverá ser linear<sup>11</sup>. Se levarmos em conta as equações (1.10) e (1.25), isto implica em forças volumétricas constantes ao longo do nanotubo. Portanto, quando da interrupção da aplicação de força via aparato de AFM, o único local com força não nula é o local de aplicação da força, e, pois, a relaxação se inicia aí e se propaga pelo tubo, até cessar, por atrito. Isto justifica os perfis observados, se considerarmos a ressalva feita na seção 1.3, a qual considera que o regime de pequenas deformações corresponde ao regime de pequenos deslocamentos com baixas energias.

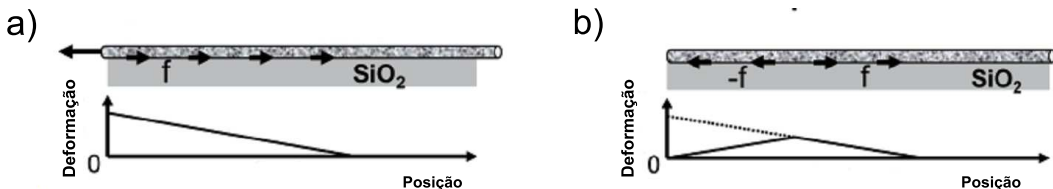


Figura 2.4: Formação de perfil de deformação, sob suposição de força de atrito  $f$  constante entre tubo e substrato. a) Durante puxão, deformação cresce linearmente. b) Relaxação ocorre até certo ponto, quando pára por atrito estático. Adaptado de [42].

Quanto à segunda pendência, os autores se valem duma explicação qualitativa baseada nas ligações entre os átomos de carbono do nanotubo: para deformações torsionais se argumenta que, durante uma torsão, algumas distâncias entre determinados átomos de carbono aumentam, ao passo que ou-

<sup>11</sup>Explicação para isso será discutida mais adiante na dissertação. Por hora, resumamos o artigo, que se limita a afirmar sem justificar.



tras diminuam<sup>12</sup>. Deste modo, sob torsão, determinados modos vibracionais terão suas frequências aumentadas - quando as distâncias diminuírem - ou diminuídas - quando as distâncias aumentarem - e isto explica as diferentes respostas observadas na tabela 1 do artigo, na sua página 2119.

Já com relação às deformações axiais, sua propagação quase sempre produz efeitos extensivos<sup>13</sup>, o que explica todos os modos sensíveis a este tipo de deformação apresentarem o perfil de “W”, e não o de “M”. De fato, como a frase anterior indica, há modos insensíveis às deformações axiais, um exemplo sendo, assim como o RBM, o  $E_{2G}^+$ , e a justificativa para isso provém destes modos serem, geometricamente, circunferenciais.

Dois pontos adicionais de [42] valem ser comentados, por fim. Como torsão pode levar à quebra de simetria, é esperado que modos  $G$  se desdobrem em mais dum modo, apresentando múltiplos picos de intensidade no espectro. Isto, de fato, é observado experimentalmente. O segundo ponto é que, evidentemente, deformação altera a estrutura eletrônica do nanotubo<sup>14</sup>, o que causa alteração na intensidade dos picos Raman observados.

Em conclusão, a discussão feita o foi no sentido de ressaltar a relevância do artigo [42], que contribui para uma compreensão fundamental das propriedades elásticas de nanotubos sobre substratos, remontando não só à discussão da subseção 2.1.1, como mostrando a utilidade da técnica de espectroscopia Raman no estudo de tais propriedades - além de ser não invasiva, permite o estudo de efeitos de longo e curto alcance, com precisão que a tornaria útil a aplicações.

### 2.2.2 Experimentos de Son, *et al.* [63]

Assim como o artigo anterior, este configura uma motivação importante para o trabalho desenvolvido nesta dissertação. Como [42], ele se insere no contexto discutido na subseção 2.1.1 e, em complemento aos resultados fundamentais que apresenta, propõe um método com viés de aplicação.

O método proposto consiste em produzir deformações controladas, em larga escala, em dispositivos com nanotubos de carbono. De modo simplificado, ele se baseia no modelo descrito pela figura 2.5, no qual uma corda que interage com o plano que a suporta é puxada por uma tensão  $\vec{T}$ , numa direção que faz um ângulo  $\alpha$  com o plano e de maneiras a descolar deste. Se considerarmos haver pouca dissipação<sup>15</sup>, então conservação de energia nos

<sup>12</sup>Ver referência 4 do artigo em questão, a qual equivale à [62] desta dissertação.

<sup>13</sup>Isto é curioso, se notarmos que, atrás duma onda longitudinal de extensão, há outra compressiva, logo em seguida.

<sup>14</sup>Isto dependendo da designação  $(n, m)$  do nanotubo deformado.

<sup>15</sup>O que é razoável, se supusermos um sistema em escala nanométrica.

diz que o trabalho realizado por  $\vec{T}$  é gasto para vencer a interação entre a corda e o plano, a qual se descreve por uma energia de interação por unidade de comprimento  $E_{TS}$ . Em símbolos, com  $T = \|\vec{T}\|$ ,

$$T \times x(1 - \cos \alpha) = E_{TS} \times x \quad \rightarrow \quad T = \frac{E_{TS}}{1 - \cos \alpha} \quad (2.1)$$

A tensão  $\vec{T}$  deste modelo será, sob o ponto de vista experimental, a responsável por gerar uma dinâmica que propagará deformações pelos nanotubos. É válido notar que a (2.1) nos dá tensões altas para ângulos  $\alpha$  pequenos. Portanto, substratos sobre os quais se incline de pequenos ângulos nanotubos serão eficientes geradores de deformações.

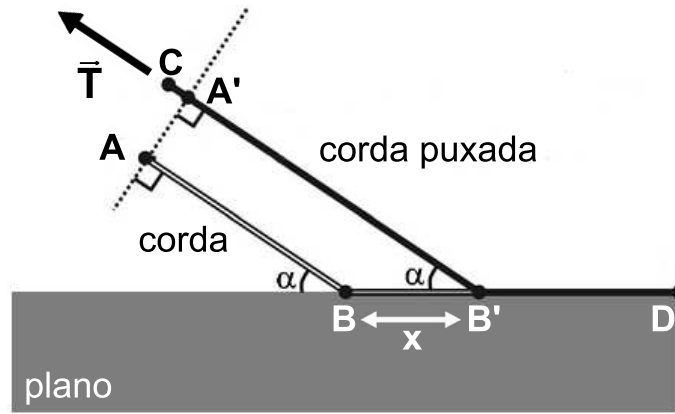


Figura 2.5: Modelo para geração de tensão em nanotubos sobre substratos com trincheira. Corda descrita pelos pontos  $ABB'D$  é puxada pelo ponto  $A$ , numa direção a qual faz um ângulo  $\alpha$  com o plano sobre o qual a corda se encontra, sendo levada à configuração  $CA'B'D$ . O ponto  $A$  é levado ao ponto  $C$ . Se se considerar uma corda pouco elástica, então a conservação de comprimento da corda implica que  $\overline{A'C} = x(1 - \cos \alpha)$ . Adaptado de [63].

O sistema experimental descrito pelos autores segue justamente esta idéia. Ele consiste em nanotubos de carbono longos, crescidos de modo análogo ao descrito nas duas subseções anteriores 2.1.1 e 2.2.1, só que, desta vez, sobre substratos de  $SiO_2$  amorfo com trincheiras. As trincheiras são feitas a partir de microfabricação por bombardeamento de íons<sup>16</sup> e possuem tamanhos de 1, 5, 3 e 6  $\mu m$ , para que, quando se formem, os nanotubos possam nelas cair e encostar em seu fundo, formando, pois, uma situação como a descrita no modelo acima.

<sup>16</sup>Tradução livre: *dry etching*  $\equiv$  microfabricação por bombardeamento de íons.

De fato, isto ocorre. Imagens de SEM e de AFM representadas na figura 2.6 ajudam a visualizar o fenômeno, estando a de AFM mais evidente<sup>17</sup>.

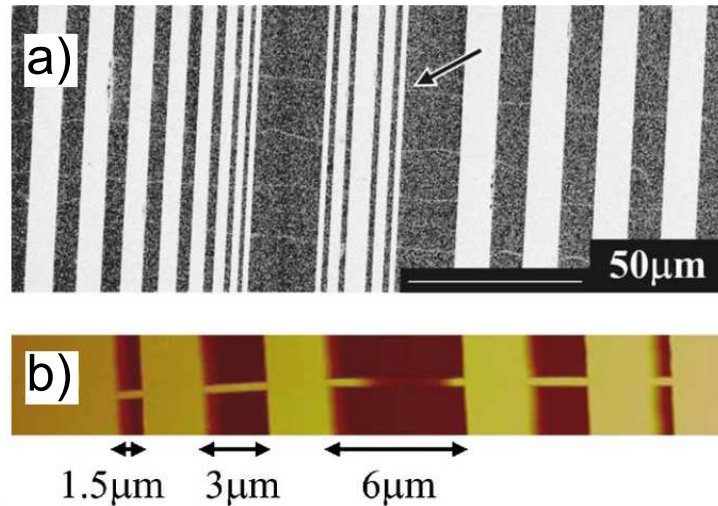


Figura 2.6: a) Imagem por SEM de nanotubos longos sobre substrato de  $SiO_2$  amorfo trincheirado. Aqui, seta indica porção de tubo sobre trincheira de  $6 \mu m$ . b) O mesmo, mas imagem de AFM. Adaptado de [63].

Para os nanotubos crescidos desta maneira coletaram-se espectros Raman ao longo de seus comprimentos, através de espectroscopia Raman ressonante, com quatro frequências de laser diferentes e dois valores de potência distintos<sup>18</sup>. Três nanotubos semicondutores para os quais se conseguiu identificar uma variação de frequência de espalhamento Raman ao longo de seus comprimentos são mostrados na figura 2.7. Aos perfis mostrados nesta figura só podemos associar a mesma fenomenologia apresentada na subseção 2.2.1 anterior: uma perturbação<sup>19</sup> é gerada e se propaga pelo nanotubo, fazendo uma queda linear nas frequências dos modos vibracionais deste, até determinado ponto, em que cessa, devido à interação entre o nanotubo e o substrato.

Nos atendo mais aos pormenores da figura 2.7, a partir do ponto situado em  $8 \mu m$  gera-se uma força, de modo equivalente à tensão  $\vec{T}$  no ponto **C** da figura 2.5, a qual, por certo, surge quando da formação dos nanotubos e é quem induz toda a dinâmica subsequente. Notemos que, nas regiões A e B

<sup>17</sup>Na verdade, estas imagens não são conclusivas, mas os autores confirmaram o fenômeno através de experimento de topografia com aparato de AFM.

<sup>18</sup>Resultados obtidos com dois valores de potência servem para descartar efeitos térmicos.

<sup>19</sup>Não é citado, mas, da discussão do artigo anterior, é de se crer que tal perturbação seja uma deformação axial  $u_{zz}$ .

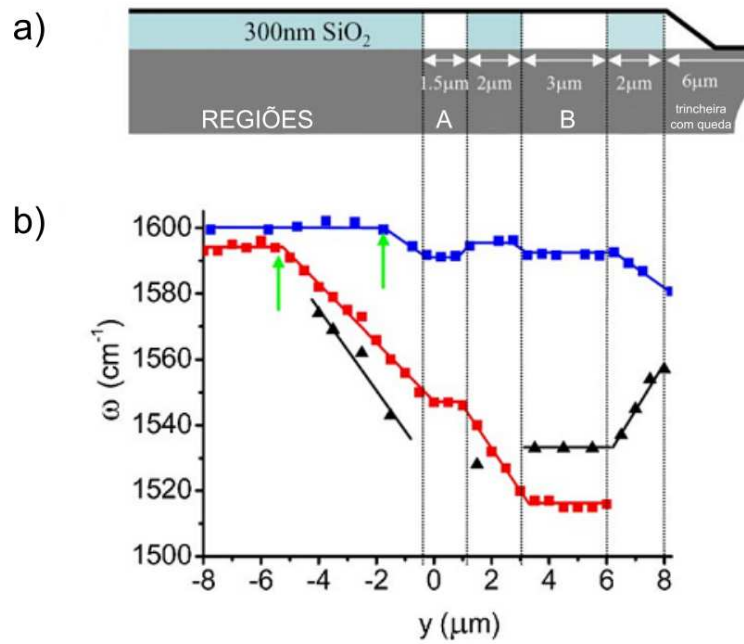


Figura 2.7: Perfis de frequência Raman para três nanotubos semicondutores deformados por queda em trincheira. a) Ilustração de corte espacial no plano formado pelo eixo simetria do nanotubo e pelo eixo perpendicular ao substrato, com queda em trincheira ilustrada ao fim do desenho. b) Perfil Raman da frequência associada ao modo  $G^+$  de simetria A para os três nanotubos. Retas verticais pontilhadas estabelecem relação de escala entre gráfico e ilustração, e setas verdes indicam pontos com frequência de relaxação. Adaptado de [63].

da parte a) de 2.7, a tensão se transmite, mas a ausência de substrato em seus interiores faz com que haja tensões não nulas somente em suas bordas, fornecendo, pois, na parte b) de 2.7, um perfil constante de frequência.

Por outro lado, nas demais regiões, o decrescimento ou crescimento linear indica a existência duma força exercida pelo substrato sobre o tubo. Uma análise do módulo desta interação, como dito na subseção 2.2.1, pode ser obtida através das fórmulas (1.10) e (1.25). Supondo o eixo  $z$  como sendo o de simetria do tubo, e supondo não haver deformações relativas circunferên-

ciais<sup>20</sup>, então

$$\begin{aligned} f_z &\stackrel{(1.10)}{=} \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} \stackrel{(1.25)}{=} Y \frac{\partial u_{zz}}{\partial z} \rightarrow F_z = AY \frac{\partial u_{zz}}{\partial z} \\ &\therefore \frac{\partial u_{zz}}{\partial z} = \frac{F_z}{AY} \end{aligned} \quad (2.2)$$

em que  $f_z$  é a força volumétrica, na direção  $z$ , dentro do nanotubo,  $\sigma_{ik}$  é o tensor de tensão do nanotubo,  $Y$  é seu módulo de Young,  $A$  sua seção transversal e  $F_z = \int_{S_T} f_z$ , a integral da força volumétrica na seção transversal  $S_T$  do nanotubo, isto é, a força por unidade de comprimento que o mantém deformado sobre o substrato<sup>21</sup>. Se usarmos a equação (1.128), deduzida na seção 1.3, juntamente com o conhecimento do raio do tubo<sup>22</sup>, então o gráfico de 2.7 b) pode fornecer valores para  $F_z$ . O valor medido pelos autores foi  $5 \text{ nN}/\mu\text{m}$ .

Para garantir que a interação de Van der Waals entre o nanotubo de carbono e o substrato é, de fato, o que causa as deformações relativas observadas, uma estimativa de tais deformações foram feitas com o uso da equação (2.1), um valor da literatura para  $E_{TS}$  e ângulos  $\alpha$  medidos a partir das imagens de SEM e AFM como as da figura 2.6. As deformações relativas variaram entre 0,2% e 3,0% - o que está de acordo com o obtido via equação (??), os gráficos de 2.7 e os valores de frequência Raman sem deformação<sup>23</sup>.

Em conclusão, é proposta dos autores que uma otimização do método de crescimento de nanotubos de carbono sobre substratos da forma descrita nesta subseção pode levar ao desenho de dispositivos nanoeletrônicos, de maneira que as propriedades destes dispositivos sejam moduladas pelo controle da aplicação de deformações aos nanotubos. Este controle virá a partir da especificação do tamanho das trincheiras microfabricadas e do tipo de substrato usado, e, como espólio do discutido até aqui, seu controle metrológico poderá ser feito através de espectroscopia Raman.

Para esta dissertação, é útil ver, em contraste com a discussão da subseção anterior, como a descrição também quantitativa da interação entre nanotubos e substrato pode ser feita através dum formalismo de Teoria da Elasticidade, o que amplia a compreensão dos fenômenos tratados até agora. Resta, porém, ainda uma prescrição da dinâmica geradora da deformação nos nanotubos de carbono observados nos experimentos discutidos até aqui.

<sup>20</sup>Isto é,  $u_{\phi\phi} = u_{rr} = u_{r\phi} = 0$ .

<sup>21</sup>O que é evidente se escrevermos  $u_{zz} = u_{zz}(z)$ , sem dependência em  $r, \phi$ .

<sup>22</sup>O qual provém de se medir o RBM. Veja [1].

<sup>23</sup>Estes valores são indicados pelas setas verdes na figura 2.7.

## 2.3 Deformações em nanotubos imersos

Como um último artigo revisitado da literatura, comentaremos [46], o qual difere um tanto da discussão das duas seções anteriores deste capítulo, no sentido de não fazer referência a nanotubos de carbono sobre substratos, mas sim a nanotubos de carbono imersos em matrizes poliméricas. No entanto, este outro sistema sobre o qual se discorre pode interessar a aplicações doutra natureza que não a de nanocircuitos integrados, como materiais compostos mais resistentes a tensões e deformações externas. Um exemplo de artigo que discute este tipo de aplicação é [64].

Sob o prisma desta dissertação, tal discussão ampliará o escopo interpretativo da dinâmica desenvolvida para explicar os perfis de deformação observados em nanotubos de carbono sobre substratos, considerando-a como um critério para identificação do caráter estático da adesão entre nanotubos de carbono e as matrizes nas quais se os imergem, e propondo experimentos a serem realizados pelo LNS.

### 2.3.1 Experimentos de Leeuw, *et al.* [46]

O trabalho de Leeuw *et al.* talvez seja melhor resumido em sua conclusão: deformações são aplicadas a uma matriz polimérica contendo nanotubos de carbono, e se monitoram as variações das energias de emissão por fluorescência próxima do infra-vermelho,  $\Delta E_{ii}$ , para nanotubos de carbono isolados.

Observam-se os seguintes fatos: para deformações relativas axiais,  $u$ , pequenas, isto é, entre 0% e 0,5%,  $\Delta E_{ii}$  é proporcional a  $u$ ; já para  $u$  maiores, entre 0,6% e 0,8%, ocorre uma relação não-linear entre  $\Delta E_{ii}$  e  $u$ , em certos casos havendo até fragmentação de pico de emissão em dois. A análise das diferenças entre estas duas situações permite uma compreensão sobre como se dá a adesão entre os nanotubos de carbono e a matriz em questão.

O sistema experimental utilizado por Leeuw *et al.* consistiu, em essência, na dispersão de nanotubos de carbono, feitos a partir de monóxido de carbono sob alta pressão (HiPCO, em inglês), em poli(metilmetacrilato)<sup>24</sup> (PMMA). A dispersão se deu em fina camada de espessura  $20 \mu m$ , sobre uma barra de  $6 mm$  de espessura, do mesmo material. A camada com nanotubos de carbono, sendo pequena, permitiu a suposição de que as deformações aplicadas à barra, por flexão em quatro apoios, se transmitissem de maneira uniforme aos nanotubos.

Um detalhe importante, ao qual os autores do trabalho atribuem peso de originalidade, se baseia no acoplamento, à amostra, dum calibrador de de-

---

<sup>24</sup>Tradução livre: *poly(methylmethacrylate)*  $\equiv$  poli(metilmetacrilato).

formação por resistência de circuito<sup>25</sup>, com precisão de deformações relativas de até 0,02% [75]. Esta técnica permite, portanto, determinações precisas das deformações aplicadas ao sistema, e, assim, permite utilizá-lo como eficaz quantificador das interações adesivas em sistemas nanométricos.

O tratamento teórico dos dados experimentais de [46] se baseia na seguinte equação<sup>26</sup> para a variação da energia entre banda de valência e banda de condução dum nanotubo de carbono  $(n, m)$ , próximo da região do infravermelho, sob deformação relativa  $u$ :

$$\Delta E_{ii} = (-1)^{i+1} (-1)^{k+1} 3t_0(1 + \sigma) \cos(3\theta) \cos(\alpha)u \quad (2.3)$$

Em (2.3),  $k$  é o módulo da divisão de  $n - m$  por 3,  $t_0$  é o parâmetro de salto do elétron no grafeno<sup>27</sup>,  $\sigma$  é a razão de Poisson do nanotubo de carbono,  $\theta$  é seu ângulo quiral e  $\alpha$  é o ângulo entre seu eixo de simetria e a direção da deformação aplicada. É de se notar, em (2.3), a dependência da variação da energia de emissão com o módulo  $k$ : para diferentes tubos, as respostas podem ser tanto de crescimento da energia com deformação, quanto de decrescimento.

Os resultados experimentais deste artigo podem ser ilustrados pela figura 2.8. Em primeiro, para o nanotubo  $(8, 7)$ ,  $k$  vale 1, e, para o  $(10, 2)$ , vale 2. Deste modo, os aspectos dos gráficos a) e b) corroboram a equação (2.3), já que há crescimento de  $\Delta E_{11}$  com  $u$  para  $k = 1$ , e decrescimento, para  $k = 2$ . Em segundo lugar, em ambos os gráficos c) e d) se vê que, para deformações relativas de até 0,5%,  $\Delta E_{11}$  varia de modo linear com  $u$ . No entanto, especialmente para a amostra  $(10, 2)$ , se pode notar que, em intervalos com deformações mais altas,  $\Delta E_{11}$  varia de modo não-linear, ou simplesmente não varia, com  $u$ .

Este desvio da linearidade é essencial aos resultados apresentado por Leeuw *et al.* Como reportam esses autores, tal desvio já se registrara na literatura, através de estudo, com espectroscopia Raman, de nanotubos de carbono imersos em epoxy<sup>28</sup>, e a ele se atribuiu como causa ou o deslizamento, ou a flambagem<sup>29</sup>, ou a quebra de ligações químicas do nanotubo imerso na matriz deformada, tudo isso levando a uma transferência falha<sup>30</sup> de tensão da matriz ao tubo.

---

<sup>25</sup>Tradução livre: *resistive strain gauge*  $\equiv$  calibrador de deformação por resistência de circuito.

<sup>26</sup>Provém da sua referência 7, a qual corresponde à [65] desta dissertação.

<sup>27</sup>Tradução livre: *hopping parameter*  $\equiv$  parâmetro de salto.

<sup>28</sup>Veja referência 20 do artigo aqui tratado, a qual corresponde à [66] desta dissertação.

<sup>29</sup>Ver nota de rodapé 10.

<sup>30</sup>E, às vezes, até inomogênea, como notam os autores: observam-se casos de alargamento de picos quando de determinados valores de deformação.

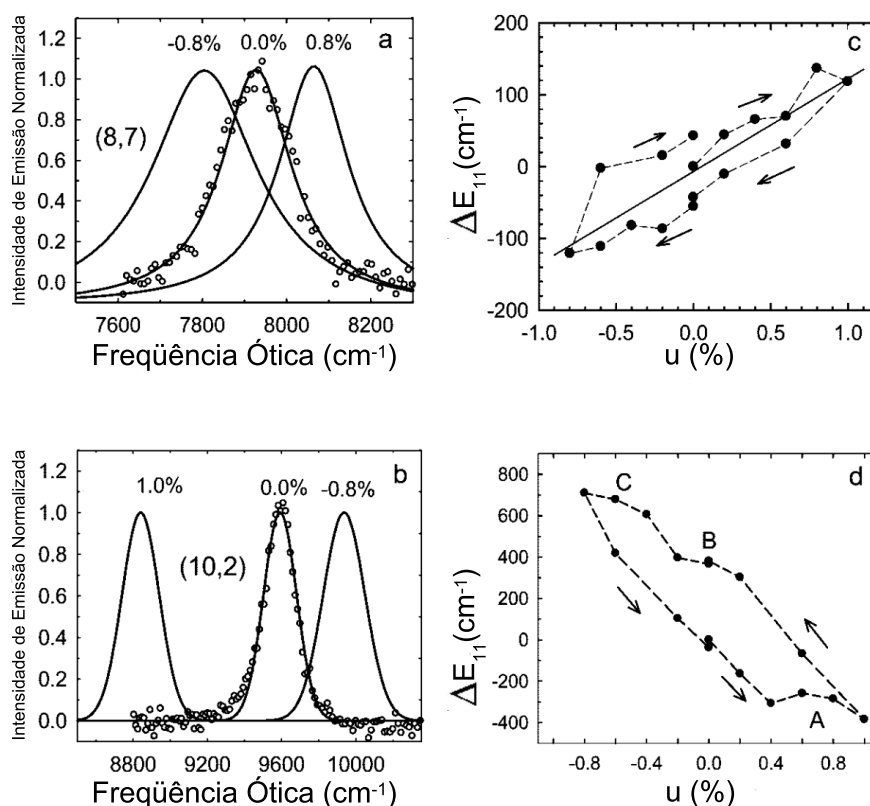


Figura 2.8: a) e b) mostram espectros de emissão por fluorescência de nanotubos de carbono (8,7) e (10,2), respectivamente, em PMMA, para diversos valores de deformação relativa. Círculos abertos são valores experimentais. c) e d) mostram, para os mesmo tubos, respectivamente, a variação da energia de transição  $\Delta E_{11}$  com deformação  $u$ , dentro da matriz polimérica, com setas indicando a seqüência das deformações aplicadas. Adaptado de [46].

Estas explicações foram incorporadas pelos autores de [46] a seus dados experimentais e são corroboradas por um comportamento observado para a amostra (10,2), o qual pode ser visto na figura 2.9. Para elevados valores de deformação, neste caso, 0,8%, a figura 2.9 a) nos mostra que o pico de emissão aparentemente se divide em dois, indicando transições associadas a duas energias entre bandas de valência e condução distintas. Isto leva, como mostrado na figura 2.9 b), a uma bifurcação nos perfis de energia de emissão por deformação, os quais passam a apresentar uma parte linear e outra não.

A corroboração ao modelo de tensão falha, portanto, provém desta fragmentação de pico poder ser explicada neste mesmo contexto. Para justificá-la, se diz que tensões altas não se transmitem completamente do meio aos



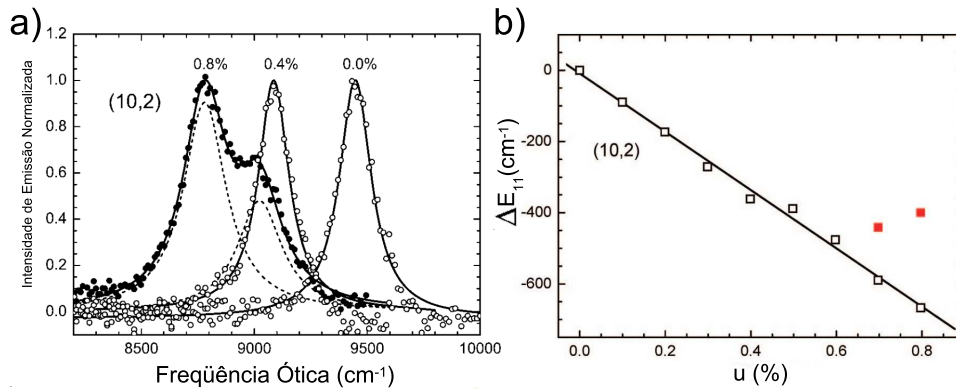


Figura 2.9: a) Variação do gráfico b) da figura 2.8, com picos de emissão para outros valores de deformação relativa. b) Enfoque para a região entre 0% e 0,8% da parte inferior do gráfico d) na figura 2.8. Ela identifica o aparecimento de bifurcação no espectro de emissão, o que é representado pelos quadrados vermelhos cheios. Adaptado de [46].

tubos, tendo como causa possível o escorregamento destes últimos. Caso isto não se dê de maneira uniforme, haverá trechos dos tubos com maior deformação que outros, implicando, pois, em energias de emissão distintas para diferentes trechos.

Como corolário, esta dinâmica de transmissão falha de tensão pode levar-nos a inferir sobre como nanotubos de carbono se aderem à matriz polimérica na qual se inserem. Uma vez que se observam desvios da linearidade variando de jeito imprevisível de tubo para tubo, muito possivelmente a adesão entre nanotubo e matriz depende de interações no nível molecular. Para que isto seja possível, ela deve se dar através de poucos pontos de contato, os quais, dependendo da deformação transmitida, podem abandonar a adesão.

No entanto, os autores abandonam a possibilidade de tal transferência falha de tensão ocorrer através do mecanismo conhecido como cisalhamento descasado<sup>31</sup>. Sendo breve, cisalhamento descasado pode ser ilustrado pela figura 2.10<sup>32</sup>: uma cavidade cilíndrica é imersa num meio ao qual se aplica uma tensão  $\sigma_{zz}$ , e a pergunta que se faz é qual o valor das tensões no cilindro, tanto as axiais, quanto as de cisalhamento, sabendo que o meio interage com

<sup>31</sup>Tradução livre: *shear lag*  $\equiv$  cisalhamento descasado. Para duas referências sobre cisalhamento descasado, ver o clássico artigo de Cox *et al.*, [67], o qual é a referência 23 do artigo tratado nesta subseção, 2.3.1. Ou, também, veja um artigo mais recente, [68], referência 24 do artigo desta subseção.

<sup>32</sup>Não abriremos todas as contas de [68]. No entanto, com o formalismo desenvolvido no capítulo 1, elas são feitas sem dificuldades. Aqui, nos limitaremos a mostrar os resultados mais relevantes à análise de [46].

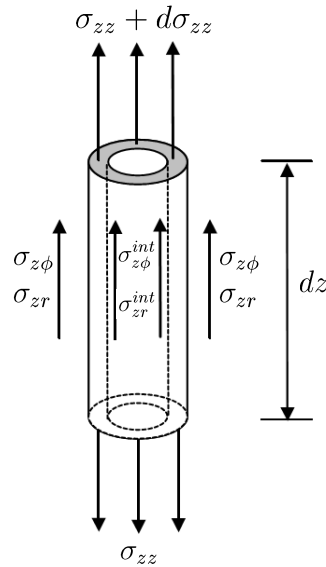


Figura 2.10: Situação física utilizada para a descrição do modelo de cisalhamento descasado. A figura ilustra uma cavidade cilíndrica cuja parede externa está totalmente em contato com um meio externo. Utilizando a notação do capítulo 1,  $\sigma_{ik}$  é o tensor de tensão, neste caso escrito em coordenadas cilíndricas, com  $z$  o eixo de simetria do tubo. Uma tensão  $\sigma_{zz}$  é aplicada ao meio e se observa como ela se transmite, através de tensões cisalhantes  $\sigma_{zr}$  e  $\sigma_{z\phi}$ , ao cilindro.  $\sigma_{zr}^{int}$ ,  $\sigma_{z\phi}^{int}$  são as tensões de cisalhamento na sua parede interna. Adaptado de [68].

as paredes do cilindro via tensões de cisalhamento  $\sigma_{zr}$  e  $\sigma_{z\phi}$ ?

Um modelo em duas dimensões, sobre o eixo  $xz$ , em que se considera um elemento de volume representativo (EVR) do sistema cilindro-meio, é mostrado na figura 2.11.

As tensões a se encontrar, agora, são  $\sigma_{zz}$  e  $\sigma_{zx}$ . Se considerarmos as condições de contorno do problema como sendo

$$\sigma_{zz}|_{z=L} = \sigma_{zz}^o; \quad \sigma_{zx}|_{z=0} = 0 \quad (2.4)$$

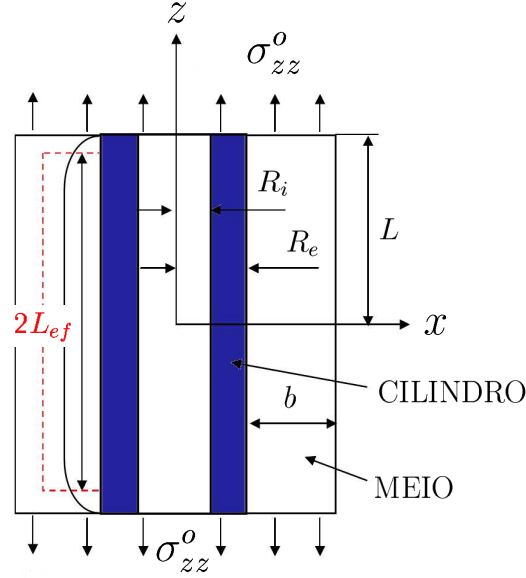


Figura 2.11: Modelagem para cisalhamento descasado, utilizando um EVR do sistema, em duas dimensões, no plano  $xz$ .  $R_e$  e  $R_i$  são os raios externo e interno do cilindro, respectivamente.  $b$  é a distância radial até onde se estende, para além de  $R_e$ , a porção de meio em contato com o cilindro.  $2L$  é o comprimento da porção de cilindro considerada, e  $L_{ef}$  é o dito comprimento efetivo do cilindro, isto é, o comprimento em que a tensão  $\sigma_{zz}$  não varia consideravelmente. Adaptado de [68].

então a solução das equações elásticas para  $\sigma_{zz}$  e  $\sigma_{zx}$ , no cilindro, é [68]

$$\begin{aligned}\sigma_{zz} &= \sigma_{zz}^s - \frac{e^{\alpha z} + e^{-\alpha z}}{e^{\alpha L} + e^{-\alpha L}} (\sigma_{zz}^s - \sigma_{zz}^o) \\ \sigma_{zx} &= \frac{(R_e - R_i)\alpha}{2} \left[ \frac{b(Y_M - Y_C)}{(b + R_e - R_i)Y_C} \right] \frac{e^{\alpha z} - e^{-\alpha z}}{e^{\alpha L} + e^{-\alpha L}} \sigma_{zz}^s \\ \alpha &\equiv \frac{1}{b} \left\{ \frac{6[(R_e - R_i)Y_C + bY_M]}{(R_e - R_i)Y_C} \right\}^{\frac{1}{2}}; \quad f_s^{-1} \equiv \frac{(b + R_e - R_i)Y_C}{(R_e - R_i)Y_C + bY_M}\end{aligned}\quad (2.5)$$

em que, nesta equação,  $Y_C$  e  $Y_M$  são os módulos de Young do cilindro e do meio externo, respectivamente,  $f_s$  é a chamada de fração saturada de tensão e  $\sigma_{zz}^s = \sigma_{zz}^o / f_s$  é a dita tensão saturada<sup>33</sup>.

Refletamos um pouco sobre a equação (2.5): no limite em que  $Y_C \gg Y_M$ , caso, por exemplo, válido para nanotubos de carbono, que possuem módulo

<sup>33</sup>A qual pode ser obtida através de  $\sigma_{zz}^s \equiv \lim_{L \rightarrow \infty} \sigma_{zz}$ .

de Young próximo a  $1TPa$ <sup>34</sup>, um dos valores mais altos da natureza, temos

$$\lim_{Y_C \rightarrow \infty} f_s = \frac{R_e - R_i}{b + R_e - R_i} < 1 \quad \rightarrow \quad \sigma_{zz}^s > \sigma_{zz}^o \quad (2.6)$$

Portanto, neste regime, tubos longos terão  $\sigma_{zz}$  variando entre a tensão inicial aplicada,  $\sigma_{zz}^o$ , e

$$\sigma_{zz}^{max} = \sigma_{zz}(0, x) = \sigma_{zz}^s - \frac{(\sigma_{zz}^s - \sigma_{zz}^o)}{e^{\alpha L} + e^{-\alpha L}} \xrightarrow{L \rightarrow \infty} \sigma_{zz}^s \quad (2.7)$$

em que, na última aproximação, consideramos  $L \rightarrow \infty$ , pois nanotubos de carbono possuem uma razão de comprimento por diâmetro muito grande. Deste modo, a (2.7), junto com a (2.5), nos mostra que a tensão axial  $\sigma_{zz}$  cresce, a partir das bordas, para um valor máximo de tensão, o qual, não coincidentemente, é muito próximo a  $\sigma_{zz}^s$ . Um gráfico ilustrando o comportamento de  $\sigma_{zz}$ , feito a partir de (2.5) para os limites discutidos de cilindro muito comprido e com alto módulo de Young, é mostrado na figura 2.12.

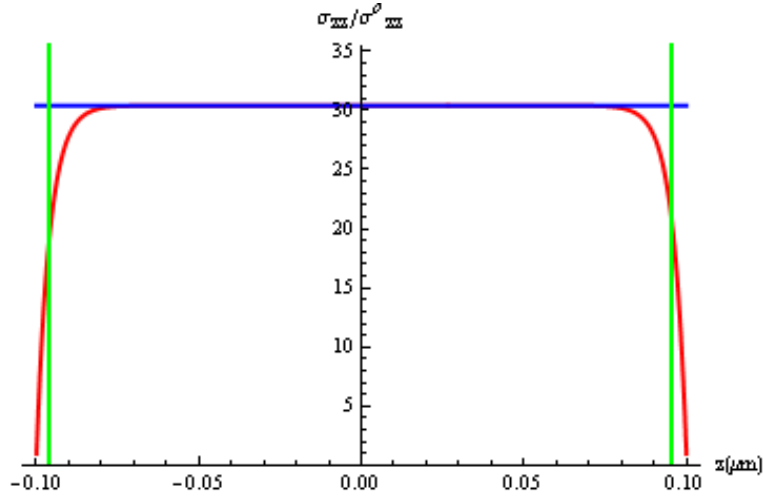


Figura 2.12: Gráfico de  $\sigma_{zz}/\sigma_{zz}^o$ , em vermelho, a partir da equação (2.5), sob o limite em que  $Y_C, L \rightarrow \infty$ . Valores utilizados foram  $L = 100 \text{ nm}$ ,  $R_e - R_i = 0,34 \text{ nm}$ ,  $b = 10 \text{ nm}$ . Em azul, o valor de  $\sigma_{zz}^s/\sigma_{zz}^o$ , e o intervalo compreendido entre as linhas verdes tem comprimento  $2L_{ef}$ , calculado a partir de (2.8). A escolha de  $R_e - R_i$  remete a uma discussão de [4], em seu capítulo 5, p. 172.

No gráfico 2.12, a porção de cilindro a qual permanece com  $\sigma_{zz} \approx \sigma_{zz}^s$  é

<sup>34</sup>Ver [4], capítulo 5.

chamada de comprimento efetivo do cilindro, e é definida por<sup>35</sup>

$$L_{ef} \equiv \frac{1}{2\sigma_{zz}^s} \int_{-L}^L dz \sigma_{zz}(z, x) \stackrel{(2.5)}{=} L - \left( \frac{\sigma_{zz}^s - \sigma_{zz}^o}{\alpha \sigma_{zz}^s} \right) \tanh(\alpha L) \quad (2.8)$$

O comprimento efetivo é ilustrado em vermelho na figura 2.11, e corresponde ao intervalo entre as linhas verdes da figura 2.12. Intuitivamente, ele define a eficiência do meio em transferir tensão ao cilindro. Por outro lado, a quantidade

$$L_{crit} \equiv L - L_{ef} = \left( \frac{\sigma_{zz}^s - \sigma_{zz}^o}{\alpha \sigma_{zz}^s} \right) \tanh(\alpha L) \quad (2.9)$$

chamada comprimento crítico do cilindro, mede o quão ineficiente, ou, oportunamente adjetivando, descasada é a transferência de tensão do meio ao cilindro, e sua estimativa representa, pois, a essência do problema de cisalhamento descasado: para que haja reforço mecânico eficiente de materiais através de nanomateriais fibrosos, é essencial que  $L_{crit}$  seja o menor possível.

Desta forma, podemos agora entender o porquê de Leeuw *et al.* negarem o mecanismo de cisalhamento descasado como o responsável pelos comportamentos não-lineares das energias de transição com deformação: estimativas recentes para os valores de  $L_{crit}$  o colocam entre  $10 \mu m$  e  $25 \mu m$ <sup>36</sup>, ao passo que as amostras observadas tiveram dimensões de  $2,8 \mu m$  por  $2,8 \mu m$ . Portanto, se fora verdade este mecanismo estar em atuação, deveriam se observar picos de emissão por certo mais largos, correspondendo a contribuições para intensidade dum contínuo de energias<sup>37</sup>, e derivadas de  $\Delta E_{ii}$  com  $u$  menores que as observadas, o que não ocorre.

Deste modo, uma explicação alternativa válida para os efeitos de não-linearidade seria a mencionada acima, em que nanotubos se ligam à matriz através de poucos pontos de contato, ligações estas dependentes dos detalhes moleculares da interação. Outra, na mesma direção, seria a irregularidade da porção de matriz a qual recobre o nanotubo, podendo haver regiões com muita matriz e contato próximo, e outras em que o oposto ocorre.

Em conclusão, o artigo discutido nesta subseção faz um contraponto à revisão feita dos artigos anteriores, neste capítulo 2. Ele trata de sistemas com nanotubos de carbono imersos em matrizes poliméricas, os quais levam a direções de aplicação distintas, não a da nanoeletrônica, mas sim a de reforço mecânico de materiais [64]. Ele sugere que há mecanismos de transferência de tensão cruciais os quais não são completamente compreendidos, apesar

<sup>35</sup>O fator de  $1/2$  garante que  $L_{ef} < L$ .

<sup>36</sup>Ver referências 25 e 26 do artigo desta subção, 2.3.1, as quais correspondem, respectivamente, a [69] e [70] desta dissertação.

<sup>37</sup>Porção da curva vermelha em 2.12 a qual cresce, antes do patamar.

de tratamentos teóricos como o modelo de cisalhamento descasado existirem, e propõe um método experimental preciso para quantificar adesão nestes sistemas. No caso do sistema tratado, os valores de deformação relativa  $u$  aplicada e do módulo de Young do nanotubo de carbono permitem estimar uma interação entre 1, 6 e  $5 nN/\mu m$ , valor próximo ao obtido em [63]<sup>38</sup>.

Para esta dissertação interessa, por um lado, saber se a compreensão da dinâmica gerada pela aplicação de tensões em nanotubos imersos em matrizes auxiliará no entendimento dos mecanismos ainda não elucidados. Por outro, uma motivação que surge de tal trabalho é utilizar, com o aparato experimental pertencente ao LNS, espectroscopia Raman como uma alternativa para quantificar interações adesivas entre nanotubos de carbonos e meios nos quais eles são colocados.

## 2.4 Resumo do capítulo 2

Em resumo, os artigos discutidos e revisados neste capítulo levantaram alguns pontos e perguntas importantes a esta dissertação. Em primeiro lugar, [37] ressalta a relevância de se estudar a física fundamental por detrás de sistemas de nanotubos de carbono por sobre substratos os mais diversos. Em segundo, [42] e [63] nos permitem perguntar sobre qual a dinâmica que gera os perfis estáticos de deformação os quais aparecem em nanotubos deformados sobre substratos. Por fim, [46] nos leva a perguntar se é possível utilizar a compreensão obtida para a fenomenologia de nanotubos de carbono sobre substratos e extrapolá-la para nanotubos de carbono imersos em matrizes. A maneira de se testar tal conjectura será realizar experimentos, pelo LNS, visando uma quantificação precisa das interações adesivas entre nanotubos de carbono e meios que os envolvem.

---

<sup>38</sup>O valor de tensão sai imediatamente da segunda equação de (1.29), dado que se conhece o raio do nanotubo através de seus valores  $(n, m)$ .

## Capítulo 3

# Discussão experimental: elastostática

Motivados pela discussão da literatura feita no capítulo 2, prossigamos agora aos experimentos cujos dados suscitaram a elastodinâmica fenomenológica desenvolvida no capítulo 4.

Este capítulo possui três seções. A primeira, 3.1, conforme dita na Introdução, tem caráter ilustrativo e versa sobre o estado da técnica do LNS quando desta dissertação. Discussões mais completas, as quais conferem aos aparatos experimentais do LNS, se encontram em [28], [29] e [31], e delas se fará um breve apanhado.

Já a segunda, 3.2, resgata parte dos dados experimentais descritos no capítulo 6 de [29] e traz à discussão alguns outros, os quais exibem a mesma fenomenologia. Cada um destes conjuntos é discutido em detalhe, nas subseções subseqüentes. Por fim, por conta da introdução de novas informações e terminologias, se faz um breve resumo do capítulo, na terceira seção, 3.3 ressaltando-se, principalmente, os principais aspectos dos dados experimentais descritos.

### 3.1 Experimentos

Como descrito em [28], os aparatos do LNS aliam a técnica de espectroscopia Raman confocal àquela de AFM. Como dito a esta mesma referência, e bem extrapolado em [31] no que confere à superação dos limites de difração, juntos os dois métodos permitem a realização simultânea de experimentos de espectroscopia e de nanomanipulação controlada de objetos de dimensões não muito distantes da escala da ponta do aparato de AFM.

Um esquema da aparelhagem experimental do LNS é mostrado na figura

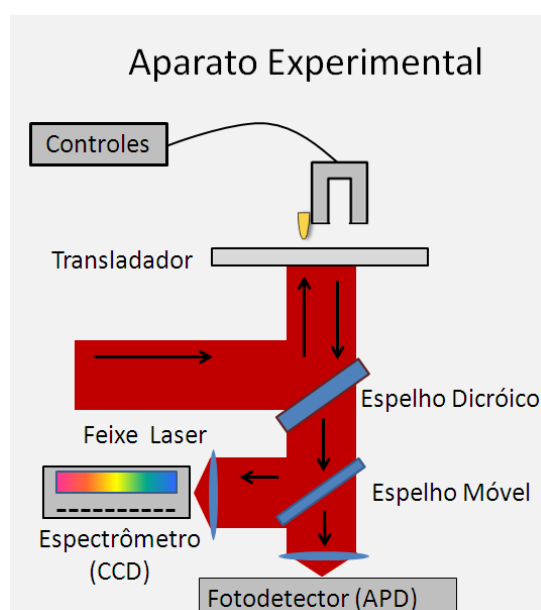


Figura 3.1: Esquema do aparato experimental do LNS. Retirado de [31].

3.1 e na foto a) da figura 3.2. Sendo breve, quanto à parte ótica, um feixe de luz laser é direcionado à e focalizado na amostra a ser analisada, através dum microscópio invertido, e luz espalhada na mesma direção e sentido oposto ao da luz incidente é coletada ou por uma câmera com um dispositivo de carga acoplada (CCD, em inglês), ou por um fotodiodo de avalanche (APD, em inglês), a escolha de coleta sendo feita através dum espelho móvel. A amostra é movida por um estágio conectado a um controlador eletrônico da RHK Technology.

Já quanto ao aparato de AFM, o mesmo controlador ao que o estágio se conecta regula o funcionamento dum montagem, a qual vai por sobre o microscópio invertido<sup>1</sup> e contém, se dito de maneira simples, um picomotor e dois cristais piezoelétricos<sup>2</sup>, os quais realizam a aproximação e movimentação da ponta nanomanipuladora, a qual está acoplada a um diapasão de quartzo.

Por outro lado, as amostras usadas nos experimentos foram crescidas pelo LNS, em parceria com o Nanochemistry Group, do Weizmann Institute of Science, por procedimento de CVD, o qual é bem descrito no capítulo 3 de [29], de modo análogo às amostras utilizadas nos artigos das subseções 2.1.1 e 2.2.1. Um exemplo de serpentina de carbono assim produzida e que foi usada nos experimentos é a figura 3.3, a qual representa um nanotubo de

<sup>1</sup>Por esse motivo sendo chamada de “cabeça”.

<sup>2</sup>Ver [28], capítulo 4, em especial a seção 4.2.2, pp. 69 - 87.



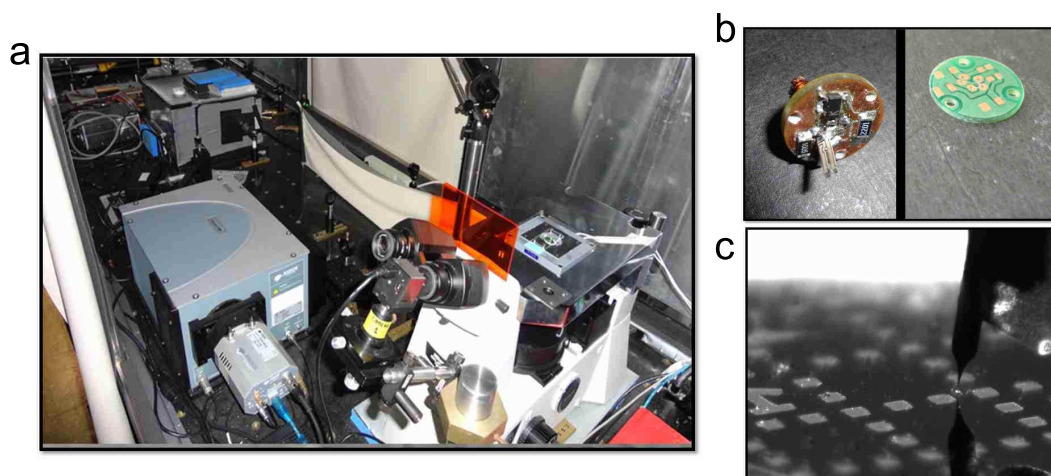


Figura 3.2: Aparato experimental do LNS. a) Foto do aparato ótico. b) Foto do cristal de quartzo sintonizador e do circuito que amplifica seu sinal. c) Imagem da ponta de ouro aproximada da amostra a qual se manipulará. Retirado de [31].

carbono semicondutor com, ao lado, espectros Raman para a banda  $G$  de vários pontos ao longo de  $si^3$ .

Notemos que, não por acaso, a serpentina serpenteia por sobre o substrato, contendo trechos retos e trechos com curvas, as quais chamaremos, intercambiavelmente, serpenteios. Como explicado em [29] e [37], isto se deve ao fato do substrato de quartzo vicinal, ao ser cortado, apresentar degraus devido à sua estrutura cristalina.

Os experimentos, portanto, consistiram em utilizar a aparelhagem experimental descrita, com pontas nanométricas de ouro, nas amostras assim confeccionadas e se deram em três etapas, a saber<sup>4</sup>:

<sup>3</sup>A banda  $G$  está presente no espectro de espalhamento Raman de todos os sistemas de carbono com ligações do tipo  $sp^2$ , estando ela relacionada ao estiramento da ligação entre dois átomos de carbono ao longo do seu plano. Seu valor de frequência de espalhamento Raman é em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Para nanotubos de carbono, a banda  $G$  se revela sob a forma de picos múltiplos, visto haver até seis fônons permitidos para o espalhamento Raman de primeira ordem. No entanto, usualmente, somente dois desses picos se revelam no espectro, os quais estão associados a determinada simetria (nesse caso, chamada  $A_1$ ) da formação cristalina do nanotubo. Este fato se relaciona a efeitos de polarização da luz incidente no nanotubo. Desses dois picos, o de maior frequência é batizado  $G^+$ , e o de menor,  $G^-$ . Ver [1], seu capítulo 7.

<sup>4</sup>Ver [29], seu capítulo 6, para uma discussão pormenorizada da confecção dos experimentos.

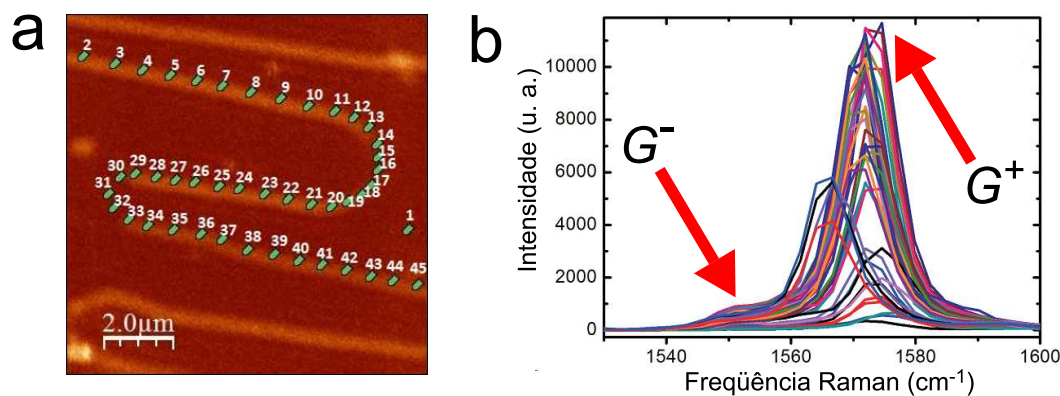


Figura 3.3: a) Imagem por espectroscopia Raman confocal para banda  $G$  de nanotubo semicondutor sobre substrato de quartzo. b) Espectros Raman retirados ao longo do nanotubo. Setas indicam bandas  $G^+$  e  $G^-$ . Adaptado de [29].

- Em primeiro, espectroscopia Raman confocal permitiu localizar os nanotubos dentro duma área de aproximadamente cinqüenta micrômetros por cinqüenta micrômetros.
- Em segundo, a cabeça do aparato de AFM rebaixou a ponta de ouro acoplada ao diapásão de quartzo, com uso do picomotor, para o ajuste grosso, e do piezoelétrico na direção perpendicular à amostra, para o fino, e uma topografia da região dentro da qual se localizou o nanotubo foi feita para a certificação de que se encontrava na parte mais externa da superfície da amostra, sem impurezas por sobre si.
- Em terceiro, caso o segundo passo se tivesse bem-sucedido, a ponta de ouro seria colocada próxima ao nanotubo, e aos piezoelétricos nas direções paralelas ao plano da amostra se aplicaria uma diferença de potencial conhecida, para que se movimentasse a ponta de ouro em alguma direção não-paralela ao seu eixo de simetria. Isto, quando feito, perturbou o nanotubo, fazendo-o, em muitos casos, descolar da superfície da amostra.

Estas três etapas foram realizadas para diversas amostras. Uma foto que ilustra a terceira etapa e um desenho que a esquematiza são a foto c), na figura 3.2, e o desenho na figura 3.4, respectivamente.

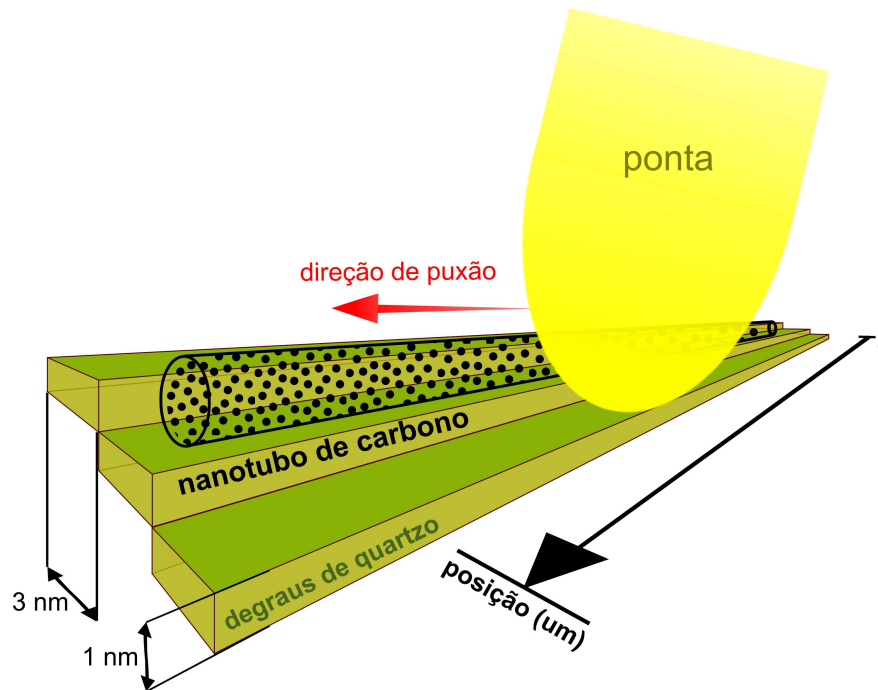


Figura 3.4: Exemplificação da terceira etapa do processo de nanomanipulação de nanotubos de carbono sobre substrato de quartzo com aparato de AFM.

## 3.2 Resultados

Os resultados são melhor discutidos se categorizados, isto porque as análises posteriores os terão como casos particulares da modelagem apresentada. Desta forma, apresentaremos-os lhes atribuindo nomes, os quais são motivados por aspectos físicos dos dados em si e cujas funções são servirem como referência cruzada a este trabalho, mas não a de impor uma nomenclatura à literatura. Façamos-lo.

### 3.2.1 Serpentina com deformação em forma de W (SFW)

A serpentina de carbono a qual se associa esta discussão é mostrada na figura 3.5, estando, em a), não nanomanipulada. Como se nota, ela serpenteia razoavelmente por sobre o substrato em degraus<sup>5</sup> e tem um comprimento da ordem de dezenas de micrômetros, o que fornece uma razão de comprimento por diâmetro muito grande<sup>6</sup>, se imaginarmos seu diâmetro na casa dos

<sup>5</sup>8 vezes.

<sup>6</sup>Corroborando, assim, o limite  $\lim_{L \rightarrow \infty}$  tomado nos cálculos feitos na subseção 2.3.1, com relação ao cisalhamento descasado, em especial a equação (2.7).

nanômetros.

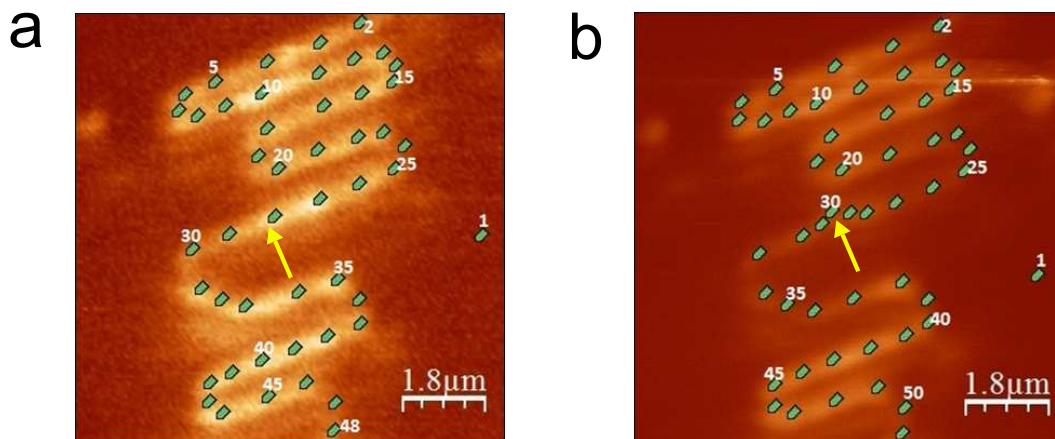


Figura 3.5: Imagens por espectroscopia Raman confocal para SFW. a) Serpentina não manipulada. b) Serpentina nanomanipulada. Em ambas, a seta amarela indica o local de nanomanipulação. Retirado de [29]

O gráfico com o perfil da frequência de espalhamento Raman ao longo desta serpentina, para sua banda  $G^+$ , é mostrado na figura 3.6, em azul. É de se notar que há regiões na qual a frequência oscila além do erro experimental de  $2\text{ cm}^{-1}$ , como entre os pontos, na escala arbitrariamente introduzida<sup>7</sup>, em 16 e em 20 micrômetros, e também entre os em 24 e em 32 micrômetros, mas, na média, se situa ao redor dum patamar de  $1610\text{ cm}^{-1}$ <sup>8</sup>.

Já esta mesma serpentina, após ser nanomanipulada, é mostrada na figura 3.5, b). O ponto de nanomanipulação ocorre por volta da marcação de número 30, indicado pela seta amarela nesta figura. Notemos que o comprimento da serpentina, após o procedimento, se altera aparentemente muito pouco, quando comparado com o da figura a), e que o local com deformação aparente se restringe a pontos próximos daquele nanomanipulado, mais especificamente, entre os pontos com marcação de números 28 a 32.

No entanto, se agora inspecionarmos o perfil da frequência de espalhamento Raman para o mesmo modo  $G^+$ , o que é revelado em vermelho, no gráfico da figura 3.6, observamos estas marcações corresponderem aos

<sup>7</sup> A qual é feita ao longo do eixo  $z$  de simetria da serpentina, e tem o ponto com marcação de número 2 como sua origem.

<sup>8</sup> Estas oscilações podem ter diversas causas, como efeitos de interação eletrônica entre o nanotubo de carbono e o substrato de quartzo, ou efeitos mecânicos induzidos ao nanotubo quando este se forma. Ver [29], seu capítulo 5, e as referências [41, 71], as quais são as suas 125 e 27, respectivamente.

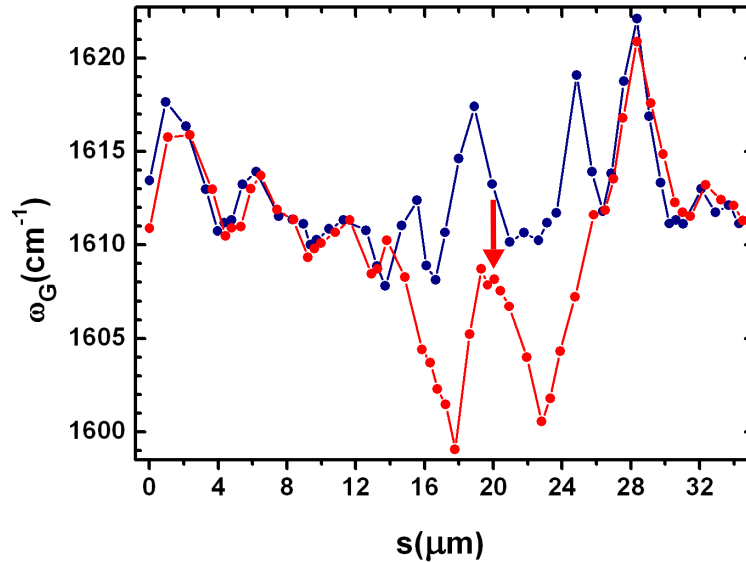


Figura 3.6: Perfil de frequência de espalhamento Raman, associado ao modo  $G^+$ , para SFW. Em azul, perfil antes de manipulação. Em vermelho, perfil após. Seta vermelha indica ponto de nanomanipulação. Retirado de [29].

cinco pontos logo abaixo da seta vermelha, todos com frequência próxima a  $1610\text{ cm}^{-1}$ , situados entre os pontos em 19 e em 21 micrômetros<sup>9</sup>. Isto revela, portanto, que os pontos com deformação aparente, na realidade, retornam a um estado de equilíbrio sem deformação, caracterizado pelas frequências próximas a  $1610\text{ cm}^{-1}$ , e que a deformação se propaga em ambas direções da serpentina, com um alcance cuja grandeza é dez vezes maior que a da deformação aparente.

Esta propagação possui algumas peculiaridades. Vemos que, a partir do ponto de nanomanipulação, o perfil em vermelho difere do em azul por trechos da ordem de 6 micrômetros, tanto para a esquerda, quanto para a direita. Após estes trechos os gráficos, ambos são idênticos, o que sugere ter havido uma interrupção da propagação induzida<sup>10</sup>.

Além disso, a forma destes dois trechos com comprimento de 6 micrômetros vale ser comentada. Observa-se um decréscimo dos valores de frequência, a partir do ponto de nanomanipulação, o qual segue até a metade de cada trecho, com derivada constante. Após esta metade, os valores

<sup>9</sup>A escala para o gráfico da figura 3.6 é a mesma daquela descrita na nota de rodapé 7.

<sup>10</sup>Sendo considerado, claro, o fato do perfil observado não ter variado após as medições feitas. Ver [29], seu capítulo 6.

retornam a crescer, com um mesmo valor de derivada, até o final do trecho. Noutras palavras, observamos a forma a qual dá mote ao título desta subseção: o trecho perturbado é em forma de W. Agora, lembrando a subseção 2.2.1, a qual discute [42], este gráfico se assimila aos dados experimentais lá reportados, em especial aos da figura 2.3, o que, pois, sugere que explicações similares às lá feitas o sejam para este caso; deixaremos isto, entretanto, aos encargos do capítulo 4.

### 3.2.2 Serpentina com ponto de travamento (SPT)

A serpentina a qual apresentou um perfil relacionado a um ponto de travamento, conceito este o qual se definirá mais adiante, é a da própria figura 3.3, a qual serve como exemplo à discussão da seção anterior, 3.1. Nesta figura, ela se encontra não nanomanipulada, situação à qual corresponde o perfil em azul do gráfico na figura 3.8. Suas características morfológicas são semelhantes às da serpentina da subseção anterior, e notamos que, até o ponto em 18 micrômetros<sup>11</sup> deste perfil, a frequência para o modo  $G^+$  tem oscilações dentro do erro experimental, permitindo, pois, a ele se atribuir um valor de equilíbrio próximo de  $1572\text{ cm}^{-1}$ .

Nesta amostra, se realizaram duas nanomanipulações, em seqüência, as quais têm suas imagens confocais mostradas na figura 3.7, em a) e em c).

A primeira nanomanipulação ocorreu próxima ao ponto com marcação de número 6, na figura 3.3, sua imagem a), o qual corresponde ao com marcação de número 51, na imagem a) da figura 3.7. Desta última imagem vemos que, uma vez mais, há uma região de deformação aparente da ordem de alguns micrômetros, a qual corresponde à entre os pontos com marcação de números 49 e 54. No entanto, como pode ser visto ao se comparar o perfil em vermelho, no gráfico da figura 3.8, o qual corresponde ao perfil após a nanomanipulação, àquele em azul, esta região é, por certo, uma ordem de grandeza menor que a do alcance da mudança da frequência observada.

Ao se observar o perfil em vermelho mais atentamente, nota-se, assim como para a SFW, um decrescimento com derivada constante dos valores de frequências, a partir do ponto de nanomanipulação. Apercebe-se, porém, duma peculiaridade, revelada na metade do perfil: a partir do ponto em 17,5 micrômetros, ambos os perfis em azul e em vermelho coincidem<sup>12</sup>, após uma subida repentina do perfil em vermelho.

Isto pode ser enxergado como um caráter não analítico do perfil de espalhamento Raman, manifestado como uma descontinuidade ocorrente no

---

<sup>11</sup>Ver nota de rodapé 7.

<sup>12</sup>Dentro da margem do erro experimental, de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

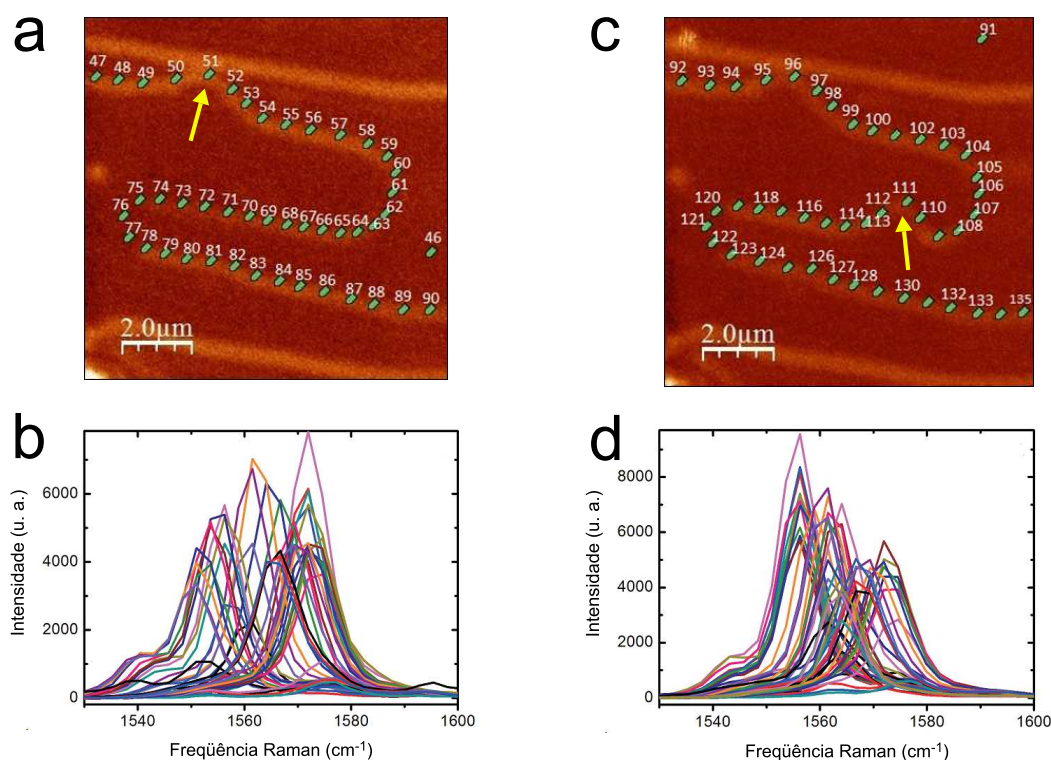


Figura 3.7: Imagens por espectroscopia Raman confocal para SPT: a) serpentina após primeira nanomanipulação. c) Serpentina após segunda nanomanipulação. Em ambas, a seta amarela indica o respectivo local de nanomanipulação. Esta serpentina, não nanomanipulada, pode ser vista na figura 3.3. Abaixo, gráficos com espectros Raman, ao longo das serpentinhas, todos juntos: b) espectros, após primeira nanomanipulação. d) Espectros, após segunda. Retirado de [29].

ponto com marcação de número 76, na figura 3.7, a). Mas, se observamos este ponto se situar logo antes dum serpenteio, o qual, dada a natureza anisotrópica do substrato, corresponde à passagem dum degrau para outro<sup>13</sup>, então, aparentemente, esta região está a impedir que a porção de nanotubo sobre si se mexa, fazendo com que qualquer perturbação que a atinja não se propague adiante.

Desta forma, somos motivados a batizar este ponto com marcação de número 76 de ponto de travamento, e isto é o que fornece o nome desta subsecção. Se nos lembrarmos da discussão do capítulo anterior, 2, a qual representa nosso melhor conhecimento sobre o assuntos tratados nesta dissertação, não

<sup>13</sup>O que é exemplificado pela figura 3.4.

se ainda retratou o ponto de travamento à literatura.

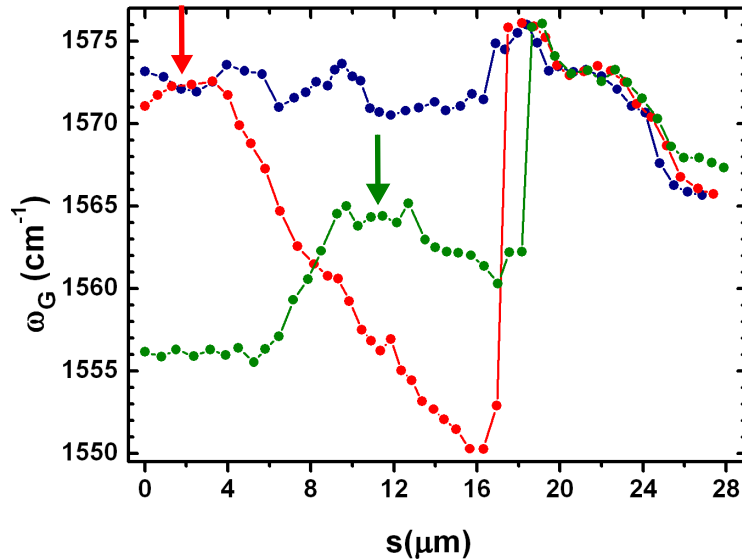


Figura 3.8: Perfil de frequência de espalhamento Raman, associado ao modo  $G^+$ , para SPT. Em azul, perfil antes da nanomanipulação. Em vermelho, perfil após primeira nanomanipulação. Em verde, após segunda. Setas vermelha e verde indicam onde ocorreram as respectivas nanomanipulações. Retirado de [29].

Como um último ponto, a figura c), em 3.7, a qual tem seu perfil de frequência Raman mostrado em verde, no gráfico da figura 3.8, não revela características novas suscitadas pela segunda nanomanipulação, mas sim corrobora os fatos observados até aqui.

Vemos, agora, não haver mais regiões de decrescimento da frequência de espalhamento Raman, mas, sim, regiões ou constantes, ou com crescimento, o primeiro caso correspondendo à região entre os pontos em 0 e em 5,25 micrômetros e à entre os pontos em 9,7 e em 13,5 micrômetros, e o segundo, à região no entremeio dessas duas. Mais uma vez, se observa uma derivada constante na região de crescimento, aparentemente igual em módulo àquela do perfil decrescente em vermelho, na figura 3.8.

Por fim, vale notar que o ponto de travamento não se altera pela segunda nanomanipulação, e que, também a partir dele, o perfil em verde é idêntico aos em azul e em vermelho.



### 3.2.3 Serpentina com gráfico em avalanche (SGA)

A serpentina à qual se destina esta subseção se apresenta nas imagens da figura 3.9, estando não deformada em a). Algumas de suas características são similares às enumeradas para SFW e SPT; coloquemos, brevemente, portanto, as que satisfizerem este critério:

- Sua razão entre comprimento e diâmetro é grande;
- Sua morfologia apresenta serpenteios de tamanhos próximos às anteriores;
- Seu perfil de frequência de espalhamento Raman, para o modo  $G^+$ , quando não se encontra nanomanipulada, também apresenta um patamar próximo a  $1572\text{ cm}^{-1}$  (este perfil se vê no gráfico da figura 3.10, em azul);
- Uma vez mais, as regiões de aparente deformação, as quais podem ser vistas nas imagens b) e c) da figura 3.9 <sup>14</sup>, são uma ordem de grandeza menores que a magnitude do alcance das perturbações induzidas, o que pode ser confirmado com os perfis em vermelho e verde do gráfico da figura 3.10.
- As regiões após as nanomanipulações apresentam derivadas nos perfis de frequência de espalhamento Raman aparentemente constantes.

Comentemos um pouco acerca da morfologia desta serpentina. Ocorrem três nanomanipulações. As duas primeiras, concomitantes, são vistas na imagem b) da figura 3.9, com os locais das nanomanipulações sendo indicados pelas setas amarelas. A primeira nanomanipulação ocorreu na seta mais abaixo, e a segunda, temporalmente logo em seguida, na mais acima. Sob elas estão os pontos com marcações de números 62 e 37, respectivamente, e, ao redor de si, há abaulações, isto é, as deformações aparentes, similares àquelas vistas para a SFW e para a SPT.

A terceira nanomanipulação é vista na imagem c) da figura 3.9. Nesse caso, a seta amarela não indica o local de nanomanipulação. O que passa, nessa situação, é que a serpentina descolou do substrato e, ao se rearranjar, mudou sua conformação, aderindo sua parte descolada a outra porção de substrato. Isto pode ser visto através da comparação direta entre as imagens b) e c) da figura 3.9. Nota-se que o trecho entre os pontos com marcação de

---

<sup>14</sup>A região da deformação aparente, em c), merecerá comentário posterior. Farêmo-lo, no texto.

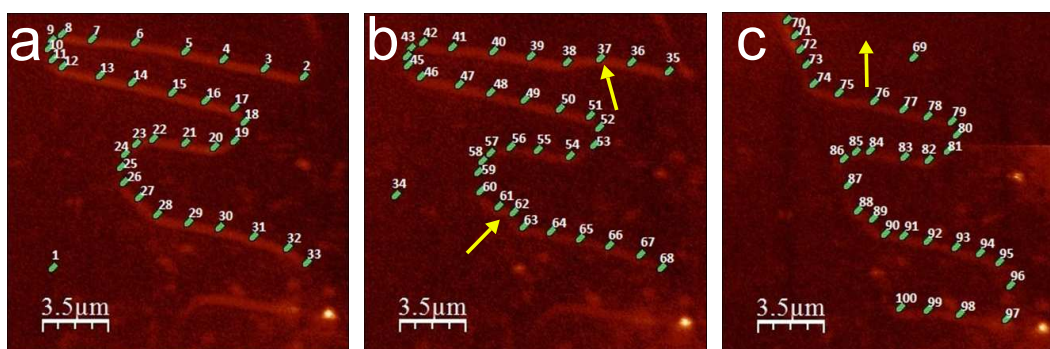


Figura 3.9: Imagens de espectroscopia Raman confocal para SGA. Em a) há a serpentina não nanomanipulada. Em b), após primeira e segunda nanomanipulações. Setas em amarelo indicam os respectivos locais. Em c), após terceira.

números 35 a 43, da imagem b), dá origem ao trecho entre os pontos com marcação de números 70 a 74, da c).

Com isso, descrevamos os perfis de frequência de espalhamento Raman em vermelho e verde, no gráfico da figura 3.10, que correspondem aos perfis de frequência após as nanomanipulações. O perfil em vermelho revela o já fato da perturbação se propagar muito além da região de deformação aparente. Nota-se que a frequência aumenta num aparente platô, na região próxima ao local da segunda nanomanipulação, o que, com base na discussão da subseção 2.2.1, pode se dever ou a torção, ou a compressão axial.

Para além dessa região, a frequência apresenta duas quedas, com derivadas aparentemente constantes, até se chegar ao local da primeira nanomanipulação, em que, a partir de então, há um comportamento um tanto errático. Tais quedas provavelmente tem a mesma origem que a queda vista para a SPT, com o ponto em aproximadamente 16 micrômetros funcionando como um ponto de travamento, se não total, ao menos parcial. Este ponto, na imagem confocal b) da figura 3.9, corresponde ao de marcação de número 43, e nota-se que, assim como o ponto de travamento da SPT, ele está situado ao fim dum serpenteio.

Quanto ao perfil em verde, da terceira nanomanipulação, o que de mais relevante que se nota é este ser uma translação uniforme do perfil em vermelho, para valores de menor frequência, no intervalo entre os pontos em 17,2 e 31,6 micrômetros. Este intervalo corresponde, na imagem confocal c) da figura 3.9, à porção entre os pontos com marcações de número 74 e 86, o qual, grosso modo, pode ser associado ao trecho entre os pontos com marcações de número 47 e 58, na imagem b), da mesma figura 3.9.

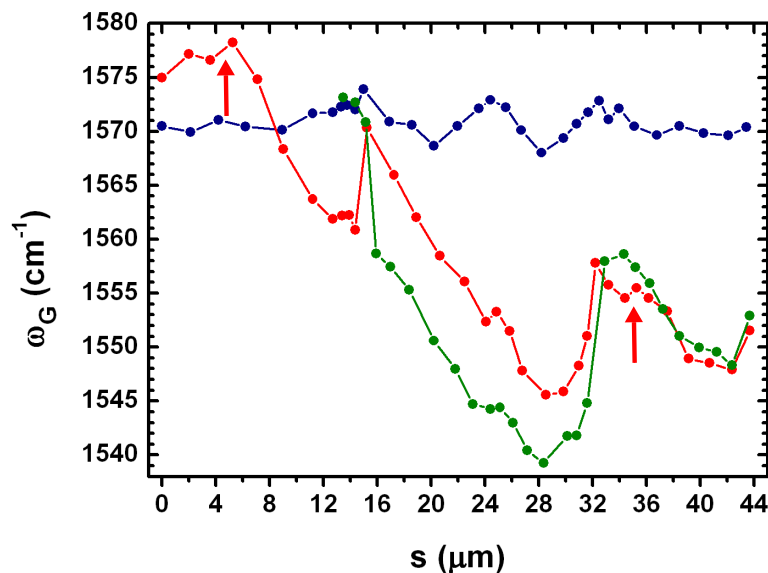


Figura 3.10: Perfis de frequência de espalhamento Raman, associado ao modo  $G^+$ , para SGA. Em azul, perfil de serpentina não nanomanipulada. Em vermelho, após primeira e segunda nanomanipulações. Em verde, após terceira. Setas vermelhas indicam respectivos locais. Não há seta verde, devido ter ocorrido descolamento da serpentina.

A este fenômeno batizamos avalanche, e isto é o que motiva o nome desta subseção. Assim como com o ponto de travamento, não tivemos conhecimento da retratação duma tal avalanche à literatura. Ele se dá, muito provavelmente, pelo descolamento induzir uma perturbação no mesmo sentido daquela gerada pela segunda nanomanipulação, reforçando o efeito. Vemos, porém, que ele cessa a partir da coordenada em 32 micrômetros do gráfico 3.10. Essa região corresponde aos pontos com marcação de número 59, na imagem b), e de número 87, na imagem c) da figura 3.9. Curiosamente, se situa logo antes dum serpenteio, o que reforça a idéia de que os finais das curvas da serpentina funcionam como regiões de travamento.

### 3.2.4 Serpentina muitas vezes nanomanipulada (SMV)

O último conjunto de dados deste capítulo se refere a uma serpentina de carbono nanomanipulada dez vezes, o que, portanto, evidentemente batiza esta subseção. As nanomanipulações as quais serão analisadas são a primeira, a segunda, a quarta e a décima, visto em, somente elas, se terem registrado

espectro ao longo de toda a serpentina. Entretanto, por os perfis resultantes serem um tanto complexos e não haver dados adicionais, se adiou uma discussão detalhada deste conjunto de dados para um apêndice, o B, visto estar um caráter, apesar de instrutivo, especulativo. A esta subseção delega-se o encargo de apresentar os dados experimentais, e se enumerarem algumas das características as quais se acredita ver nestes dados<sup>15</sup>.

As imagens mostradas na figura 3.11 foram tomadas por espectroscopia Raman confocal, para o modo  $G^+$  da serpentina em questão. Em A a) se a mostra antes de ser manipulada. Já a b), c), d) e e) a revelam, respectivamente, após a primeira, a segunda, a quarta e a décima nanomanipulações. Por outro lado, os gráficos nas figuras 3.12 e 3.13 correspondem, utilizando o mesmo esquema de cores da imagem confocal, aos perfis de frequência de espalhamento Raman para cada caso.

Especula-se o seguinte:

- a primeira nanomanipulação induz um perfil em W, do qual se pode ver somente a metade, dado não se registrarem os dados noutras partes da serpentina;
- para a segunda nanomanipulação, à esquerda donde se nanomanipulou, a perturbação induzida provoca uma avalanche para o perfil anterior e, à direita, sente a presença de possíveis pontos de travamento, parciais ou estritos;
- a quarta nanomanipulação induz um perfil em W até um possível ponto de travamento, à esquerda donde se nanomanipulou. Após este ponto, se vê esta perturbação provocar avalanches para o perfil anterior;
- a décima nanomanipulação parece provocar um perfil em W, seguido de avalanches aos perfis anteriores.

---

<sup>15</sup>Algumas das imagens aqui mostradas serão repetidas no apêndice B.

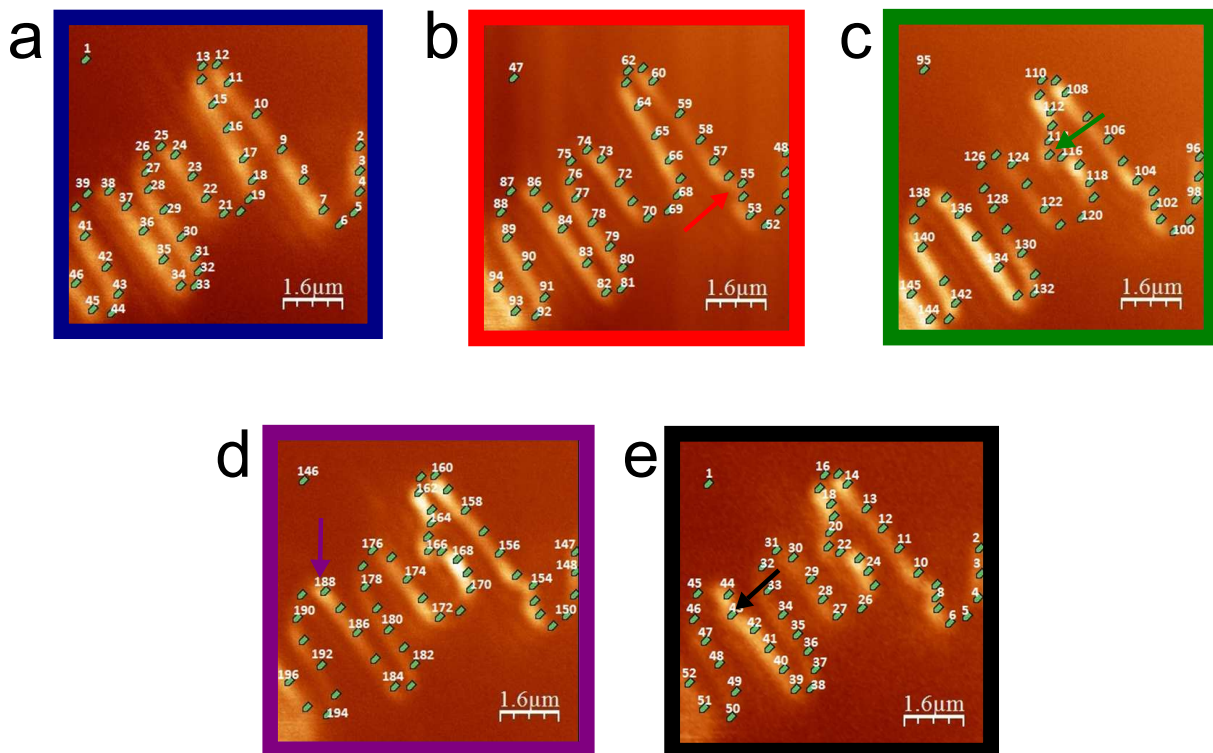


Figura 3.11: Imagens por espectroscopia Raman confocal para SMV. Esquema de cores é igual aos dos gráficos nas figuras 3.12 e 3.13, donde, pois: a) serpentinita ainda não nanomanipulada. b) Primeira nanomanipulação. c) Segunda. d) Quarta. e) Décima. Setas indicam pontos onde ocorreu nanomanipulação.

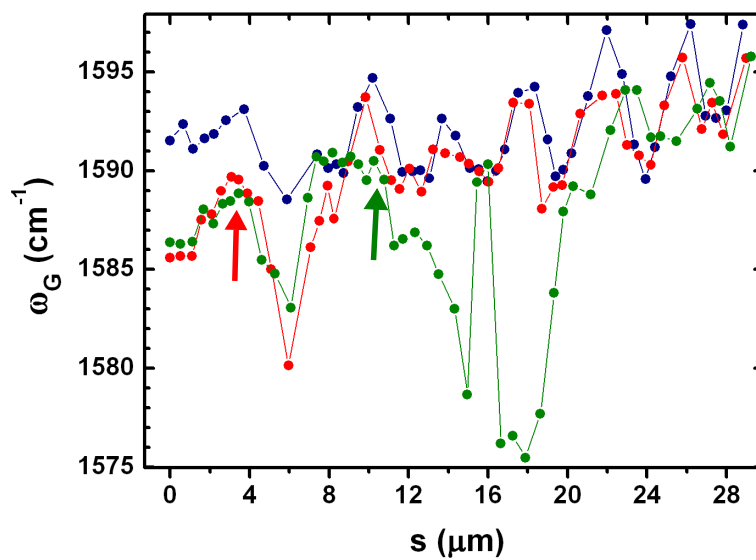


Figura 3.12: Perfis de frequência de espalhamento Raman, associado ao modo  $G^+$ , para SMV. Esquema de cores é igual ao da figura 3.11. Esta figura mostra a serpentina antes de ser nanomanipulada, em azul, e após primeira e segunda nanomanipulação, em vermelho e verde, respectivamente.

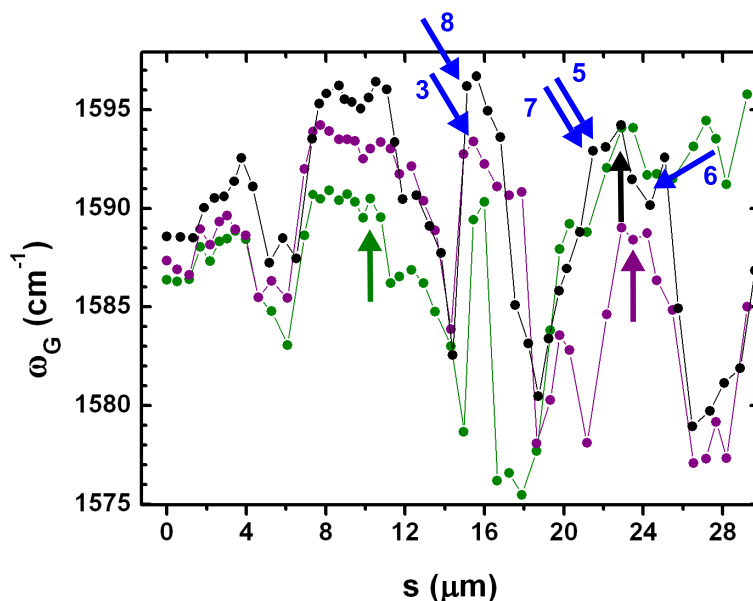


Figura 3.13: Perfis de frequência de espalhamento Raman, associado ao modo  $G^+$ , para SMV. Esquema de cores é igual ao da figura 3.11. Esta figura mostra a serpentina após a segunda, quarta e décima nanomanipulação, em verde, roxo e preto, respectivamente. Perfil em verde é repetido neste gráfico para facilitar análise, e setas indicam pontos onde ocorreram as nanomanipulações.

### 3.3 Resumo do capítulo 3

Chegamos, então, à conclusão deste capítulo. Ele veio como contraponto à discussão do artigo [42], feita na subseção 2.2.1, e mostra como o substrato anisotrópico de quartzo cristalino induz características notáveis aos perfis de frequência Raman, os quais, se fizermos uso da equação (1.128), correspondem a perfis de deformação relativa de estados estacionários de serpentinas de carbono nanomanipuladas.

Pontuêmo-las:

- uma interação adesiva uniforme entre o nanotubo de carbono e o substrato provoca perfis com forma de W, com valores de derivada constantes em módulo;
- sucessivas nanomanipulações podem levar a um deslocamento uniforme dos perfis de frequência, fato batizado de fenômeno de avalanche;

- descontinuidades na adesão entre o nanotubo de carbono e o substrato levam a descontinuidades no perfil induzido por perturbações. As regiões nas quais isto ocorre batizaram-se pontos de travamento, e, usualmente, estiveram localizadas na exata passagem duma porção reta a uma porção curva da serpentina, a qual, em vista da natureza em degraus do substrato, corresponde à passagem dum degrau para outro;
- os pontos de travamento podem ser de duas naturezas, a saber, ou estritos, ou parciais, sendo, o primeiro caso, pontos os quais impedem a passagem das deformações por si, impondo uma ausência de variação de espectro logo após o local onde se situa, e, o segundo caso, pontos os quais permanecem com sua frequência inalterada, mas permitem a passagem de parte da perturbação por si;

Fez-se a tentativa de, com estes pontos, explicar os perfis duma serpentina nanomanipulada diversas vezes. Apesar do resultado não ter sido satisfatório, dada a complexidade dos perfis observados, se pode concluir que, em essência

- nanomanipulações sucessivas, na maioria das vezes, podem preservar ou induzir elementos os quais caracterizam as descontinuidades de adesão do sistema.

Isto nos dá indícios da possibilidade de induzir efeitos de memória aos estados estacionários das serpentinas de carbono nanomanipuladas sobre substrato.



## Capítulo 4

# Compreensão teórica: elastodinâmica

Chegamos, agora, ao último capítulo, o qual tem como função responder à seguinte questão: qual é a dinâmica elástica a qual leva as serpentinas de carbono nanomanipuladas a apresentarem os perfis de frequência de espalhamento Raman observados no capítulo 3?

Evidentemente, a resposta a essa questão não será exata, sob um aspecto fundamental: qualquer dinâmica clássica utilizada para descrever a serpentina desprezará as propriedades químicas do substrato, as quais têm características intrinsecamente quânticas. No entanto, os resultados experimentais dos capítulos 2 e 3, aliados à discussão feita em torno de si, nos fornecem motivação para fazer esta abordagem clássica e conferir até que ponto o modelo consegue reproduzir a fenomenologia observada.

É isto, pois, o feito. Na primeira seção, 4.1, se motiva a escrita da equação elastodinâmica, que se atreverá a responder a questão acima, através da construção duma versão sua *contínua* e *em uma dimensão*. Isto é feito para se discutirem suas propriedades físicas, e, como dito na Introdução, se passa de forma minimalista, incluindo somente a quantidade justificada de elementos físicos.

A equação elastodinâmica, propriamente dita, é uma extrapolação do feito na seção 4.1, e se a obtém através duma re-discretização, em duas dimensões, da equação contínua construída. A segunda seção, 4.2, trata justamente desta extrapolação, se chegando à equação que de fato rege o modelo.

Por fim, com o intuito de testar tal elastodinâmica sob um ponto de vista teórico, na seção 4.3 se apresentam simulações numéricas da equação principal, e se discutem seus resultados em pormenor, se relegando, ao capítulo posterior, 5, uma análise dos dados experimentais tendo estas discussões em vista.

## 4.1 Motivação: equação contínua e em uma dimensão

Iniciemos a discussão que motivará a equação diferencial a ser tratada. Os nanotubos descritos no capítulo anterior, 3, certamente possuem uma razão de comprimento por diâmetro deveras grande, neste caso, da ordem de dezenas de micrômetros por nanômetros, ou seja,  $10 \times 10^{-6}/10^{-9} = 10^4$ <sup>1</sup>. Portanto, é razoável tratá-los como unidimensionais, em primeira aproximação.

Um modelo simples para fazê-lo é se considerar uma cadeia de  $N$  massas  $m$ , conectadas, em seqüência, por  $N - 1$  molas, cada uma com constante elástica  $k$  e comprimento natural  $l_o$ . As equações de movimento, para este sistema, são simples de serem obtidas. Se fizermos um tratamento lagrangeano, então as energias cinética e potencial do sistema são

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{m\dot{x}_i^2}{2} \quad V = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{k(|x_{i+1} - x_i| - l_o)^2}{2} \quad (4.1)$$

e, portanto, sua lagrangeana é, se considerarmos, sempre e sem perda de generalidade,  $x_{i+1} > x_i$ , para  $i = 1, \dots, N - 1$ ,

$$L = T - V = \sum_{i=1}^N \frac{m\dot{x}_i^2}{2} - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{k(x_{i+1} - x_i - l_o)^2}{2} \quad (4.2)$$

Se, agora, imaginarmos que atua sobre a  $i$ -ésima massa uma força de atrito viscosa do tipo,

$$F_i(\dot{x}_i) = -\gamma\dot{x}_i \quad (4.3)$$

com  $\gamma > 0$  a constante de dissipação, então as equações de Euler-Lagrange,

---

<sup>1</sup>O que remete à seção 2.3.1, quando da discussão da equação (2.7).

para o sistema, ficam<sup>2</sup>

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} - \frac{\partial L}{\partial x_i} = F_i \quad (4.7)$$

donde, pois, obtemos as equações de movimento

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_1 &= k(x_2 - x_1 - l_o) - \gamma\dot{x}_1 \\ m\ddot{x}_i &= k(x_{i+1} + x_{i-1} - 2x_i) - \gamma\dot{x}_i \quad i = 2, \dots, N-1 \\ m\ddot{x}_N &= -k(x_N - x_{N-1} - l_o) - \gamma\dot{x}_N \end{aligned} \quad (4.8)$$

Essas equações, desta maneira, descrevem o movimento duma cadeia de  $N$  massas iguais, acopladas aos pares e em seqüência por molas iguais, e sujeitas a uma força viscosa, dada por (4.3), atribuída a um meio externo com o qual interajam.

Se adaptarmos esta modelagem a nanotubos de carbono, adicionaremos, entretanto, duas informações a mais: teremos  $k \gg m$ , por nanotubos terem suas ligações  $\sigma$  extremamente fortes, implicando num módulo de Young da ordem de  $1 \text{TPa}$ <sup>3</sup>. Além disso, se imaginarmos a situação física descrita nos capítulos anteriores, 2 e 3, a saber, a relaxação dos nanotubos de carbono aliada à pouca deformação aparente, então somos levados a considerar a inércia dos átomos menor que a dissipação envolvida, o que é transcrito como  $\gamma \gg m$ . Deste modo, justificamos que se tome o limite  $m \rightarrow 0$  para a equação (4.8), o que, pois, fornece

$$\begin{aligned} \gamma\dot{x}_1 &= k(x_2 - x_1 - l_o) \\ \gamma\dot{x}_i &= k(x_{i+1} + x_{i-1} - 2x_i) \quad i = 2, \dots, N-1 \\ \gamma\dot{x}_N &= -k(x_N - x_{N-1} - l_o) \end{aligned} \quad (4.9)$$

---

<sup>2</sup>Dado um sistema com  $N$  partículas, sob a atuação de forças  $\mathbf{F}_i$ , com  $K$  coordenadas generalizadas  $q_k$ , as equações de Euler-Lagrange, partindo do princípio de D'Alembert, têm a forma

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial T}{\partial q_k} = Q_k \quad k = 1, \dots, K \quad (4.4)$$

com

$$Q_k = \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k} \quad (4.5)$$

Portanto, se as forças são tais que  $\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^c + \mathbf{F}_i^{at}$ , com  $\mathbf{F}_i^c = -\nabla V$  a contribuição conservativa, e  $\mathbf{F}_i^{at}$  a contribuição do atrito, obtemos

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial L}{\partial q_k} = Q_k^{at} \quad k = 1, \dots, K \quad (4.6)$$

o que, pois, justifica a (4.7). Ver [19], página 19.

<sup>3</sup>Um dos maiores da natureza, aliás. Ver [4], seu capítulo 5.

Desejamos, agora, inserir a (4.9) dentro do contexto do capítulo 1, isto é, apreciá-la sob um formalismo de campo de deformação contínuo. Isto pode ser feito se se aplicarem os limites concomitantes  $N \rightarrow \infty$  e  $l_o \rightarrow 0$  às expressões em (4.9)<sup>4</sup>. Para tanto, em primeiro lugar, é sabido que

$$x_{i+1} - x_i - (x_i - x_{i-1}) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} u(z + l_o, t) - u(z, t) - [u(z, t) - u(z - l_o, t)] \quad (4.10)$$

com  $u(z, t)$  o campo de deformação contínuo do sistema unidimensional,  $z$  a coordenada a qual descreve a posição das massas neste contínuo e  $t$  o tempo. Se considerarmos o formalismo desenvolvido no capítulo 1, então  $u(z, t) = u_z(t)$ , a coordenada  $z$  do vetor de deformação  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ <sup>5</sup>. Portanto, teremos

$$\begin{aligned} \gamma \dot{x}_i &= k[x_{i+1} - x_i - (x_i - x_{i-1})] \iff \\ &\xrightarrow{N \rightarrow \infty} \gamma \frac{\partial u}{\partial t}(z, t) = k\{u(z + l_o, t) - u(z, t) - [u(z, t) - u(z - l_o, t)]\} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Em segundo lugar, quando  $l_o \rightarrow 0$ , alguns limites são conhecidos:  $\gamma/l_o \rightarrow 1/\nu$ , com  $\nu$  a viscosidade do meio com o qual o sistema unidimensional interage;  $kl_o \rightarrow YA$ , com  $Y$  o módulo de Young do sistema e  $A$  uma suposta seção transversal sua, e

$$\begin{aligned} i. \quad & \frac{u(z + l_o, t) - u(z, t)}{l_o} - \left[ \frac{u(z, t) - u(z - l_o, t)}{l_o} \right] \approx \frac{\partial u}{\partial z}(z + l_o, t) - \frac{\partial u}{\partial z}(z, t) \\ ii. \quad & \frac{\frac{\partial u}{\partial z}(z + l_o, t) - \frac{\partial u}{\partial z}(z, t)}{l_o} \xrightarrow{l_o \rightarrow 0} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}(z, t) \end{aligned} \quad (4.12)$$

Portanto, de posse destes limites, a (4.11) fornece

$$\begin{aligned} \gamma \dot{x}_i &= k[x_{i+1} - x_i - (x_i - x_{i-1})] \iff \\ &\xrightarrow{N \rightarrow \infty} \gamma \frac{\partial u}{\partial t}(z, t) = k\{u(z + l_o, t) - u(z, t) - [u(z, t) - u(z - l_o, t)]\} \iff \\ (4.12), i., \times 1/l_o \quad & \xrightarrow{\iff} \frac{\gamma}{l_o} \frac{\partial u}{\partial t}(z, t) = kl_o \frac{[\frac{\partial u}{\partial z}(z + l_o, t) - \frac{\partial u}{\partial z}(z, t)]}{l_o} \iff \\ (4.12), ii., l_o \rightarrow 0 \quad & \xrightarrow{\iff} \frac{1}{\nu} \frac{\partial u}{\partial t}(z, t) = YA \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}(z, t) \end{aligned} \quad (4.13)$$

<sup>4</sup>Ver [19], seu capítulo 13, p. 559.

<sup>5</sup>Ver discussão antes da equação (1.1) e a subseção 1.1.5.

Deste modo, quase chegamos à equação desejada, este quase sendo a última expressão de (4.13); falta, porém, um elemento físico a se introduzir. Isto porque, sendo a equação desta expressão a de difusão, há duas opções de comportamento para suas soluções: em primeiro, elas podem ser estacionárias, isto é,  $u(z, t)$  tal que, para todo  $t$ ,  $\partial_t u(z, t) = 0$ , e, neste caso, não se observa dinâmica para si; ou, em segundo, elas podem não ser estacionárias, se observando, neste caso, uma dinâmica cujos limites assintóticos de tempos grandes levam  $u(z, t)$  a uma constante, usualmente zero<sup>6</sup>.

Com base na discussão experimental feita nos dois capítulos pregressos, 2 e 3, ambos os comportamentos pecam nalgum aspecto: num, não há dinâmica envolvida; noutro, o estado estacionário é trivial. O que se deseja é, justamente, uma dinâmica que leve a um estado estacionário o qual não seja trivial! Isto é remediado, ao introduzirmos a função de Heaviside,  $\Theta$ <sup>7</sup>,

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x \geq 0 \end{cases}$$

junto à última equação da (4.13), esta se tornando

$$\frac{1}{\nu} \frac{\partial u}{\partial t}(z, t) = YA \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}(z, t) \Theta[\xi(z, t)] \quad (4.14)$$

com um argumento  $\xi(z, t)$  a ser escolhido convenientemente. A conveniência virá do quanto uma escolha de  $\xi(z, t)$  previrá os resultados experimentais desejados<sup>8</sup>. Remontando ao discutido na Introdução e no início deste capítulo, vemos os detalhes moleculares da interação entre o sistema unidimensional e o meio em questão estarem encapsulados, além de em  $\nu$ , também em  $\xi(z, t)$ ,

---

<sup>6</sup>Ver [20], seu capítulo 19.

<sup>7</sup>Ou, de modo menos pernóstico, a função degrau.

<sup>8</sup>Neste sentido, a equação (4.14) representa uma família de equações diferenciais da forma

$$\frac{1}{\nu} \frac{\partial u}{\partial t}(z, t) = F \left[ \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}(z, t), \xi_1(z, t), \dots, \xi_\eta(z, t) \right] \quad (4.15)$$

cujas soluções e  $F$  são funcionais das funções  $\xi_i(z, t)$ ,  $i = 1, \dots, \eta$ . A forma de  $F$  pode ser distinta daquela observada na equação (4.14): como exemplo, temos que a equação elastodinâmica para um meio apresentando forças de adesão assimétricas é

$$\frac{1}{\nu} \frac{\partial u}{\partial t}(z, t) = YA \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}(z, t) \left\{ 1 - \Theta \left[ YA \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}(z, t) - F^-(z) \right] \Theta \left[ F^+(z) - YA \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}(z, t) \right] \right\} \quad (4.16)$$

em que  $F^-(z)$  e  $F^+(z)$  são duas funções as quais representam, respectivamente, as máximas forças de adesão nas direções de  $z$  decrescente e  $z$  crescente, envolvendo, pois, mais duma função de Heaviside. Não se preocupe o leitor: justificaremos este exemplo, mais adiante, e explicaremos o porquê de denominarmos  $F^\pm(z)$  como forças de adesão, apesar da equação acima dar vistas do motivo.

o qual adentra a (4.14) como uma condição de parada para o campo de deformação  $u$ : se, dado um ponto  $z$  e um instante de tempo  $t$ ,  $\xi(z, t) \geq 0$ , o campo de deformação poderá possuir velocidade diferente de zero e, pois, evoluir para um estado diferente em  $t + dt$ ,  $dt$  um infinitésimo temporal. Isto é,  $u(z, t + dt) \neq u(z, t)$  somente se  $\xi(z, t) \geq 0$ .

Mas a negação da afirmação acima<sup>9</sup> é, precisamente, a condição para quando o sistema alcança um estado estacionário diferente do trivial. A saber, se, dado um instante de tempo  $t$ , para todos os pontos  $z$  do sistema unidimensional tivermos  $\xi(z, t) < 0$ , então, para todo  $t' > t$  ter-se-á  $u(z, t') = u(z, t)$ .

A equação (4.14), pois, é versão contínua da equação escolhida para modelar os fenômenos discutidos nos capítulos anteriores, 2 e 3. Discutamos mais alguns pontos a seu respeito.

Em primeiro, se relembrarmos a discussão a qual leva à equação (2.2), a qual invoca as equações (1.10) e (1.25), vemos que a (4.14) poder ser escrita como

$$\frac{1}{\nu} \frac{\partial u}{\partial t}(z, t) = F_z(z, t) \Theta[\xi(z, t)] \quad (4.17)$$

com  $F_z(z, t) = \int_{\mathcal{S}_T(z, t)} d^2 \rho f_z(\boldsymbol{\rho}, z, t)$  a força por unidade de comprimento atuando no sistema unidimensional em questão, correspondendo à integração da força por unidade de volume,  $f_z$ , atuando no mesmo sistema, a qual ocorre nos pontos  $\boldsymbol{\rho}$  da seção transversal  $\mathcal{S}_T(z, t)$  no ponto  $z$ , no instante  $t$ . Mas, se compararmos esta expressão à Segunda Lei de Newton para sólidos sob pequenas deformações, (1.15), vemos que a (4.17) possui, se a pusermos dum modo heurístico, a forma

$$\text{termo dinâmico} = F_z(z, t) \Theta[\xi(z, t)] \quad (4.18)$$

Desta equação se nota, claro, a ausência de forças externas, tais como a gravitacional<sup>10</sup>, e  $F_z$  não se iguala a zero por induzir uma dinâmica, gerada pelo termo correspondente; neste caso,  $\partial_t u / \nu$ .

Esta comparação suscita duas questões: não se poderia ter deduzido a última expressão de (4.13) através dum formalismo lagrangeano, utilizando, para tanto, o discutido na nota de rodapé 2 deste capítulo, o sugerido no início da subseção 1.2.1, juntamente com o desprezo ao termo de inércia do sistema, feito quando da passagem da equação (4.8) para a (4.9)? Ou, quem sabe, se ter adivinhado seu termo dinâmico,  $\partial_t u / \nu$ , de modo análogo

<sup>9</sup>Negando, entretanto, só o quantificador para o ponto  $z$  e não aquele para o instante de tempo  $t$ .

<sup>10</sup>Apesar de se incluir a dissipação induzida pelo meio, contida no termo dinâmico e na condição de parada  $\xi(z, t)$ .

ao que [10] faz, como discutido na nota de rodapé 36 desta mesma subseção, 1.2.1?<sup>11</sup>. Qualquer que seja a resposta a estas perguntas, entretanto, o termo correspondente à função de Heaviside é *ad hoc* e imprescindível à fenomenologia.

Isto nos leva a prosseguir com a discussão e motivar uma condição de parada  $\xi(z, t)$ . Como se sabe, a dinâmica de sistemas sob a influência de meios externos, sob um ponto de vista macroscópico, depende, dentre muitos fatores, tanto da força que o sistema aplica sobre o meio, quanto da velocidade relativa entre ambos, as quais regulam os tipos de resposta do meio sobre o sistema<sup>12</sup>.

No caso da equação obtida, (4.14), sua construção implicou numa dissipação dependente da velocidade do sistema, e sua versão (4.17) revela que esta dissipação é igual, a menos da condição de parada, à força elástica atuante, ponto a ponto, no mesmo. Se supusermos, porém, que o sistema está em contato com o meio durante toda sua dinâmica, podemos imaginar esta dissipação como uma reação do meio a esta força elástica, na direção contrária ao movimento.

Mas, talvez, se considerarmos, agora, o sistema como modelando um nanotubo de carbono sobre um substrato, talvez seja razoável se supor, por questões de escala, que, se em dado ponto a força elástica atuando sobre o nanotubo possuir uma magnitude pequena, então a reação do meio será não a de dissipar energia, mas a de permitir que um fenômeno molecular aconteça, a saber, o estabelecimento duma ligação química entre este ponto e a porção do meio com o qual ele interage, mantendo-o parado. Isto, portanto, motiva a seguinte condição de parada:

$$\xi(z, t) = |F_z(z, t)| - F(z, t) \quad \forall(z, t), F(z, t) > 0 \quad (4.19)$$

Agora, sob essa mesma condição, se imaginarmos um ponto  $z$  do sistema, inicialmente parado, o qual sofrerá a ação duma força elástica devida a suas vizinhanças, então ele somente se moverá, no instante  $t$ , se esta força superar  $F(z, t)$ . Vista desta forma,  $F(z, t)$  possui uma interpretação imediata: é a máxima força de adesão, por unidade de comprimento, entre o sistema e o meio, a qual deve ser superada para haver dinâmica<sup>13</sup>.

A (4.19), portanto, será a condição de parada usada nesta dissertação. A

---

<sup>11</sup>Convida-se o leitor a fazê-lo.

<sup>12</sup>Para uma discussão introdutória sobre a história e alguns dos conceitos da tribologia, ver [21], seu primeiro capítulo. Dentre outras coisas, se discutem os conceitos de e as primeiras observações sobre os atritos estático e dinâmico.

<sup>13</sup>E isto, logo, justifica a escrita da equação (4.16), na nota de rodapé 8.

(4.14) assim se modifica:

$$\frac{1}{\nu} \frac{\partial u}{\partial t}(z, t) = YA \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}(z, t) \ominus \left[ \left[ YA \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}(z, t) \right] - F(z, t) \right] \quad (4.20)$$

A (4.20) é, portanto, a equação unidimensional contínua que predecerá equação elastodinâmica, a qual será encontrada na próxima seção, 4.2. Essa última será, então, uma re-discretização desta primeira, (4.20), e adaptada para duas dimensões. A vantagem de tal procedimento é a discussão física acima permanecerá válida para a nossa equação final, mas está, aqui, exposta de modo mais transparente.

Para finalizar, algumas palavras, importantes, devem se dizer, para que se ressalte o caráter da equação (4.20): a discussão feita na subseção 2.2.1 serviu, justamente, para motivar, experimentalmente, a construção da fenomenologia. Devemos considerar alguns pontos:

- em primeiro lugar, como argumentado, a ordem de grandeza da propagação das perturbações induzidas aos nanotubos de carbono pelas nanomanipulações implica nesta propagação se dar através de dois possíveis mecanismos, a saber, ou deformação relativa torcional, ou deformação relativa axial;
- em segundo lugar, como dito na página 2119 do artigo discutido na subseção 2.2.1, [42], deformações axiais se propagam mais longe que deformações torcionais;
- em terceiro, como dito na página 66 desta dissertação, em resumo ao discutido deste trabalho, deformações relativas torcionais podem, dependendo do modo normal sendo medido, provocar elevação ou redução da frequência de espalhamento Raman, ao passo que deformações relativas axiais sempre levam à redução das frequências<sup>14</sup>.

Isto posto, por mais que as nanomanipulações mostradas no capítulo 3 tenham sido numa direção transversal ao eixo de simetria das serpentinas, a distância pela qual o efeito observado se propaga, aliada ao fato dos nanotubos de carbono serpenteiarem sobre o substrato<sup>15</sup>, mais ao fato de se observarem, predominantemente, diminuições das frequências observadas, nos leva a considerar válida a escrita duma equação a qual considera somente deformações axiais, ignorando aquelas transversais. Além disso, a discussão

---

<sup>14</sup>Tal fato pode, com certa aproximação, ser apreciado através duma inspeção da equação (1.128).

<sup>15</sup>Fato o qual, geometricamente, dificulta a propagação de torções.



sobre os resultados numéricos da (4.20) nos levarão a julgar se os *loci* físicos, nos quais se deram as nanomanipulações, pertencem ou não ao domínio de validade desta equação.

Por fim, um outro ponto o qual deve ser mencionado é o fato da função de Heaviside implicar que os regimes estático e dinâmico, os quais afetam o sistema, têm naturezas distintas. Poder-se-ia discutir alguma outra equação a qual os colocasse em pé de igualdade; não se o fez, porém, e nem se fez necessário: sob um ponto de vista positivista, o fato de, como veremos adiante, a equação (4.20) concordar, qualitativamente, com o levantado pelos experimentos faz com que seja pertinente explorar suas conseqüências.

## 4.2 Equação elastodinâmica

A intuição física para o fenômeno sendo dada pela equação (4.20), prosseguimos, agora, para a equação elastodinâmica que modelará, de fato, os fenômenos apresentados no capítulo 3. Como dito na seção anterior, 4.1, a equação será em duas dimensões e discreta. A justificativa para o primeiro fato provém de, apesar de unidimensionais, as serpentinas de carbono, sobre os substratos de quartzo cristalino vicinal, traçarem curvas em duas dimensões. Já a justificativa para o segundo, de querermos simulá-la computacionalmente.

Isto posto, ao invés de partirmos, no entanto, diretamente da (4.20), é interessante refazer o processo de dedução da equação, partindo do caso discreto. Relegamos esta tarefa, a qual não é difícil, aos encargos do apêndice C. A equação, sem a condição de atrito estático, obtida é

$$\begin{aligned}
 (\gamma_x \dot{x}_1, \gamma_y \dot{y}_1) &= k(u_{2,1}^p (x_2 - x_1), u_{2,1}^p (y_2 - y_1)) \\
 (\gamma_x \dot{x}_i, \gamma_y \dot{y}_i) &= k(u_{i+1,i}^p x_{i+1} + u_{i-1,i}^p x_{i-1} - (u_{i+1,i}^p + u_{i-1,i}^p) x_i, \\
 &\quad u_{i+1,i}^p y_{i+1} + u_{i-1,i}^p y_{i-1} - (u_{i+1,i}^p + u_{i-1,i}^p) y_i) \\
 &\quad i = 2, \dots, N-1 \\
 (\gamma_x \dot{x}_N, \gamma_y \dot{y}_N) &= -k(u_{N-1,N}^p (x_N - x_{N-1}), u_{N-1,N}^p (y_N - y_{N-1}))
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

a qual representa  $2N$  equações diferenciais ordinárias.

Nota-se sua forma ser similar à da (4.9). Agora, no entanto, se apresentam novos aspectos: em primeiro, para incorporar a idéia de nanotubos de carbono sobre um substrato anisotrópico, se introduziram constantes de dissipação direcionais,  $\gamma_x > 0$  e  $\gamma_y > 0$ , as quais podem, ou não, ser distintas. Em segundo, nota-se, multiplicando as coordenadas de posição, termos da

forma  $u_{i,j}^p$ . Emergem eles naturalmente da reescrita das equações envolvidas no problema e foram batizados pós-deformação relativa. A razão para tal é sua definição: se  $(x_i, y_i)$  e  $(x_j, y_j)$  são as coordenadas de duas massas quaisquer,

$$u_{i,j}^p = \frac{\sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2} - l_o}{\sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2}} \equiv \frac{d_{i,j} - l_o}{d_{i,j}} \quad (4.22)$$

com  $d_{i,j}$  definido como a distância entre as duas massas<sup>16,17</sup>.

Em terceiro, é de se perguntar se o limite contínuo desta equação (4.21) resulta também naquele tomado anteriormente, na seção 4.1. Esta pergunta deve ser feita com cuidado. De fato, o limite será o mesmo, quando se tiver um sistema cartesianamente unidimensional. Entretanto, se insistirmos em manter o sistema numa conformação necessariamente descrita por duas dimensões cartesianas, então, evidentemente, esse limite será distinto, envolvendo uma equação diferencial com coordenadas curvilíneas, dependentes desta conformação. Deixamos o cálculo dum limite desta natureza a um leitor a quem aprouver a Geometria Diferencial<sup>18</sup>.

Em quarto, é de se discutir a condição de parada. Usemos o contexto elaborado na seção anterior, 4.1. Por uma questão de implementação computacional<sup>19</sup> se preferiu substituir a condição de parada associada à força elástica  $F_z(z, t)$ , a (4.19), por outra, associada à velocidade do campo de deformação  $u(z, t)$ ,

$$\xi(z, t) = \left| \frac{\partial u}{\partial t}(z, t) \right| - V(z, t) \quad \forall(z, t), V(z, t) > 0 \quad (4.23)$$

usando, para tanto, a própria equação diferencial, sob a condição desta condição de parada ser equivalente à (4.19), estabelecer que

$$\frac{1}{\nu} V(z, t) = F(z, t) \quad (4.24)$$

---

<sup>16</sup>A motivação a essa nomenclatura surge de compararmos esta expressão à equação (1.7).

<sup>17</sup>*Post-scriptum*: como se viu posteriormente, esta notação, apesar de enxugar a equação, esconde aspectos físicos de interesse, e, por conta dela, não se enxergou diretamente a generalização contínua da equação elastodinâmica. Ver a nota de rodapé 18 deste capítulo, e o *Post-scriptum* à página 110.

<sup>18</sup>*Post-scriptum*: isto foi, de fato, feito pelo professor Hélio Chacham, após a conclusão desta dissertação. A forma contínua, em mais duma dimensão, está presente no artigo a ser publicado.

<sup>19</sup>Os cálculos das forças elásticas, isto é, os termos à direita das igualdades em (4.21), envolvem o cálculo da pós-deformação relativa, a qual contém um termo com a forma  $1/d_{i,j}$ . Quando da pequenez de  $1/d_{i,j}$ , erros de truncamento podem ocorrer, tornando a condição de parada propensa a erros. Desta forma, se optou por outra condição de parada, equivalente, envolvendo as velocidades  $(\dot{x}_i, \dot{y}_i)$ ,  $i = 1, \dots, N$ .

Dito isto, obtemos a *equação elastodinâmica*:

$$\begin{aligned}
(\gamma_x \dot{x}_1, \gamma_y \dot{y}_1) &= k(u_{2,1}^p (x_2 - x_1) \times \Theta[\Xi_x(x_1, y_1, \dot{x}_1, t)], \\
&\quad u_{2,1}^p (y_2 - y_1) \times \Theta[\Xi_y(x_1, y_1, \dot{y}_1, t)] ) \\
(\gamma_x \dot{x}_i, \gamma_y \dot{y}_i) &= k(u_{i+1,i}^p x_{i+1} + u_{i-1,i}^p x_{i-1} - (u_{i+1,i}^p + u_{i-1,i}^p) x_i \times \Theta[\Xi_x(x_i, y_i, \dot{x}_i, t)], \\
&\quad u_{i+1,i}^p y_{i+1} + u_{i-1,i}^p y_{i-1} - (u_{i+1,i}^p + u_{i-1,i}^p) y_i \times \Theta[\Xi_y(x_i, y_i, \dot{y}_i, t)] ) \\
&\quad i = 2, \dots, N-1 \\
(\gamma_x \dot{x}_N, \gamma_y \dot{y}_N) &= -k(u_{N-1,N}^p (x_N - x_{N-1}) \times \Theta[\Xi_x(x_N, y_N, \dot{x}_N, t)], \\
&\quad u_{N-1,N}^p (y_N - y_{N-1}) \times \Theta[\Xi_y(x_N, y_N, \dot{y}_N, t)] ) \quad (4.25)
\end{aligned}$$

em que, assim como antes,  $\Theta$  é a função de Heaviside<sup>20</sup>, e se introduziram as versões discretizadas de (4.23),  $\Xi_x$  e  $\Xi_y$ :

$$\Xi_\eta(x_i, y_i, \dot{\eta}_i, t) = |\dot{\eta}_i| - v_\eta(x_i, y_i, t) \quad \forall(\cdot, t), v_\eta(\cdot, t) > 0 \quad \eta = x, y \quad (4.26)$$

com as funções  $v_x(\cdot, t)$  e  $v_y(\cdot, t)$  definidas *a priori*, em analogia a  $F(z, t)$  e  $V(z, t)$ , de (4.19) e (4.23), respectivamente.

*Post-scriptum*: nos passou despercebido, por muito tempo, que esta equação se escreveu sem discussão preliminar. Isto fez com que um erro de característica física ficasse latente, sem se manifestar. Note o seguinte exemplo. Seja  $i \in \{j\}_{j=1}^N$ . Suponhamos as funções  $\Xi_x(x_i, y_i, \dot{x}_i, t)$  e  $\Xi_y(x_i, y_i, \dot{y}_i, t)$  como sendo

$$\Xi_x(x_i, y_i, \dot{x}_i, t) = |\dot{x}_i| - v \quad \Xi_y(x_i, y_i, \dot{y}_i, t) = |\dot{y}_i| - v \quad (4.27)$$

com  $v > 0$  uma constante. Neste caso, a situação descrita corresponde a um atrito estático isotrópico. Agora, suponhamos que a massa  $i$ , por questões duma dinâmica qualquer, com atrito dinâmico também isotrópico, a qual batizaremos  $A$ , seja levada a ter, num dado instante de tempo  $t$ , uma velocidade de magnitude

$$\mathbf{v}_i^A = (\dot{x}_i^A, \dot{y}_i^A) = \frac{4}{3}(v, 0) \quad (4.28)$$

e posição  $\mathbf{r}_i^A = (x_i^A, y_i^A)$ . Então, aplicando as condições de parada (4.27), teríamos

$$\begin{aligned}
\Xi_x(x_i^A, y_i^A, \dot{x}_i^A, t) &= |\dot{x}_i^A| - v = \frac{4}{3}v - v = \frac{v}{3} > 0 \\
\Xi_y(x_i^A, y_i^A, \dot{y}_i^A, t) &= |\dot{y}_i^A| - v = 0 - v = -v < 0 \quad (4.29)
\end{aligned}$$

ou seja, a partícula se deslocaria, num instante infinitesimal  $dt$  posterior, na direção  $\hat{\mathbf{v}}_i^A = \mathbf{v}_i^A / \|\mathbf{v}_i^A\|$ .

Agora, consideremos a seguinte dinâmica, a qual batizaremos  $B$ : a mesma dinâmica  $A$  anterior, se iniciando no mesmo conjunto de pontos do espaço, mas, agora, com todas as demais grandezas vetoriais rotacionadas de  $\pi/4$ , anti-horariamente. Visto os atritos

<sup>20</sup>Os símbolos  $\times$  significam multiplicação e vêm com propósitos tipográficos.

estático e dinâmico serem isotrópico, se espera que, no mesmo instante  $t$ , as velocidade  $\mathbf{v}_i^B$  e posição  $\mathbf{r}_i^B$  de  $i$  estejam tão somente rotacionadas de  $\pi/4$  com relação a  $\mathbf{v}_i^A$  e  $\mathbf{r}_i^A$ , respectivamente, e que, portanto, a partícula, num instante infinitesimal  $dt$  posterior, se mova na direção de  $\hat{\mathbf{v}}_i^B = \mathbf{v}_i^B / \|\mathbf{v}_i^B\|$ .

No entanto, isto não ocorre! Com efeito, a expressão explícita para  $\mathbf{v}_i^B$  é

$$\mathbf{v}_i^B = (\dot{x}_i^B, \dot{y}_i^B) = \frac{2\sqrt{2}}{3}(v, v) \quad (4.30)$$

Como  $2\sqrt{2} < 3$ , teremos, ao aplicarmos as condições de (4.27) à (4.30),

$$\begin{aligned} \Xi_x(x_i^B, y_i^B, \dot{x}_i^B, t) &= |\dot{x}_i^B| - v = \frac{2\sqrt{2}}{3}v - v = \frac{2\sqrt{2} - 3}{3}v < 0 \\ \Xi_y(x_i^B, y_i^B, \dot{y}_i^B, t) &= |\dot{y}_i^B| - v = \frac{2\sqrt{2}}{3}v - v = \frac{2\sqrt{2} - 3}{3}v < 0 \end{aligned} \quad (4.31)$$

ou seja, a partícula não se moveria em  $t + dt$ ! Logo, temos uma contradição física, donde, pois, a equação (4.25) não é correta.

Para corrigi-la, é necessário deixá-la independente de escolhas particulares de coordenadas. Isto é, não é possível escolher funções  $\Xi_x$  e  $\Xi_y$  independentemente. Em nossas correções posteriores, obtivemos a seguinte correção para (4.25), quando dum caso análogo às condições (4.27):

$$\gamma \dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \theta(\|\dot{\mathbf{r}}_i\| - \|\hat{\mathbf{V}}_{at} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i\|) \quad i = 1, \dots, N \quad (4.32)$$

com  $\mathbf{F}_i$  a parte à direita da equação (4.21),  $\gamma = \gamma_x = \gamma_y$  a constante de dissipação dinâmica e  $\hat{\mathbf{V}}_{at}$  um tensor que descreve a adesão como critério de corte para as velocidades (ver seção 4.1 e equação (4.23)). Para outras escolhas de condição de parada, as equações deverão manter este mesmo caráter tensorial.

Curiosamente, por mais que (4.25) esteja incorreta, seus resultados, tanto qualitativa quanto, como visto posteriormente, quantitativamente, são próximos aos dados experimentais! Isto ocorre por, em essência, todos casos considerados nesta dissertação terem tido um caráter cartesianamente unidimensional predominante. Assim, não excluiremos toda a discussão que segue a partir da seção 4.3, visto ela ter, pelo menos, resultados próximos ao real. No entanto, deve-se ter em mente que os resultados não estão consistentes sob um ponto de vista físico.

A identificação deste erro, assim como o contra-exemplo físico discutido acima, são de autoria do Professor Hélio Chacham.

### 4.3 Código fonte e resultados numéricos

Antes de adentrar os resultados numéricos, façamos uma breve discussão acerca de como se fez a e o que se retirou da simulação da equação (4.25). Uma discussão um pouco mais aprofundada acerca da natureza do algoritmo usado e doutros detalhes técnicos a si é feita no apêndice D, e recomenda-se lê-lo. Lá, também, há o código fonte do programa que executa a simulação numérica. No entanto, se deixará esta seção auto-contida, tanto quanto possível.

O algoritmo desenvolvido se baseia, em essência, no método de Euler para equações diferenciais ordinárias<sup>21</sup>, e o programa foi escrito com a linguagem de programação Fortran 90<sup>22</sup>. As quantidades físicas que foram exportadas pelo programa e, posteriormente, analisadas, foram as seguintes:

- O perfil espacial do sistema massas-molas: tal perfil é a representação, no plano cartesiano, do conjunto de pontos  $\{(x_i, y_i)\}_{i=1}^N$ . Se denotarmos  $\mathbb{V} := (x_1, \dots, x_N, y_1, \dots, y_N) = (V_1, \dots, V_{2N})$ , então o conjunto em questão é  $\{(V_i, V_{i+N})\}_{i=1}^N$ .
- O perfil de deformação relativa do sistema massas-molas: tal perfil é a representação, no plano cartesiano, do conjunto de pontos  $\{(\mathbf{s}, S_i)\}_{i=1}^N$ , em que  $\mathbf{s} = \mathbf{s}(i) := i l_o$  é a posição do  $i$ -ésimo elemento de massa quando do estado de equilíbrio do sistema, dada uma escolha arbitrária de origem, e  $S_i$  é a  $i$ -ésima componente do vetor de deformação relativa,  $\mathbb{S} := (S_1, \dots, S_N)$ , dada por

$$\begin{aligned} S_i &:= \frac{\sqrt{(V_{i+1} - V_i)^2 + (V_{N+i+1} - V_{N+i})^2} - l_o}{l_o} = \\ &=: \frac{d_{i,i+1} - l_o}{l_o} \quad i = 1, \dots, N - 1 \end{aligned} \quad (4.33)$$

com a convenção de que  $S_N = 0$ .

- Os perfis das componentes  $x$  e  $y$  das velocidades<sup>23</sup> dos elementos de massa: tais perfis são a representação, no plano cartesiano, dos conjuntos de pontos  $\{\mathbf{s}, \dot{x}_i\}_{i=1}^N$  e  $\{\mathbf{s}, \dot{y}_i\}_{i=1}^N$ , antes da implementação da condição de atrito estático. Se denotarmos

$$\mathbb{V}_t := \dot{\mathbb{V}} = (\dot{x}_1, \dots, \dot{x}_N, \dot{y}_1, \dots, \dot{y}_N) = (V_{t;1}, \dots, V_{t;2N}) \quad (4.34)$$

então os conjuntos em questão são  $\{\mathbf{s}, V_{t;i}\}_{i=1}^N$  e  $\{\mathbf{s}, V_{t;i+N}\}_{i=1}^N$ , respectivamente.

*Post-scriptum:* a escolha de se analisarem as componentes  $x$  e  $y$  das velocidades dos elementos de massa do sistema não foi, talvez, a mais acertada, sob um ponto de vista físico. Isto, por conta da condição de parada imposta pela função de Heaviside,

<sup>21</sup>Para uma introdução aos métodos computacionais aplicados à Física veja a bela referência [23].

<sup>22</sup>Uma boa referência para esta linguagem de programação é [22].

<sup>23</sup>As quais, como veremos no *Post-scriptum* logo abaixo, serão chamadas *velocidades-antes-do-corte*.

na equação elastodinâmica (4.25): os valores das componentes das velocidades são nulos se o critério de corte não é atingido!

Porém, as velocidades nulas não implicam na ausência de deformações do sistema, sendo, aliás, justamente esta a característica desejada para o modelo. Portanto, através da própria equação diferencial, é possível calcular uma quantidade com dimensões de velocidade a partir das posições dos elementos de massa, a qual seria equivalente à velocidade do sistema caso não houvesse a condição de atrito estático. Tal quantidade, no modelo em uma dimensão, através da equação (4.13), tem uma interpretação imediata: seu limite contínuo,  $\partial u / \partial t$ , é proporcional à derivada do perfil de deformação relativa no sistema,  $\partial^2 u / \partial z^2$ . Desta forma, foi sugerido, pela banca avaliadora deste trabalho, que, nos gráficos subseqüentes, se alterassem as antigas legendas das figuras,

Velocidade em X e Velocidade em y

por

Derivada da deformação relativa

de maneiras a se levar em conta esta discussão e a não se mal interpretar as quantidades  $V_{t_i}$ ,  $i = 1, \dots, 2N$ , provenientes das simulações.

No entanto, com o benefício do amadurecimento deste trabalho, seu autor recusa, agora, esta sugestão e o faz de modo fisicamente motivado. Esse é o motivo para o adendo que aqui se escreve, e, pois, prossigamos à justificativa. Como dito à nota de rodapé 17, a inutilização da definição de pós-deformação relativa permitiu que se enxergasse um outro modo de se escrever a equação (4.21). Este modo está presente no artigo a se publicar e foi implementado para a equação (4.32). A saber, se  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i)$  é o vetor de posição do  $i$ -ésimo elemento de massa, e, se convencionarmos  $S_0 = 0$ , com  $S_i$ ,  $i = 1, \dots, N$ , definido pela equação (4.33), e, também, definirmos o *vetor tangente ao ponto*  $\mathbf{r}_i$ ,

$$\hat{\mathbf{t}}_i := \frac{\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i}{d_{i,i+1}} \quad i = 1, \dots, N-1 \quad \hat{\mathbf{t}}_0 = \hat{\mathbf{t}}_N = \mathbf{0} \quad (4.35)$$

então a equação (4.21) pode se escrever de forma compacta, se considerarmos  $\gamma = \gamma_x = \gamma_y$ , como<sup>24</sup>

$$\gamma \dot{\mathbf{r}}_i = kl_o (S_i \hat{\mathbf{t}}_i - S_{i-1} \hat{\mathbf{t}}_{i-1}) \quad i = 1, \dots, N \quad (4.36)$$

A (4.36), por sua vez, pode ser reescrita de forma conveniente, como

$$\frac{\gamma}{kl_o^2} \dot{\mathbf{r}}_i = \frac{S_i - S_{i-1}}{l_o} \hat{\mathbf{t}}_i + S_{i-1} \frac{\hat{\mathbf{t}}_i - \hat{\mathbf{t}}_{i-1}}{l_o} \quad i = 1, \dots, N \quad (4.37)$$

donde, pois, como  $\|\hat{\mathbf{t}}_i\| = 1$ ,  $i = 1, \dots, N-1$ ,

$$\frac{S_i - S_{i-1}}{l_o} = \left\| \frac{\gamma}{kl_o^2} \dot{\mathbf{r}}_i - S_{i-1} \frac{\hat{\mathbf{t}}_i - \hat{\mathbf{t}}_{i-1}}{l_o} \right\| \quad i = 1, \dots, N \quad (4.38)$$

<sup>24</sup>Também, a (4.36) foi deduzida pelo professor Hélio Chacham.

O lado esquerdo da (4.38) é, justamente, a derivada do perfil de deformação relativa do sistema discretizado. Entretanto, vemos que, para duas dimensões, num dado ponto  $i \in \{j\}_{j=1}^N$ , ela *não é proporcional* à magnitude da velocidade do elemento de massa correspondente, visto esta se subtrair dum outro termo o qual depende tanto da deformação relativa, quanto do vetor tangente. No caso unidimensional, essa proporcionalidade, porém, ocorre, pelo fato de  $\hat{\mathbf{t}}_i = \hat{\mathbf{t}}_{i-1}$ ,  $i = 2, \dots, N-1$ , o que corrobora com o caso contínuo descrito pela equação (4.13).

Desta maneira, a (4.38) nos convence de que rotular quaisquer dos perfis  $\{\mathbf{s}, V_{t; i}\}_{i=1}^N$ ,  $\{\mathbf{s}, V_{t; i+N}\}_{i=1}^N$  como

Derivada da deformação relativa

é, estando o nosso sistema em duas dimensões, errôneo.

Qual a interpretação, então, para estes perfis?

A resposta a esta pergunta traz, em si, motivações do código fonte, descrito no apêndice D. Notemos os seguintes trechos:

```
!(... na sub-rotina puxao...)
! PUXAO DE EM t = 2 ATE O FIM DO PUXAO
IF (tp*M > 1) THEN
  DO i = 2, M*tp

    ! PRE-ATUALIZANDO VELOCIDADES
    CALL fedo_2D(Vf, V, N, NMAX, alphax, alphay, lzero)

    ! PUXAO
    CALL block_do(arquivo_derivada, arquivo_posicao, arquivo_strain, &
      & arquivo_write, V, Vf, i, C, LEN, N, NMAX, M, &
      & MAT_derivada, MAT_posicao, MAT_strain, MAT_write, &
      & P, Q, S, tp, epsx, epsy, h, lzero, velx, vely)
!(...)

e

!(... na sub-rotina "principal"...)
! DINAMICA APOS PUXAO
DO i = (tp*M + 1), T*M
  ! INDICADOR DE CONDICAO DE PARADA ZERADO
  flag = 0

  ! PRE-ATUALIZANDO VELOCIDADES
  ! ANTES, TODAS
  CALL fedo_2D(Vf, V, N, NMAX, alphax, alphay, lzero)

  ! DEPOIS, PONTO DE TRAVAMENTO
  IF (Q > 0) THEN
    Vf(Q) = 0
```

```

      Vf(Q+N) = 0
    END IF

    ! RELAXACAO
    ! DINAMICA COM DESCONTINUIDADE N'ADESAO
    CALL canaletta(V, Vf, C, N, NMAX, lzero, epsx, epsy, flag, h)
  !(...)

```

O primeiro é o pedaço do código responsável pelas etapas que reproduzem, computacionalmente, a nanomanipulação, e, o segundo, pelas etapas que reproduzem a relaxação. Notemos que, em ambos, há a ação comentada com

```
! PRE-ATUALIZANDO VELOCIDADES
```

seguida duma chamada da sub-rotina `fedo_2D`<sup>25</sup> a qual atualiza o vetor de velocidades,  $V_t$ , na nossa notação, e `Vf`, na do código, a partir do vetor de posições, através da equação diferencial. A esta ação, em ambos os casos, poscede a checagem da condição de parada, dada teoricamente pela função de Heaviside<sup>26</sup>. No primeiro caso, tal checagem se dá pela sub-rotina `block_do`, e, no segundo, pela `canaleta`.

Notemos que a chamada da `fedo_2D` é, justamente, o discutido acima, o qual afirma que a presença de deformações no sistema permite, via equação diferencial, calcular uma quantidade com dimensões de velocidade, a qual seria a velocidade do sistema na ausência de atrito estático, mesmo que a condição de parada implique que esta última seja nula. A implementação do código, portanto, permite-nos interpretar tal quantidade como sendo a *velocidade do sistema a qual será sujeita ao corte imposto pela condição de parada*. Isto é, ela é um indicativo do conteúdo de deformação do sistema, revelando quais elementos de massa serão permitidos se moverem num instante infinitesimal  $dt$  posterior ao tempo em que foi calculada.

Desta forma, ao invés de `Velocidade em X` e `Velocidade em Y` como legendas, é razoável se escreverem

```
Velocidade-antes-de-corte em X e Velocidade-antes-de-corte em Y
```

no lugar, e se ter em mente que tais velocidades-antes-de-corte se relacionam com o conteúdo de deformação do sistema, visto de maneira clara, através da equação (4.38). Desta forma, assim o faremos, nas figuras subseqüentes, e, no texto, manteremos as expressões “Velocidade em x” e “Velocidade em y” como sinônimas disto.

Isto posto, mencionemos os parâmetros físicos, e alguns outros relevantes, de entrada para o programa. Em primeiro lugar, os parâmetros que se preferiram<sup>27</sup> manter como imutáveis para o código e, pois, foram escritos diretamente nele, foram

<sup>25</sup>A nomenclatura diz algo como “função  $f$  da EDO  $\dot{x} = f(x, t)$ , em  $2D$ ”.

<sup>26</sup>Para uma discussão sobre essa implementação, ver apêndice D.

<sup>27</sup>Por questões históricas, talvez.



`N` `M` `lzero`

em que  $N = N$  é o número de elementos de massa do sistema,  $M$  é o tamanho da partição do intervalo unitário de tempo e  $lzero = l_o$  é o comprimento natural das molas que ligam os elementos de massa. Já os parâmetros que se passaram ao programa através de arquivo externo, `read_inin.txt`, e foram

`alphax` `C` `T`  
`alphay` `P` `tp`  
`epsx` `Q` `velx`  
`epsy` `S` `vely`

em que `alphax` e `alphay` representam, respectivamente,  $k/\gamma_x$  e  $k/\gamma_y$ ; `P`, `Q` e `S` representam, respectivamente, o número do elemento de massa no qual a ponta a qual nanomanipulou o sistema se centrou, o número do elemento de massa com condição de fronteira de travamento, e o número de elementos de massa com os quais a ponta a qual efetuou a nanomanipulação interagiu<sup>28</sup>; `T` representa o tempo total da simulação; `tp` representa o tempo de nanomanipulação, e `velx` e `vely` representam as velocidades de nanomanipulação, para as direções  $x$  e  $y$ .

Os parâmetros que faltam se definir são, pois, `epsx`, `epsy` e `C`. Façamos. Todos se relacionam com as velocidades  $v_x$  e  $v_y$ , definidas pela equação (4.26). Tal como implementado no código, elas possuiram a seguinte forma:

$$v_x(x_i, y_i, t) = \epsilon_x$$

$$v_y(x_i, y_i, t) = \begin{cases} C\epsilon_y, & y_i = \bar{y} \\ \epsilon_y, & y_i \neq \bar{y} \end{cases} \quad (4.39)$$

em que  $\epsilon_x$ ,  $\epsilon_y$  e  $C$  são constantes e  $\bar{y}$  é uma ordenada específica, a qual se introduz para simular o degrau do substrato. Noutras palavras, a anisotropia relativa ao substrato foi introduzida quando se supôs  $v_y$  descontínua na direção  $y$ , sofrendo uma amplificação por um fator  $C$ , quando o sistema estivesse situado à ordenada  $\bar{y}$ , mas contínua noutra direção, a  $x$ , ao passo que  $v_x$  ficou contínua em ambas. Dentro deste contexto, `epsx`, `epsy` e `C` representaram, respectivamente,  $\epsilon_x$ ,  $\epsilon_y$  e  $C$ .

Vale dizer, também, que tiveram-se  $N = 25000$ ,  $M = 100000$ ,  $\bar{y} = l_o$  e  $lzero = 1.0$  em todas as simulações. As unidades de tempo e espaço foram, evidentemente, arbitrárias, visto importar à equação diferencial tão somente a proporção entre as grandezas envolvidas. No entanto, por questão de nomenclatura, se usou *u.c.*, *u. c.* para designar a unidade de comprimento

<sup>28</sup>Isto é, um “tamanho efetivo” da ponta. O valor 0 para esta grandeza indicando somente um elemento de massa como tamanho da ponta.

e *u.t.*, *u.t.* para designar a unidade de tempo<sup>29</sup>. Neste caso,  $l_o = 1 u.c.$

*Post-scriptum*: como depois se veio a perceber, é possível fazer uma escolha experimentalmente motivada dos parâmetros mencionados, vinculando a teoria aos experimentos, e definindo, pois, uma escala para *u.c.*. Para *u.t.*, talvez pela natureza dos experimentos, a qual consiste em analisar fenômenos estáticos, não se definiu escala. Tal escolha motivada está presente no artigo a se publicar.

Explicadas as quantidades e parâmetros físicos relevantes, pode-se, e cabe, então, comentar acerca das figuras as quais se colocaram neste capítulo e que, de fato, são aquilo que apresenta os resultados das simulações numéricas. Em primeiro, cada uma delas se assemelha a uma tabela, na qual as colunas são dadas pelos intervalos temporais da simulação em questão, e as linhas são dadas pelas grandezas físicas discutidas acima, na página 110, calculadas numericamente pela simulação. O encontro duma linha com uma coluna foi batizado quadro, e cada linha se batizou com o nome filme.

Os tempos de cada quadro estão indicados abaixo de si, mas foram determinados pelo programa do seguinte modo:

- Cinco primeiros quadros: simulação da nanomanipulação. Dado o tempo de nanomanipulação,  $\mathbf{tp}$ , desses, o  $j$ -ésimo quadro,  $j = 1, \dots, 5$ , corresponde ao instante  $(j - 1) * \mathbf{tp}/4$ <sup>30</sup>.
- Penúltimos quadros: simulação da relaxação. Dado o tempo de nanomanipulação,  $\mathbf{tp}$ , e o tempo total da simulação,  $\mathbf{T}$ , desses, o  $j$ -ésimo quadro,  $j = 6, \dots$ , corresponde ao instante  $\mathbf{tp} + (j - 5) * (\mathbf{T} - \mathbf{tp})/5 < \mathbf{T}$ .
- Último quadro: estado estacionário alcançado. O tempo do último quadro depende do resultado final da simulação. Se a condição de parada é atingida para todos os elementos de massa, no instante  $\mathbf{it}$ , então o tempo é  $\mathbf{it}$ , o que pode, inclusive, ser  $\mathbf{it} < \mathbf{tp} + (\mathbf{T} - \mathbf{tp})/5$ , isto é, sendo o último quadro o de número 6. Caso a condição de parada nunca seja atingida para todos os elementos de massa, simultaneamente, então o tempo do último quadro é o tempo total da simulação,  $\mathbf{T}$ , e esse será o de número 10. No caso das simulações mostradas nesta dissertação, sempre ocorreu a condição de parada ser atingida por todas as massas, simultaneamente, donde, pois, em todas, os últimos quadros correspondem aos estados estacionários desejados.

<sup>29</sup>Inspirados por “Unidade de Comprimento” e “Unidade de Tempo”.

<sup>30</sup>Se a contagem se fizer em termos de número iterações, e não de *u.t.*, este valor deve se multiplicar pela partição do intervalo unitário de tempo.

Por fim, as condições iniciais consistiram num vetor  $\mathbb{V}$  contendo as posições dos elementos de massa, visto a equação (4.25) ter sido simulada como uma equação diferencial ordinária de primeira ordem. As condições iniciais foram passadas por um arquivo, `inin.txt`, e, salvo se mencione o contrário no texto, elas equivaleram à seguinte:

$$(V_i, V_{i+N}) = (\mathbf{s}, l_o) = (i l_o, l_o) \quad i = 1, \dots, N \quad (4.40)$$

ou seja, se encontrou o sistema inicialmente em seu estado de equilíbrio, paralelo ao longo do eixo  $x$  e situado na ordenada  $\bar{y}$ . Isto é, o sistema se iniciou “relaxado e ao longo do degrau do substrato de quartzo cristalino vicinal”.

Assim sendo, passa-se, agora, a alguns resultados, os quais fazem referências à nomenclatura utilizada na seção 3.2 para a classificação dos dados experimentais relacionados às serpentinas.

### 4.3.1 Simulação análoga à SFW (SimSFW)

*Nota: para a simulação em questão, todas as referências são feitas às figuras 4.1, 4.2 e 4.3, isto é, todos os quadros correspondem àqueles destas figuras.*

O primeiro resultado relevante teve, como parâmetros de entrada para `read_inin.txt`, os seguintes:

<code>alphax</code>	<code>= 40000</code>	<code>C</code>	<code>= 10000</code>	<code>T</code>	<code>= 1000</code>
<code>alphay</code>	<code>= 40000</code>	<code>P</code>	<code>= 12500</code>	<code>tp</code>	<code>= 100</code>
<code>epsx</code>	<code>= 0.1</code>	<code>Q</code>	<code>= 0</code>	<code>velx</code>	<code>= 0.0</code>
<code>epsy</code>	<code>= 0.1</code>	<code>S</code>	<code>= 0</code>	<code>vely</code>	<code>= 10.0</code>

Isto significa que o sistema simulado esteve com condições de fronteira livres e que a nanomanipulação se deu exatamente em sua metade.

SFW

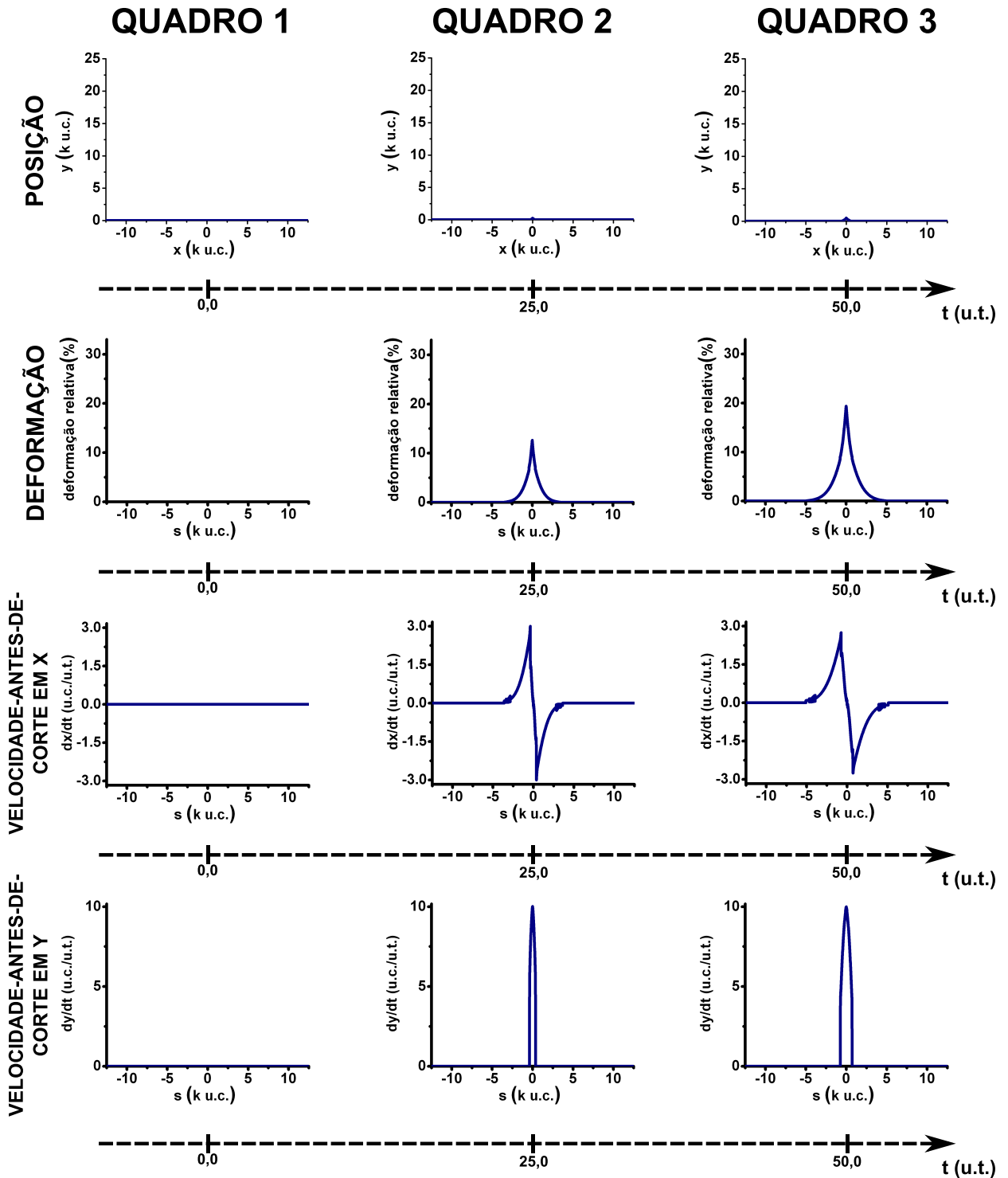


Figura 4.1: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SFW, da subsecção 3.2.1. Aqui, quadros 1, 2 e 3. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

SFW

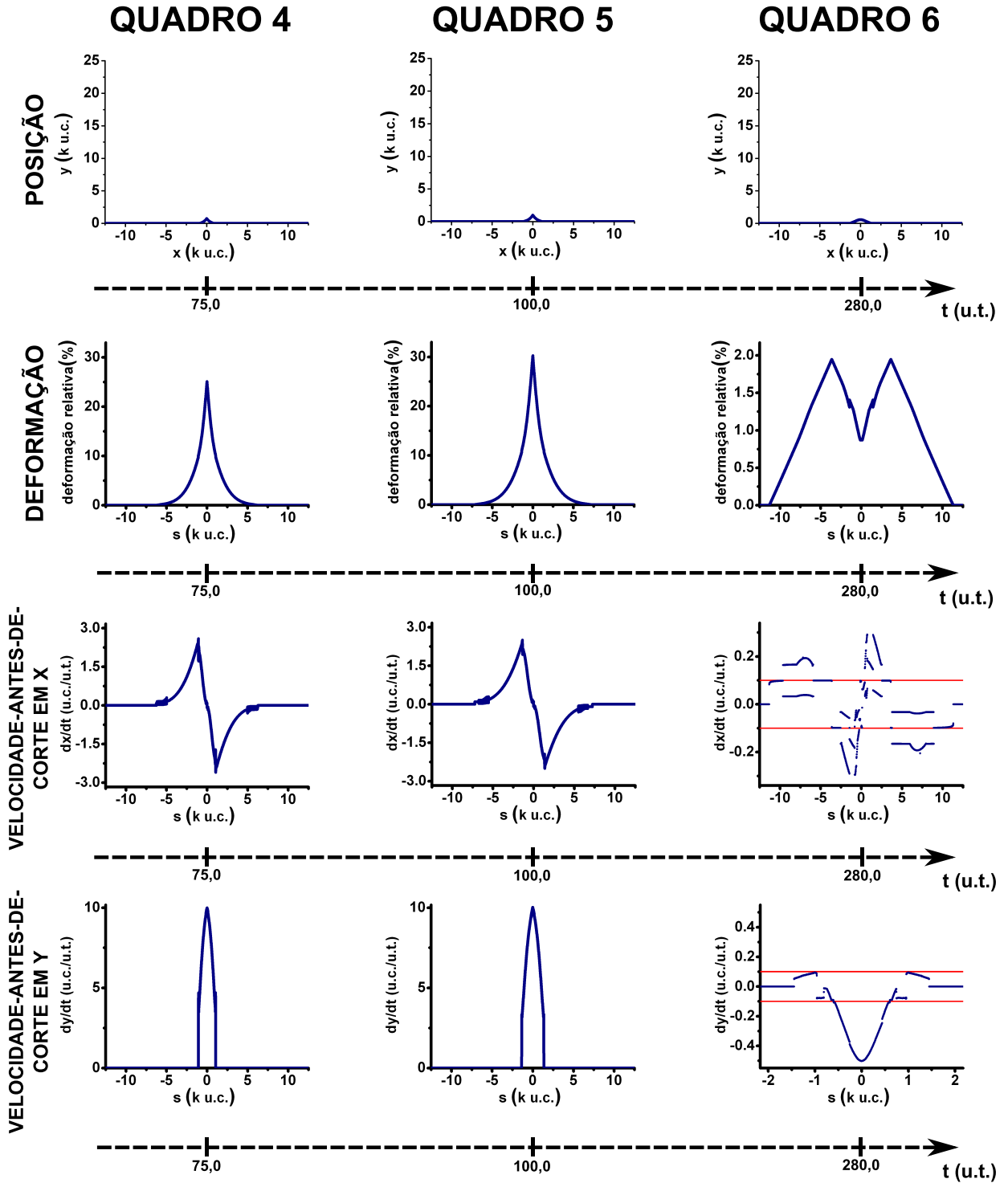


Figura 4.2: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SFW, da subsecção 3.2.1. Aqui, quadros 4, 5 e 6. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

SFW

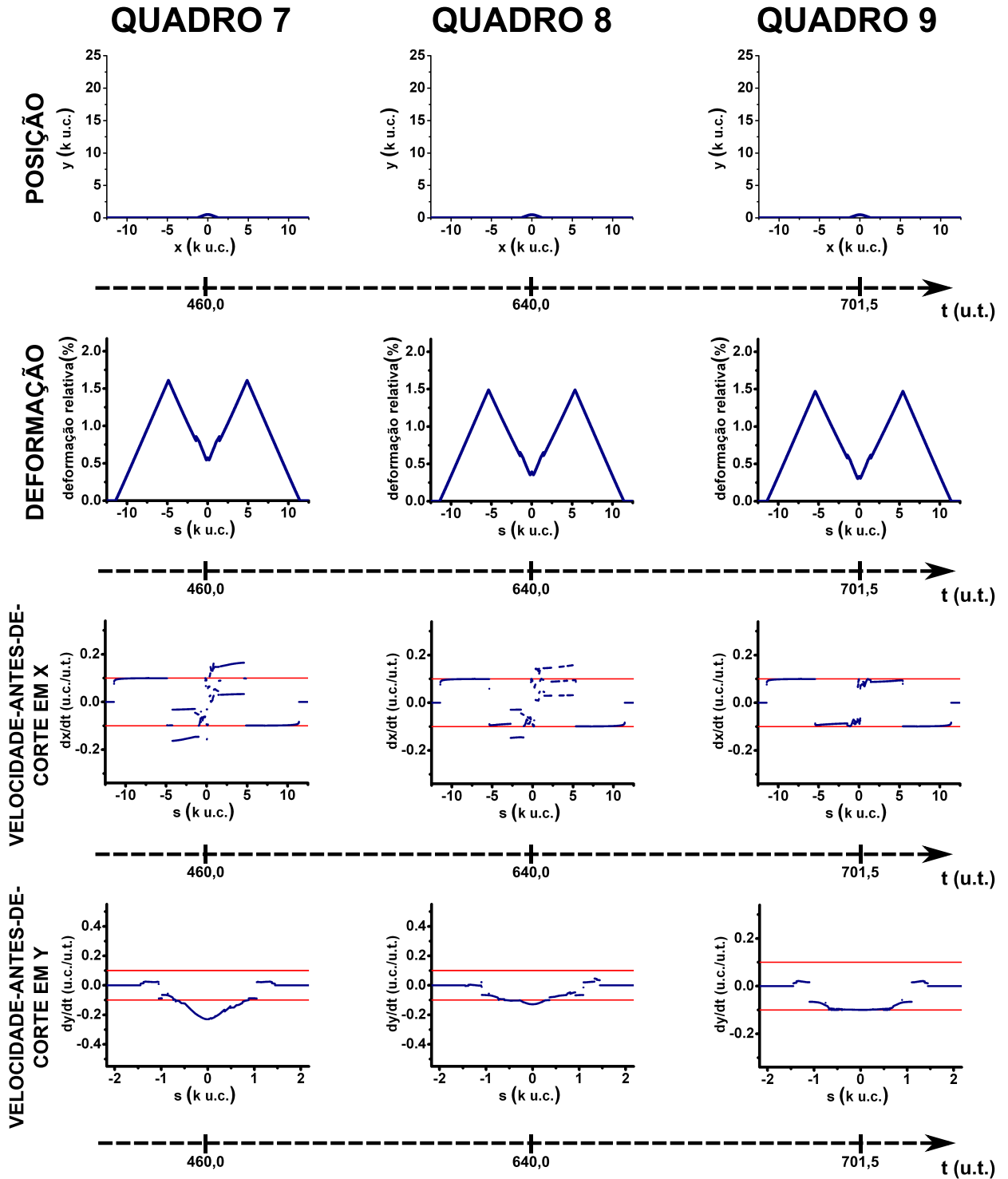


Figura 4.3: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SFW, da subseção 3.2.1. Aqui, quadros 7, 8 e 9. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

Iniciemos pela análise do filme das posições. Em primeiro, sendo  $\mathbf{S} = 0$ , então a ponta nanomanipuladora reduziu-se a um único ponto, a saber, o em  $x = 12,5 \text{ k u.c.}$ . Como dito, a cadeia de massas inicia a simulação em  $\bar{y}$  e se vê, durante a nanomanipulação, uma pequena porção do sistema se deslocar para fora desta ordenada, com um formato o qual lembra aquele da função  $e^{-|x|}$ , algo como isto,  $\wedge$ . No quadro 2, se vê esta porção com um tamanho próximo a  $0,6 \text{ k u.c.}$  de largura, e, imediatamente antes do término da nanomanipulação, no quadro 5, já apresenta aproximadamente  $2,4 \text{ k u.c.}$ , da ordem de dez por cento do sistema, com, exatos<sup>31</sup>,  $1 \text{ k u.c.}$  de altura.

Imediatamente após o término da nanomanipulação, no quadro 6, há uma pequena mudança de forma, e se vê a convexidade dar espaço a uma concavidade, com as regiões nas imediações do ponto de nanomanipulação relaxando mais intensamente que o resto da parte descolada. A relaxação prossegue até o estado estacionário, o qual é representado pelo quadro 9, no qual a região descolada se situa entre os pontos em  $-1445 \text{ u.c.}$  e em  $1445 \text{ u.c.}$ , isto é, com uma largura de  $2,890 \text{ k u.c.}$  e uma forma similar a esta,  $\frown$ , com da ordem de  $0,5 \text{ k u.c.}$  de altura.

A análise dos filmes de velocidade fornece auxílio a esta descrição. Durante a nanomanipulação, nota-se, para as velocidades em  $x$ , um perfil anti-simétrico com relação ao ponto de nanomanipulação, o qual possui um comprimento de  $5 \text{ k u.c.}$ , no quadros 2, e se alarga para  $15 \text{ k u.c.}$ , no quadro 5. Isto indica as porções da serpentina estarem se movimentando em direção ao ponto de nanomanipulação, como resposta à perturbação elástica induzida, com um alcance, portanto, cinco vezes maior que a parte descolada do substrato.

Por outro lado, o filme para as velocidades em  $y$  revela a importância do fator de amplificação,  $C$ . Em contraste a este longo alcance em  $x$ , o perfil de velocidades em  $y$  só é diferente de zero somente para os pontos já descolados do substrato<sup>32</sup>. Isto indica que o degrau do substrato permite, para magnitudes suficientemente baixas, a propagação de deformações essencialmente através da direção paralela a si, evitando um descolamento generalizado do sistema da ordenada  $\bar{y}$ . Nota-se o perfil de velocidades em  $y$  simétrico com relação ao ponto de nanomanipulação, alargando-se tanto quanto se alargue o perfil de posições<sup>33</sup>.

---

<sup>31</sup>Esta exatidão provém da condição de Neumann imposta ao sistema, durante a nanomanipulação. Veja o apêndice D.

<sup>32</sup>Mente-se: somente para estes pontos e para mais um ponto à esquerda, e outro ponto à direita, da região descolada. Estes dois pontos apresentam valores de derivada extremamente grandes, mas menor que  $\epsilon_y$  vezes a condição de parada, e são os responsáveis pelo descolamento ocorrer. Não se os mostra nos perfis por uma questão de escolha de escala.

<sup>33</sup>O que se contrapõe à anti-simetria do perfil para as velocidades em  $x$ , pelo fato da

Entretanto, após o cessar da nanomanipulação, a partir do quadro 6, observa-se uma relaxação peculiar. Talvez não tanto para as velocidades em  $y$ , as quais apresentaram um comportamento esperado: preservaram-se diferentes de zero só na região na qual ocorrera o descolamento e inverteram, como se esperaria duma resposta elástica, seus sinais. O perfil é, mais uma vez, simétrico, apresentando um módulo máximo no ponto nanomanipulado.

Já o perfil de velocidades em  $x$  revela, de fato, a peculiaridade do sistema. A partir do quadro 6, o perfil apresenta uma relaxação cujo alcance atinge a quase todo o sistema e cujo aspecto global é, além de anti-simétrico e com os sinais, agora, se opondo àqueles durante a nanomanipulação, fortemente não analítico, com os valores de velocidades oscilando, aparentemente, de ponto para ponto, tal como uma distribuição e não como uma função matematicamente bem comportada.

Este aspecto, entretanto, é atenuado com a relaxação. No quadro 7, se vêem duas porções, simétricas com relação ao ponto de manipulação, situadas em, aproximadamente, entre  $-11500$  *u.c.* e  $-5500$  *u.c.*, e em entre  $5500$  *u.c.* e  $11500$  *u.c.*, isto é, com tamanhos de aproximadamente  $6$  *k u.c.*, ambas as quais cessam este comportamento de distribuição e apresentam aparentes platôs analíticos, cujos valores de velocidade estão muito próximos, em módulo, ao da condição de parada,  $\epsilon_x$ , a qual é indicada por duas linhas horizontais, em vermelho, paralelas ao eixo  $x$ , em  $0.1$ .

No entanto, ainda no quadro 7, a porção no entremeio dessas duas persiste com o mesmo caráter de distribuição, até o quadro 9, quando, finalmente, o sistema atinge o estado estacionário fora do equilíbrio. Aqui, vemos fenômeno digno de ressaltar: os platôs, tais como descritos no parágrafo acima, se vão formando, com sinais alternantes, menos na região de  $2,890$  *k u.c.* a qual descolou do substrato, esta preservando um caráter de distribuição.

Resta, agora, se analisar o filme da deformação relativa.

O primeiro fato a se observar é as regiões para as quais o perfil de deformação difere de zero correlacionarem com aquelas atingidas pela perturbação, isto é, as regiões para as quais as velocidades em  $x$  ou em  $y$  são distintas de zero<sup>34</sup>. Em segundo, durante a nanomanipulação, temos deformações relativas as quais chegam até a ordem de 30%, e se reduzem, após este processo, para menos que 2%. Talvez isto não seja realista, quando se pensa em nanotubos de carbono, para os quais deformações relativas da ordem de 1,0% são já enormes<sup>35</sup>; estamos interessados, porém, no comportamento qualitativo do sistema, e esta variação duma ordem de grandeza nos diz a relaxação ocorrer

---

porção descolada caminhar toda para uma mesma direção.

<sup>34</sup>O que é óbvio, visto a deformação relativa ter, grosso modo, sua derivada dada pela velocidade do campo de deformação, conforme nos diz a equação contínua (4.14).

<sup>35</sup>Ver [3], seu capítulo 6, ou [4], seu capítulo 5.



de forma eficaz.

Como dito algumas vezes, para as regiões as quais não se descolaram do substrato o gráfico de velocidades em  $x$  representa, a menos de constantes multiplicativas, a derivada do perfil de deformação observado. Portanto, a forma deste primeiro gráfico, entre o quadro 2 e o quadro 5, corrobora o fato deste último se comportar, durante a nanomanipulação, com uma forma como análoga ao do perfil espacial, isto é, esta,  $\wedge$ , tal como  $e^{-|x|}$ , simétrica ao redor do ponto onde a manipulação ocorreu. Para os pontos os quais saíram da ordenada  $\bar{y}$ , esta interpretação de derivada não é válida, e, pois, não se faz afirmação análoga.

Agora, logo após a nanomanipulação, o perfil de deformação se aproxima da forma dum W invertido. No quadro 6, aparece um tanto curvo, próximo ao ponto de nanomanipulação, mas se vai a relaxar, a partir deste ponto, até o alcance do estado estacionário, no quadro 9, quando, por certo, se assemelha a um W invertido. Este perfil, mais uma vez, se relaciona ao gráfico de velocidades em  $x$ , e vemos que os platôs deste último correspondem às regiões daquele em que se enxerga um comportamento linear. É exatamente por este motivo que batizamos esta simulação como a qual apresenta um resultado análogo à SFW, descrita na subseção 3.2.1. Por outro lado, há duas descontinuidades visíveis, no perfil de deformação relativa, justamente nas fronteiras da região descolada do substrato. No entremeio, entretanto, se vê uma variação dos valores de derivada, com uma porção claramente curva, o que, por certo, segue o caráter não analítico das velocidades em  $x$  e à existência de velocidades em  $y$ <sup>36</sup>.

Desta forma, resumamos os pontos levantados a esta subseção, 4.3.1:

5. a perturbação induzida pela nanomanipulação provoca alterações no perfil espacial do sistema, fazendo parte deste descolar da ordenada na qual a interação com o meio é descontínua;
6. tais alterações espaciais induzem alterações nos perfis de velocidade do mesmo, tanto na direção perpendicular ao eixo do sistema, a  $y$ , quanto na paralela, a  $x$ , sendo a primeira restrita aos locais com alteração espacial, e, a última, com um alcance cinco vezes maior que o comprimento destas regiões descoladas;
7. logo quando do cessar da nanomanipulação, se observa um forte caráter de falta de analiticidade por parte da distribuição de valores de velocidades na direção  $x$ , por todo o comprimento do sistema, o que

---

<sup>36</sup>Ver figura 4.4.

também ocorre, mas em menor intensidade e restrito a algumas porções próximas ao local de nanomanipulação, com os valores de velocidade na direção  $y$ ;

8. quando da relaxação, parte do comportamento de distribuição das velocidades desaparece, dando origem a platôs analíticos, com valores de velocidade próximos à condição de parada  $\epsilon_x$ . Subsiste, entretanto, a falta de analiticidade, para as velocidades em  $x$ , na exata região de descolamento do sistema;
9. quando do alcance do estado estacionário diferente do equilíbrio, o perfil de deformação é característico, com forma de W invertido, refletindo diretamente o comportamento das derivadas: em primeiro, as porções do perfil de velocidades em  $x$  em que há os platôs analíticos são aquelas, para o perfil de deformação, com valor derivada aparentemente constante e comportamento linear. Em segundo, quando as velocidades em  $x$  têm o comportamento de distribuição, o perfil de deformação apresenta um comportamento não tão bem definido, não sendo linear e tendo descontinuidades aparentes.

Por fim, como forma de ilustrar tais descontinuidades e comportamentos sem analiticidade, se apresentam as imagens da figura 4.4, as quais revelam detalhes dos perfil de deformação relativa e velocidades em  $x$  e em  $y$ , para o quadro 9, na imagem 4.3.

## SFW: QUADRO 09, detalhes

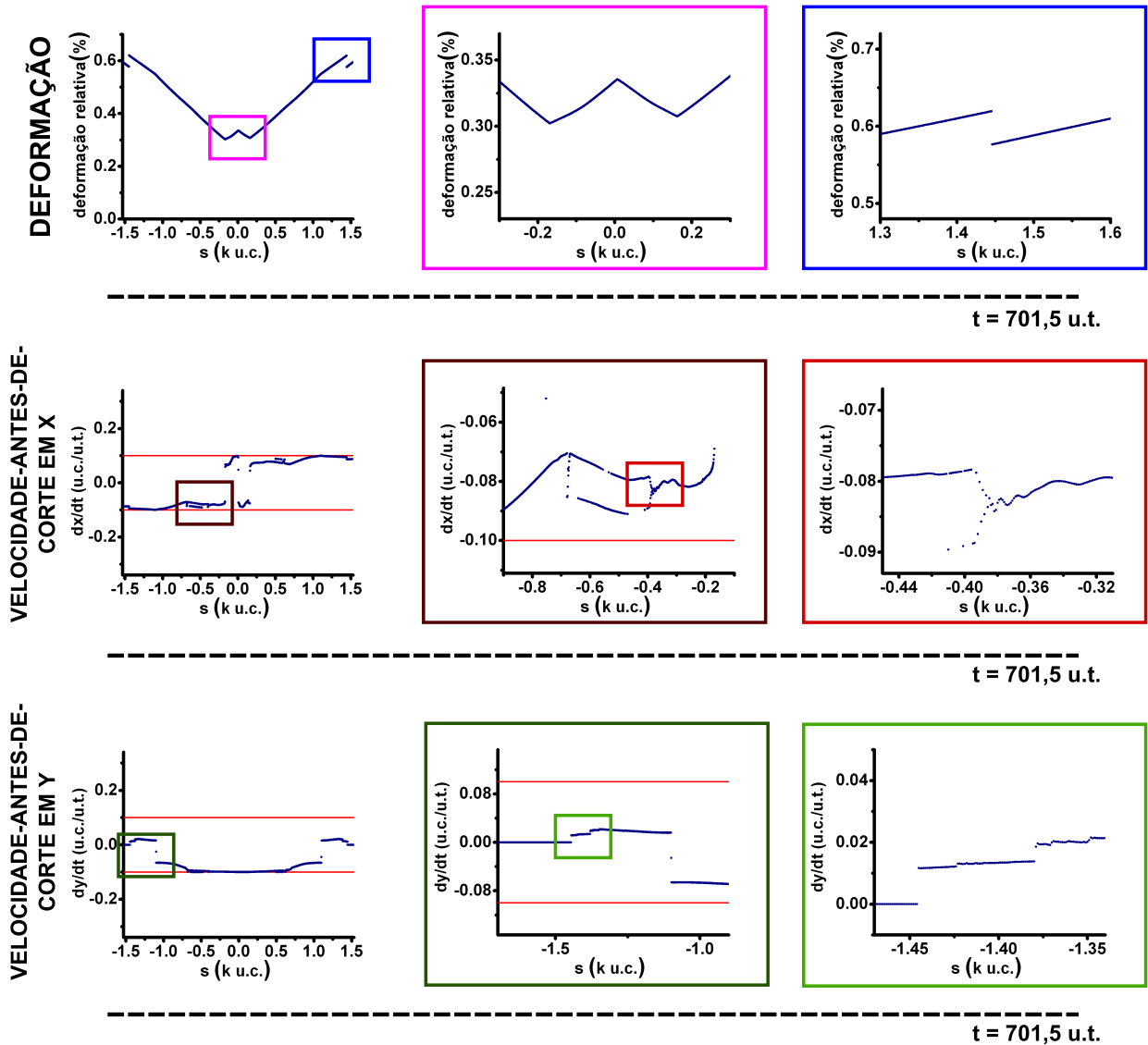


Figura 4.4: Detalhes dalguns gráficos relativos ao **QUADRO 09**, da figura 4.3, revelando descontinuidades e ausência de analiticidade. Retângulos pequenos indicam porções dos gráficos a serem ampliadas, ao passo que, grandes, indicam ampliação da referida porção.

### 4.3.2 Simulação análoga à SPT (SimSPT)

*Nota: para a simulação em questão, todas as referências são feitas às figuras 4.5, 4.6 e 4.7, isto é, todos os quadros correspondem àqueles destas figuras.*

A análise, um tanto extensa, feita na SimSFW, vem nos servir em reduzir as discussões subseqüentes, dado muitos dos fatos depois observados terem sido discutidos a nesta primeira subseção, 4.3.1. Por certo, no entanto, ainda restam elementos novos a serem apresentados.

Os parâmetros de entrada para `read_inin.txt`, neste caso, foram os seguintes:

<code>alphax</code>	=	40000	<code>C</code>	=	10000	<code>T</code>	=	1000
<code>alphay</code>	=	40000	<code>P</code>	=	12500	<code>tp</code>	=	100
<code>epsx</code>	=	0.1	<code>Q</code>	=	18000	<code>velx</code>	=	0.0
<code>epsy</code>	=	0.1	<code>S</code>	=	0	<code>vely</code>	=	10.0

ou seja, a única diferença entre esta e a SimSFW é a existência do ponto `Q = 18000`, o qual permaneceu fixo por toda a dinâmica.

Dos elementos enumerados no final da subseção anterior, na página 122, se destacam todos, com exceção ao 9. Este, por assim se dizer, descreve as características morfológicas da serpentina simulada, a qual, neste caso, está sujeita, certamente, às condições de fronteira impostas<sup>37</sup>.

---

<sup>37</sup>Entretanto, é curioso reparar que, mesmo com alguma diferença, há muitas semelhanças, visto o tamanho da parte descolada ser o mesmo, tanto para a SimSFW, quanto para esta situação.

# SPT

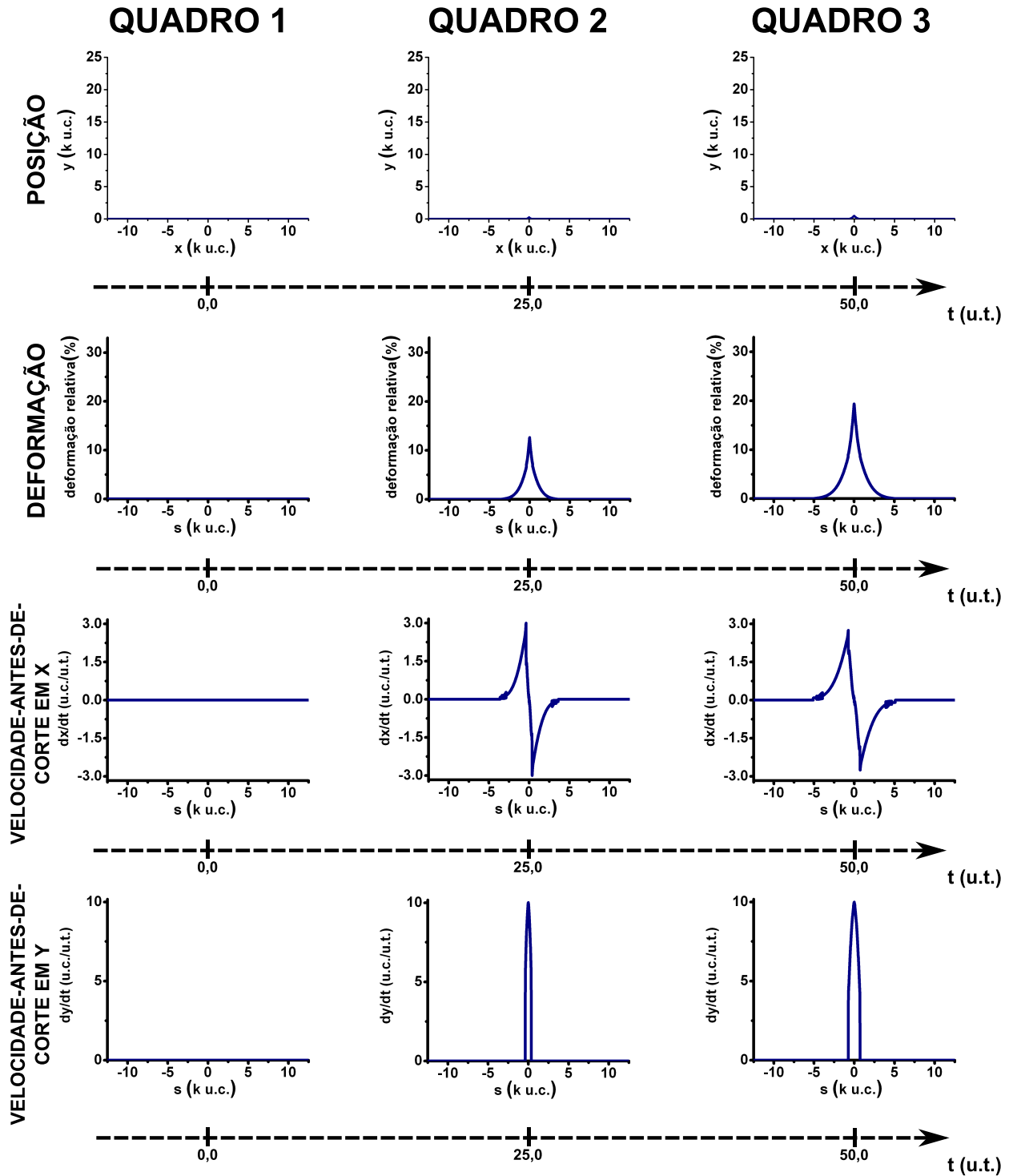


Figura 4.5: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SPT, da subseção 3.2.2. Aqui, quadros 1, 2 e 3. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

SPT

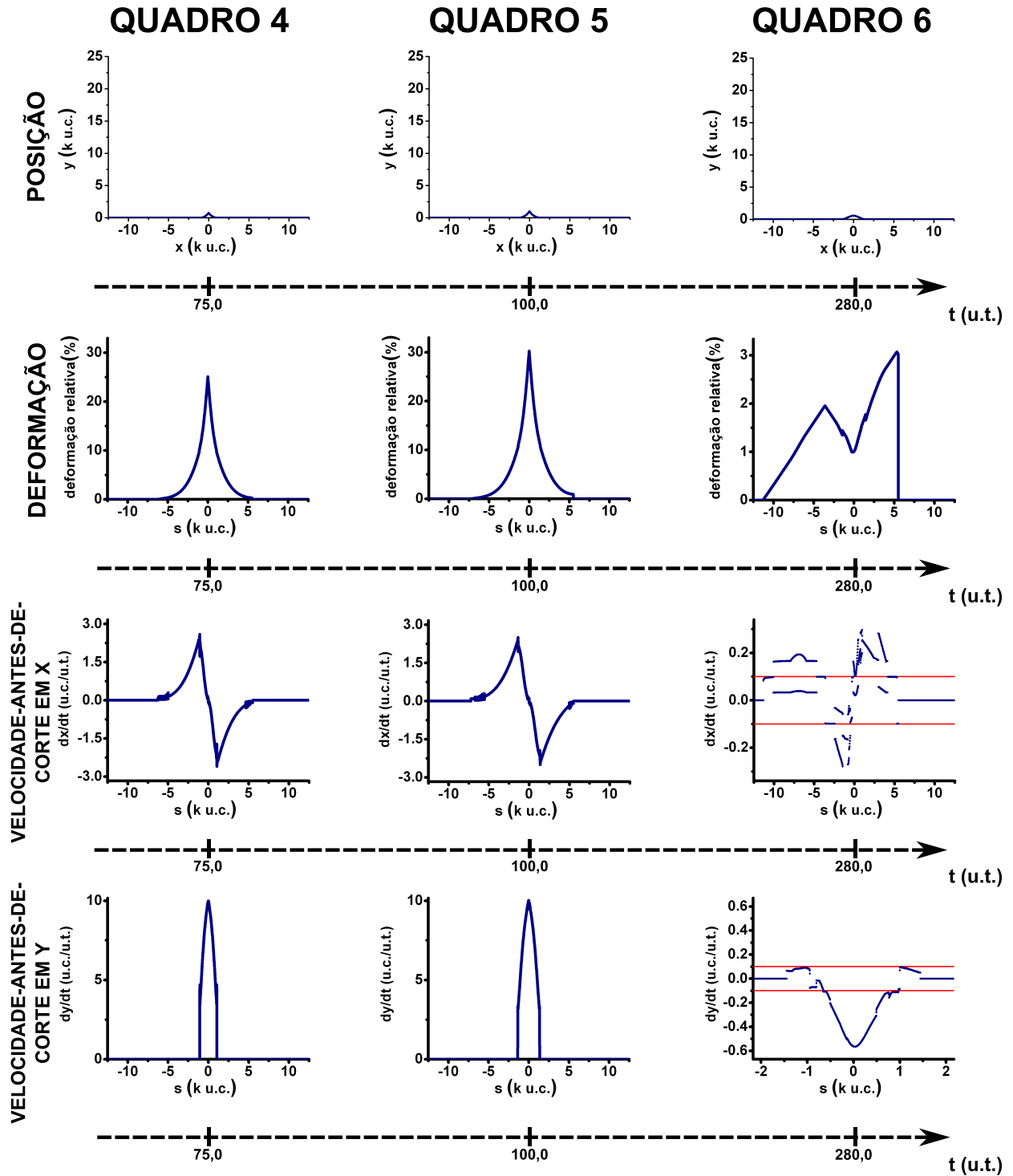


Figura 4.6: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SPT, da subseção 3.2.2. Aqui, quadros 4, 5 e 6. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

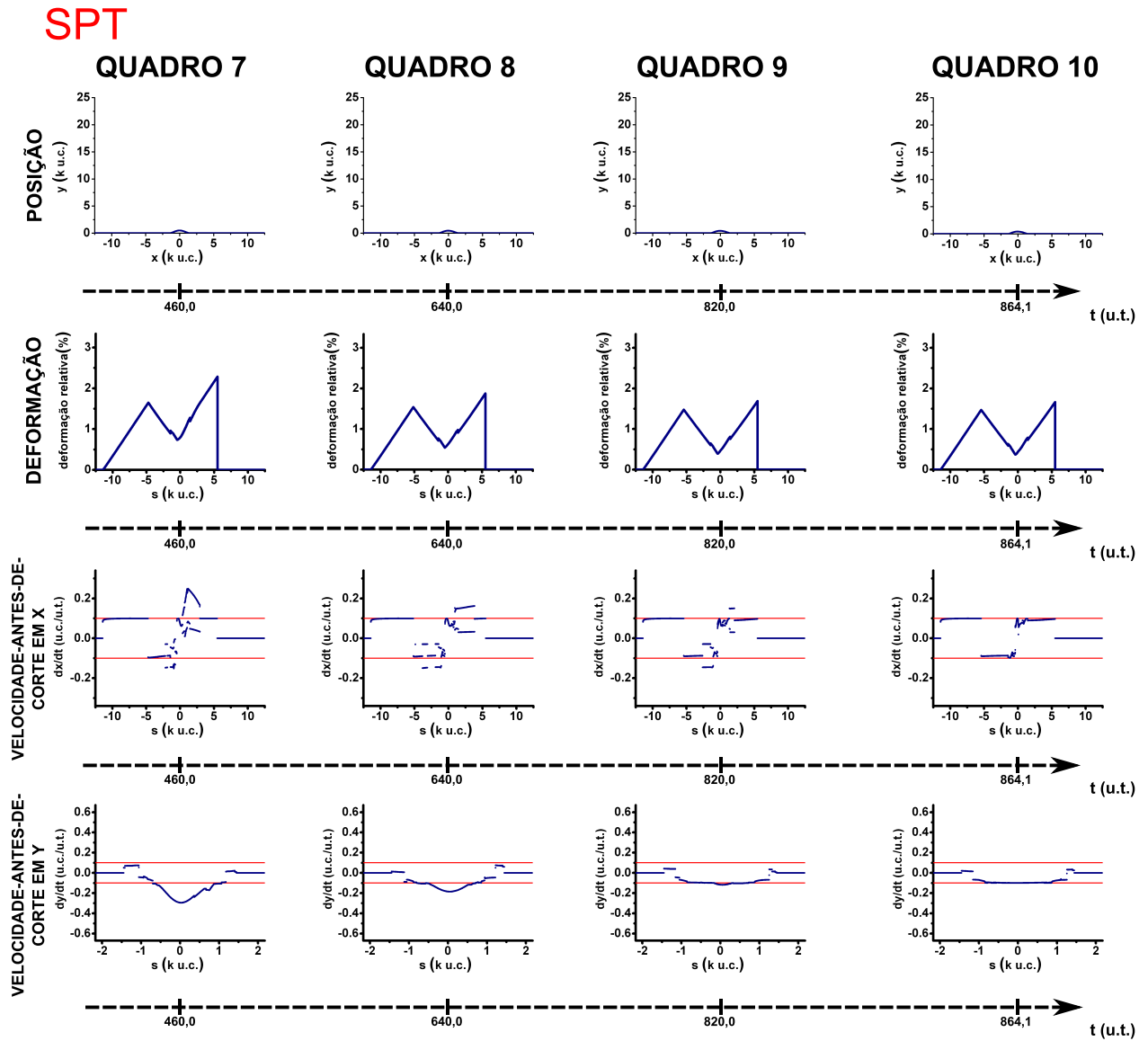


Figura 4.7: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SPT, da subseção 3.2.2. Aqui, quadros 7, 8, 9 e 10. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

Uma inspeção cuidadosa feita ao filme das posições, quando dos quadros 7, 8, 9 e 10, na figura 4.7, revela, agora, que o sistema relaxa, espacialmente, com a mesma forma côncava de anteriormente<sup>38</sup>, mas com um ligeiro alargamento à direita. Este fato, não à toa, tem no filme da deformação relativa sua corroboração: logo no quadro 5 se vê, em si, uma assimetria, induzida pela porção travada, a qual, para este quadro, implica numa queda abrupta dos valores de freqüência, levando-os imediatamente a zero.

Quando da relaxação, com seu início um pouco antes do quadro 6, se nota um perfil de  $W$  invertido sem, por assim se dizer, seu último pedaço linear, faltante à direita. Se vê algo além: este lado possui mais deformação que sua contraparte à esquerda<sup>39</sup>, e isto se mantém até o alcance do estado estacionário fora do equilíbrio.

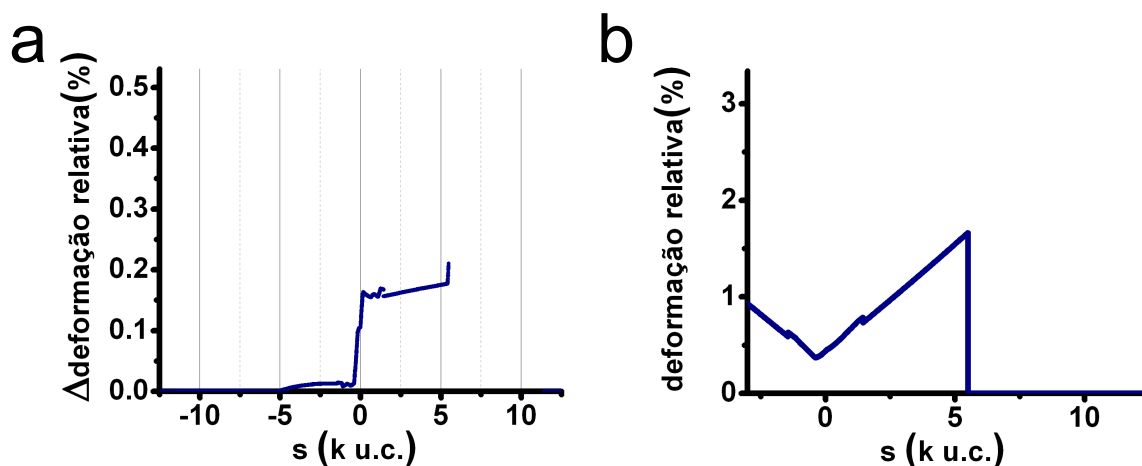


Figura 4.8: a) Diferença entre perfis de deformação para estados estacionários fora de equilíbrio, alcançados por SPT e SFW, com SPT o minuendo, e SFW, o subtraendo. b) Metade do perfil de deformação para o estado estacionário fora de equilíbrio alcançado por SPT.

Não só isso, uma diferença entre o perfil associado a este estado e o associado à sua contraparte, isto é, aquele para o filme de deformação relativo à SFW, nos mostra as duas simulações terem quase exatamente o mesmo perfil, para a metade à esquerda do ponto de nanomanipulação, a qual não contém o ponto fixo. Entretanto, para a metade a qual contém este ponto, a diferença é constante, como um degrau, do ponto de nanomanipulação até o ponto

<sup>38</sup>Após uma nanomanipulação a qual o deixou com esta forma,  $\lambda$ , durante o processo.

<sup>39</sup>Fato razoável, sob um ponto de vista físico: a energia, sob a forma de deformação, é refletida pelo ponto fixado, e não se dissipando para além dele.



fixo<sup>40</sup>, e disso se extrai que o ponto fixo evitou a perda de parte da energia fornecida pela nanomanipulação, esta ficando armazenada sob a forma de deformação.

Por fim, vale notar a característica deste conjunto de dados numéricos a qual o batiza. Na figura 4.8, b), vemos apenas um pouco mais da metade do perfil de deformação associado ao estado estacionário fora do equilíbrio. Se o espelharmos com relação ao eixo das posições, vemos um comportamento muito similar ao do perfil em vermelho, no gráfico da figura 3.8: por este motivo, diz-se esta simulação ter o conjunto de dados análogos aos experimentalmente observados para a SPT.

### 4.3.3 Simulação análoga à SGA (SimSGA)

*Nota: para a simulação em questão, todas as referências são feitas às figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12, isto é, todos os quadros correspondem àqueles destas figuras.*

Para esta simulação, a condição inicial foi distinta daquela dada pela equação (4.40). A saber, como condição inicial se passou a configuração estacionária alcançada, pelo sistema, ao fim da simulação descrita em 4.3.1, na situação análoga à SFW.

Já os parâmetros de entrada, contidos em `read_inin.txt`, foram os seguintes:

<code>alphax = 40000</code>	<code>C</code>	<code>= 10000</code>	<code>T</code>	<code>= 1000</code>
<code>alphay = 40000</code>	<code>P</code>	<code>= 5000</code>	<code>tp</code>	<code>= 10</code>
<code>epsx = 0.1</code>	<code>Q</code>	<code>= 0</code>	<code>velx</code>	<code>= 0.0</code>
<code>epsy = 0.1</code>	<code>S</code>	<code>= 0</code>	<code>vely</code>	<code>= 1.0</code>

Assim, se vê o feito ser a aplicação duma segunda nanomanipulação à serpentina inicial da SimSFW, mantendo-a ainda com condições de fronteira livres, mas, desta vez, fazendo a nanomanipulação ocorrer, por assim se dizer, de forma mais suave, o que se refletiu nas velocidades associadas à condição de contorno, isto é, `vely`, e o tempo de nanomanipulação, isto é, `tp`, se terem reduzido ambos por uma ordem de grandeza, exatamente. Além disso, o local de nanomanipulação foi um afastado da região descolada do substrato para o estado estacionário alcançado pela SimSFW.

Iniciemos a descrição dos novos fatos introduzidos por esta simulação através dum de ordem implementacional. Conforme mostrado na discussão

---

<sup>40</sup>Não confunda o leitor este caso com o da SGA, na subseção 3.2.3: estas duas simulações não representam duas nanomanipulações sucessivas.

dos resultados da SimSFW, o perfil de velocidades de seu estado estacionário apresenta valores muito próximos aos da condição de parada  $\epsilon_x$ . Por este motivo, se exportado com precisão insuficiente, o estado estacionário alcançado pela SimSFW pode, ao ser passado como condição inicial para a SimSGA, atualizar o vetor de velocidades e, por erro de truncamento, introduzir valores de velocidade os quais ultrapassem ou  $\epsilon_x$ , ou  $\epsilon_y$ , nambos os casos a uma dinâmica, por parte do sistema, em pontos nos quais não deveria dinâmica alguma. Recomenda-se, pois, cautela ao usuário, e, desta forma, justifica-se o formato de exportação e importação dos arquivos usados juntos ao código, no apêndice D, o qual envolve 15 dígitos decimais e cálculos em dupla precisão<sup>41</sup>.

Prosseguindo, esbarremos noutro ponto implementacional. Neste caso, as figuras exportadas, as quais representam graficamente os diferentes quadros da simulação em questão, foram um pouco distintas daquelas nas subseções pregressas. Isto por, desta vez, se desejar introduzir um novo filme à simulação: um perfil o qual fosse mantivesse registro da diferença de deformação relativa entre o sistema observado naquele instante de tempo e o estado estacionário da SimSFW, o qual foi passado como condição inicial. Desta forma, numa figura se observaram os filmes do perfil espacial e de ambos os de velocidade, e, na outra, os filmes da deformação relativa e da diferença de deformação relativa para com a condição inicial. À parte disso, mantiveram-se com a mesma diagramação discutida na página 4.3.

---

<sup>41</sup>Evidentemente, este formato foi adotado *a posteriori*, isto é, por ter funcionado. Entretanto, é garantida ao usuário do programa a liberdade de conferir se, com menos casas decimais, se ganha eficiência computacional e, ainda assim, se evitam os erros mencionados. Entretanto, já se lhe avisa: nove dígitos decimais são insuficientes.

# SGA

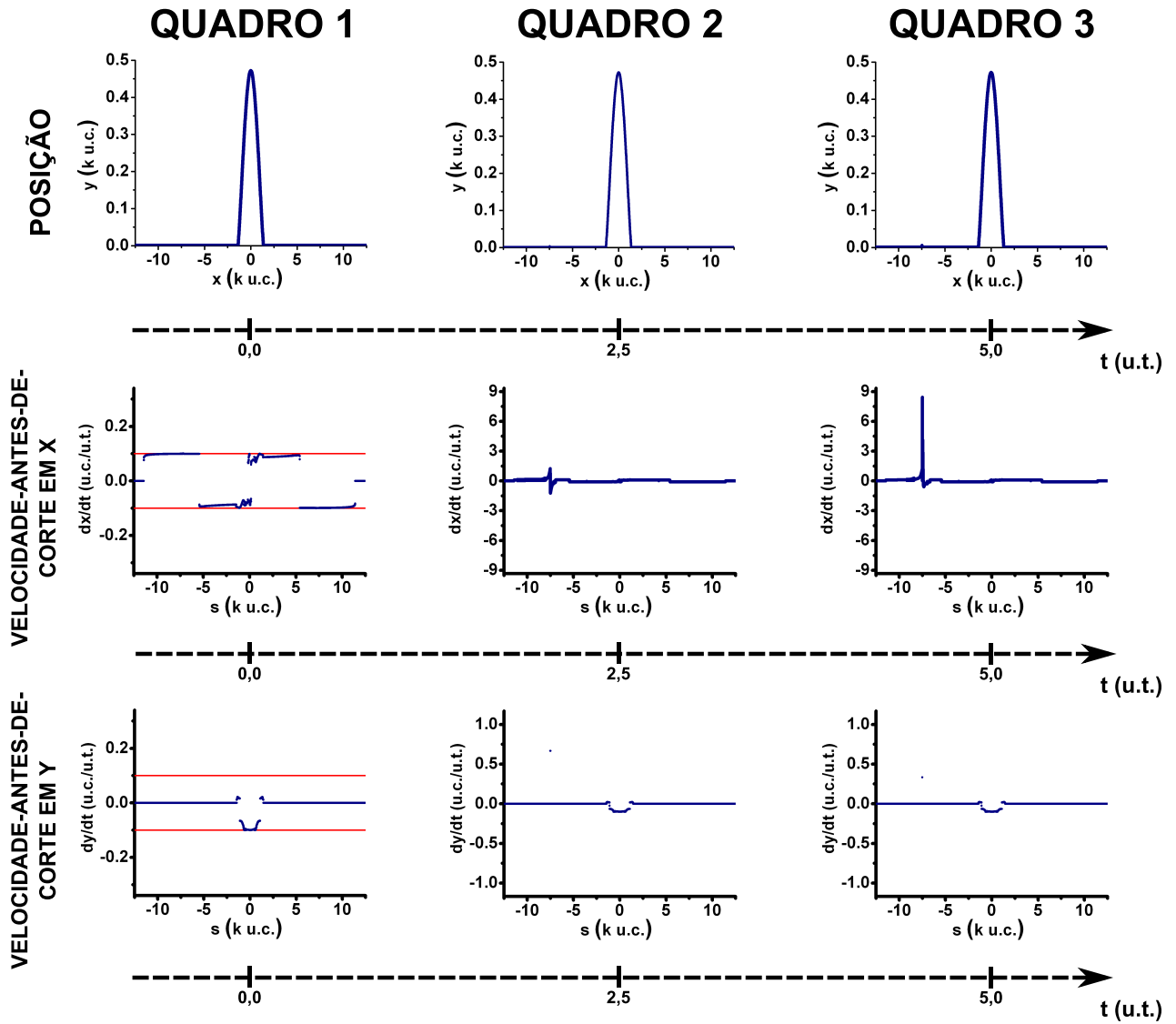


Figura 4.9: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SGA, da subseção 3.2.3. Aqui, quadros 1, 2 e 3, para perfis espacial e de velocidades-antes-de-corte. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

**SGA**

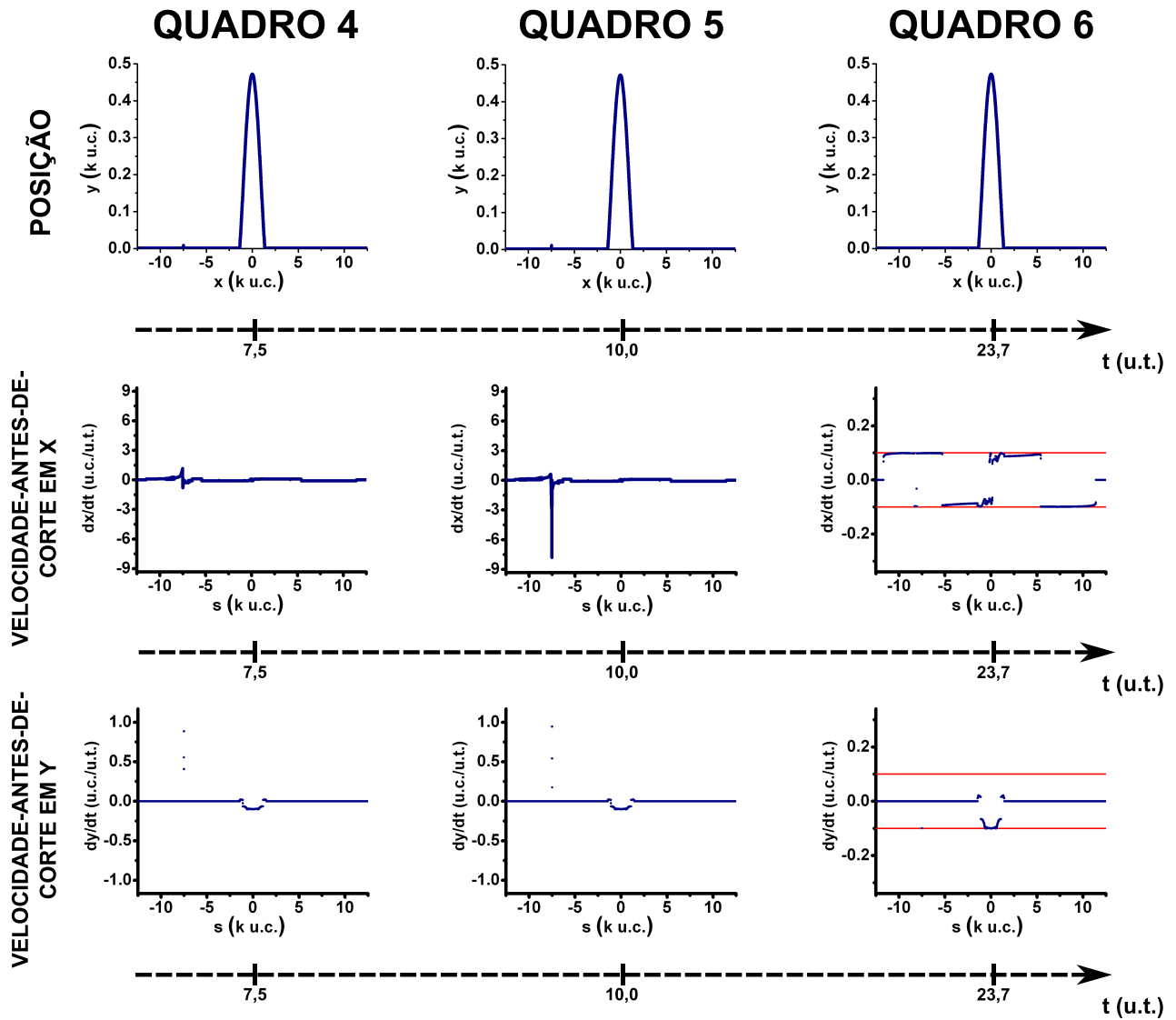


Figura 4.10: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SGA, da subseção 3.2.3. Aqui, quadros 4, 5 e 6, para perfis espacial e de velocidades-antes-de-corte. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

# SGA

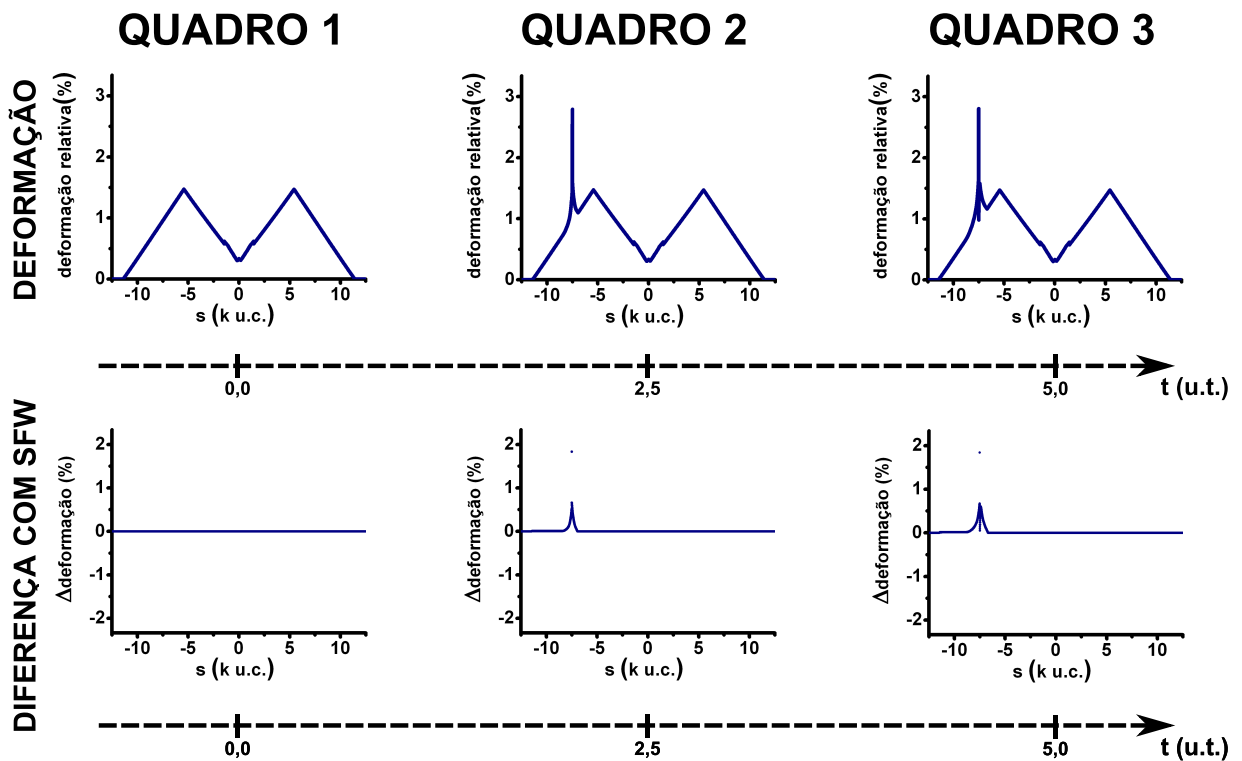


Figura 4.11: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SGA, da subseção 3.2.3. Aqui, quadros 1, 2 e 3, para perfis de deformação relativa e de diferença de deformação relativa. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

# SGA

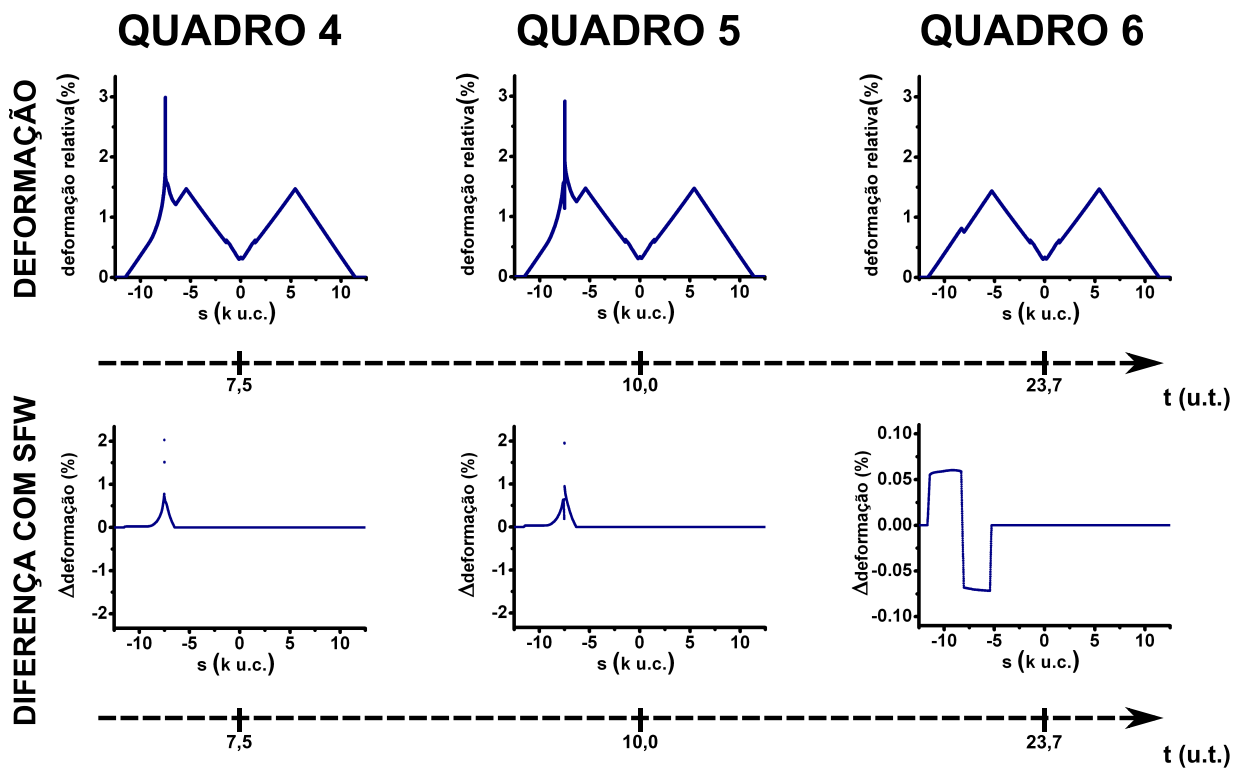


Figura 4.12: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SGA, da subseção 3.2.3. Aqui, quadros 4, 5 e 6, para perfis de deformação relativa e de diferença de deformação relativa. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

Algumas nuances se observam de imediato.

Em primeiro lugar, sendo sabido que a nanomanipulação se deu na região em  $7,5 \text{ k u.c.}$ , então, uma inspeção muito cuidadosa feita ao perfil espacial, no quadro 6<sup>42</sup>, revela, quando do alcance do estado estacionário, uma diminuta região de  $24 \text{ u.c.}$ , entre as posições entre  $-7,488$  e  $-7,512 \text{ k u.c.}$ , possuem ordenada diferente de  $\bar{y}$ . Não se observa, entretanto, para as fronteiras desta região<sup>43</sup>, ao contrário do observado para as fronteiras da região a qual descolou desta ordenada, para a SimSFW, uma descontinuidade no perfil de deformação.

Também, não se observa um comportamento de distribuição para as velocidades nas regiões próximas àquela da nanomanipulação. Se vêem, sim, platôs analíticos, os mesmo observados anteriormente, os quais se relacionam à natureza elástica do sistema.

Há dois fatos os quais devem ser esclarecidos, porém, os quais podem induzir ao erro leitores menos cautelosos<sup>44</sup>: no quadro 6 se observam três pontos, ao longo da serpentina, dignos de comentários. Os primeiros, situados em  $4,202 \text{ k u.c.}$  e  $4,460 \text{ k u.c.}$ , são vistos, no perfil de deformação relativa, como dois nos quais há um pequeno dente, como a subida e descida do perfil em forma de W invertido para a SFW. Deve-se mencionar que ambos não são pontos de descontinuidade, e não coincidem com o ponto de nanomanipulação, o qual ocorre em  $5,0 \text{ k u.c.}$ .

Já o terceiro, situado em  $4,322 \text{ k u.c.}$ , é visto, no perfil de diferença de deformação relativa, como um no qual há uma descontinuidade abrupta. De fato, nele ocorre tal descontinuidade, mas mais uma vez, este ponto difere do ponto de nanomanipulação. A razão para isso, e para os dois pontos acima, também, pode se dever ao fato da nanomanipulação ocorrer já num ambiente para o qual há uma anisotropia, introduzida pelo gradiente de deformação observada para a SFW.

Outro ponto a se comentar: ao contrário do observado para as velocidades em  $x$ , para as SimSFW e SimSPT, temos um alcance da perturbação o qual aumenta com o decorrer da dinâmica aliada à nanomanipulação, mas o qual não vêem aliado a uma forma constante a qual se alarga proporcionalmente ao tempo. Temos, entretanto, um perfil de velocidades sujeito a oscilações com o tempo, fato o qual provavelmente deriva da pequena força realizada pela nanomanipulação e é corroborado pela evolução do perfil de diferença de deformação relativa, entre o quadro 2 e o quadro 4.

Por fim, este mesmo perfil de diferença de deformação relativa, desta vez

---

<sup>42</sup>Possível a quem, de fato, e somente assim, possua os resultados das simulações!

<sup>43</sup>Idem a nota de rodapé anterior.

<sup>44</sup>Idem a nota de rodapé anterior.

no quadro 6, é quem batiza esta subseção: apesar das diferenças residuais entre as deformações relativas presentes nos estados estacionários diferentes do equilíbrio alcançados por SFW e SPT serem uma ordem de grandeza menor que a observada durante o processo de nanomanipulação, se vê, claramente, um avalanche dum perfil com relação ao outro, tanto no sentido de reforçar, quanto no de reduzir as deformações presentes no sistema em sua primeira configuração.

Assim, resumamos a fenomenologia apresentada pelos resultados da simulação associada a esta subseção:

10. ao contrário do observado para a SimSFW, pequenas deformações, induzidas por nanomanipulações gentis, podem, conquanto uma porção do sistema se descole da ordenada a qual apresente a descontinuidade para a interação entre este e o meio, não revelar descontinuidades nos perfis de deformação relativa para as regiões na fronteira deste descolamento;
11. também, perfis de derivada não apresentam a ausência de analiticidade exemplificada pela a figura 4.4, mas, sim, mostram platôs analíticos característicos da resposta elástica do sistema;
12. se observa, quando da nanomanipulação, um perfil de velocidades o qual não preserva sua forma, mas sim oscila, em magnitude e sinal;
13. se vêem, nitidamente, avalanches entre perfis associados a estados estacionários diferentes do equilíbrio decorrentes de sucessivas nanomanipulações.

#### 4.3.4 Simulação análoga à SMV (SimSMV)

Dadas as simulações anteriores terem sido análogas, em conteúdo, aos experimentos homônimos discutidos no capítulo 3, decidiu-se tentar encontrar um resultado numérico o qual completasse o conjunto de analogias. Fê-lo, pois, em forma, e se discutirão alguns aspectos dessas simulações, de maneiras a conferir quais se conectam com o experimento da serpentina muitas vezes nanomanipulada, a SMV.

Deste modo, não é surpresa esta subseção envolver mais duma simulação computacional. Se fizeram duas: a primeira, tal como para SimSGA, gentil, e a segunda, tal como para SimSFW, um pouco mais intensa, em ambas sempre se passando o resultado da simulação pregressa como condição inicial para a dinâmica.



**SimSMV1**

*Nota: para a simulação em questão, todas as referências são feitas às figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16, isto é, todos os quadros correspondem àqueles destas figuras.*

Como dito, a condição inicial para esta simulação foi a configuração estacionária alcançada, pelo sistema, ao fim da simulação SimSGA, referente à subseção 4.3.3.

Sendo esta primeira simulação, assim como a para SimSGA, mais gentil, se passaram, como parâmetros, os seguintes:

alphax = 40000	C	= 10000	T	= 1000
alphay = 40000	P	= 8750	tp	= 10
epsx = 0.1	Q	= 0	velx	= 0.0
epsy = 0.1	S	= 0	vely	= 1.0

Se vê que, para esta simulação, P é maior que o da SGA, e menor que o da SFW.

Assim como feito para as figuras na subseção anterior, 4.3.3, o que foi discutido na página 131, se separaram as grandezas físicas correspondentes a um mesmo quadro em duas figuras distintas, uma contendo os perfis espacial e de velocidades, e a outra, os perfis de deformação relativa e de diferença de deformação relativa. Desta vez, porém, para estes últimos perfis se mostraram dois tipos de diferenças de deformação relativa, sendo uma com relação ao estado estacionário alcançado pela simulação anterior, a SimSGA, e, a outra, com relação ao estado alcançado pela ante-anterior, a SimSFW. Se têm, pois, as seguintes figuras: 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16.

As características gerais desta simulação são as mesmas descritas anteriormente, *ipso facto* ela as herdou através da sua condição inicial e apresenta, assim como se fez para a SimSGA, uma nanomanipulação gentil. As novidades trazidas por esta simulação, portanto, provêm doutros dois fatos, a saber, em primeiro, aquele de se compararem três nanomanipulações sucessivas, e, em segundo, aquele desta nanomanipulação ter ocorrido bem próxima à região descolada pela primeira nanomanipulação, esta referente à SimSFW.

## SMV1

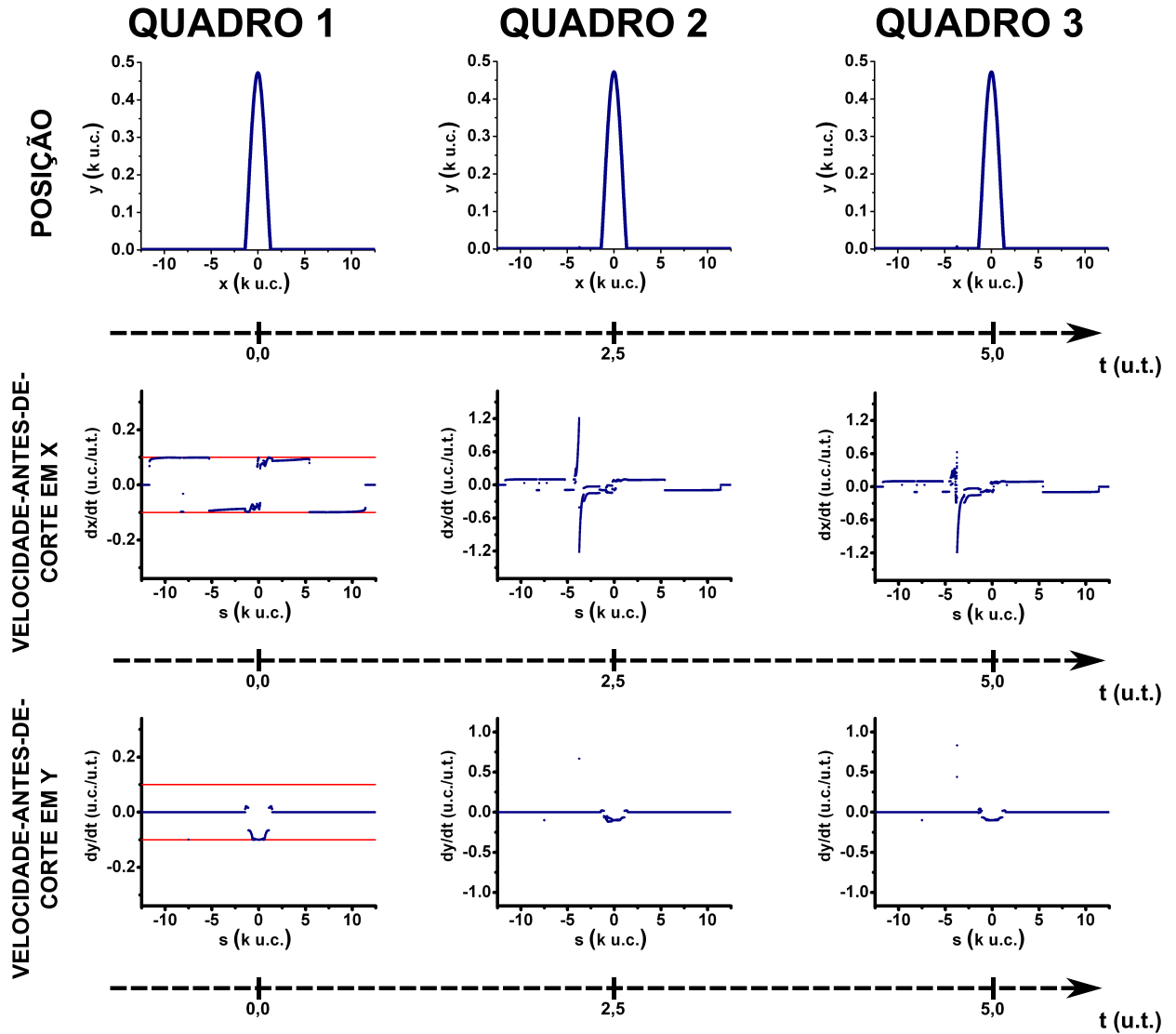


Figura 4.13: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SMV, da subseção 3.2.4, esta sendo a simulação 1. Aqui, quadros 1, 2 e 3, para perfis espacial e de velocidades-antes-de-corte. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

# SMV1

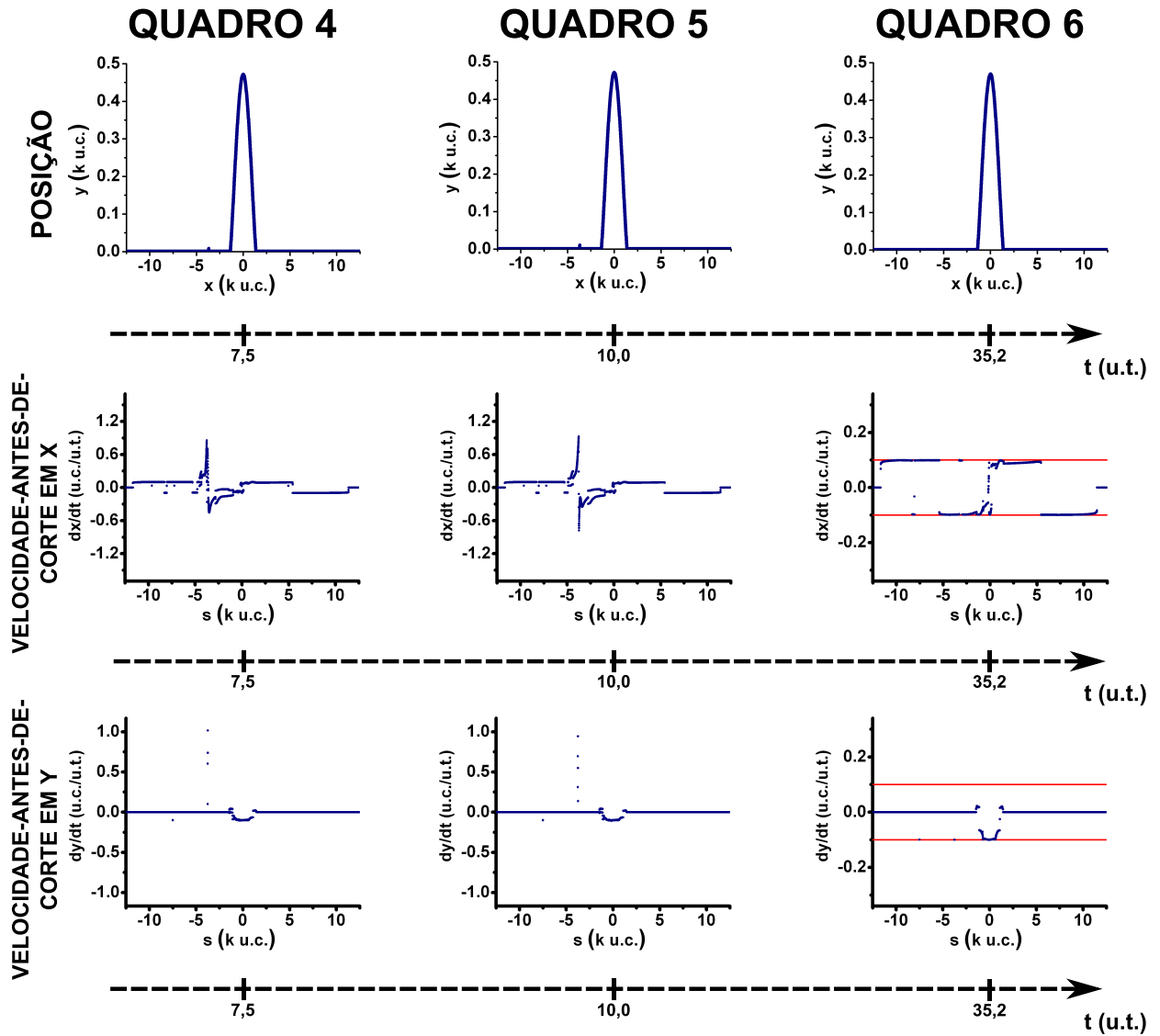


Figura 4.14: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SMV, da subseção 3.2.4, esta sendo a simulação 1. Aqui, quadros 4, 5 e 6, para perfis espacial e de velocidades-antes-de-corte. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

# SMV1

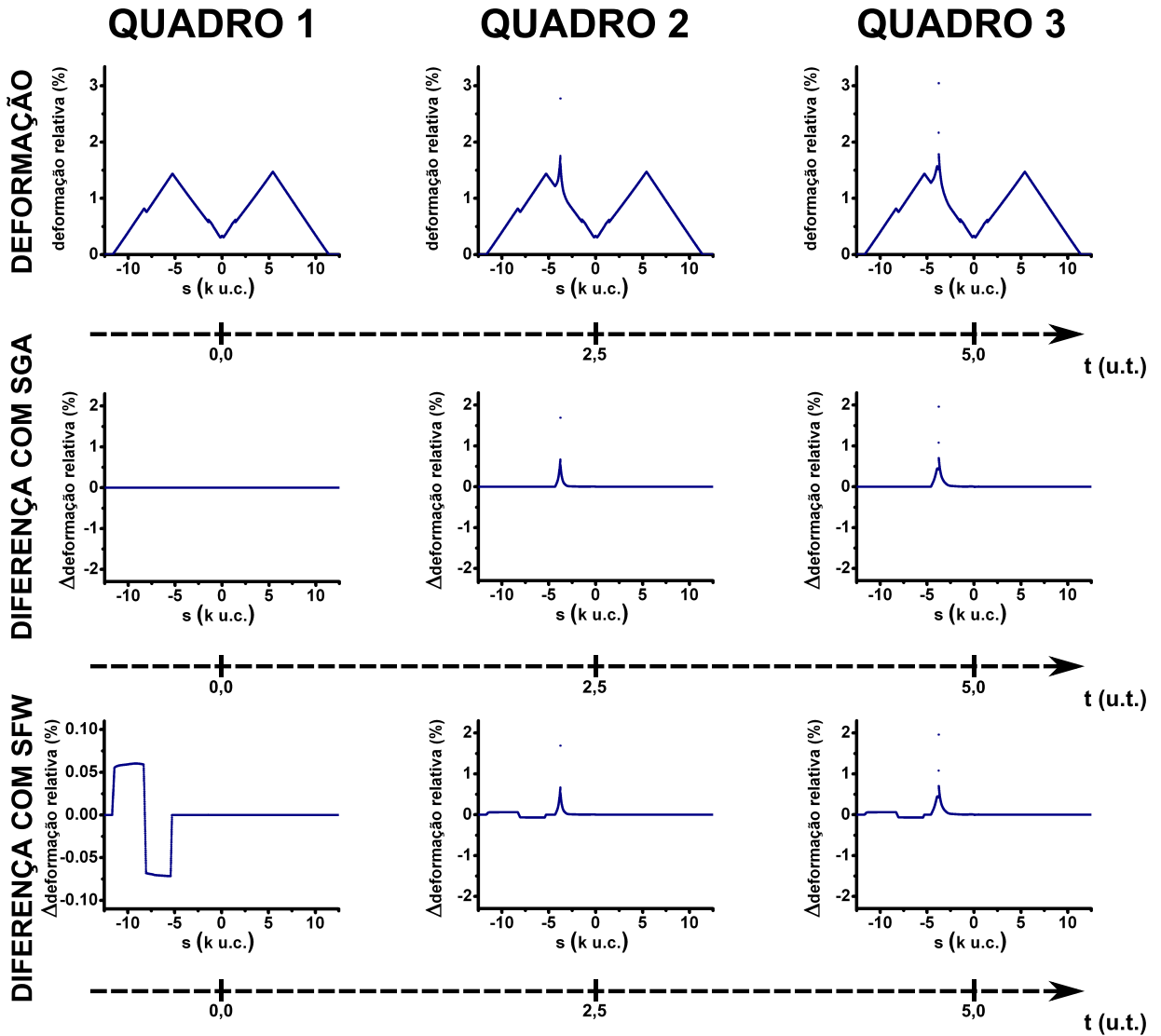


Figura 4.15: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SMV, da subseção 3.2.4, esta sendo a simulação 1. Aqui, quadros 1, 2 e 3, para perfis de deformação relativa e de diferença de deformação relativa. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

# SMV1

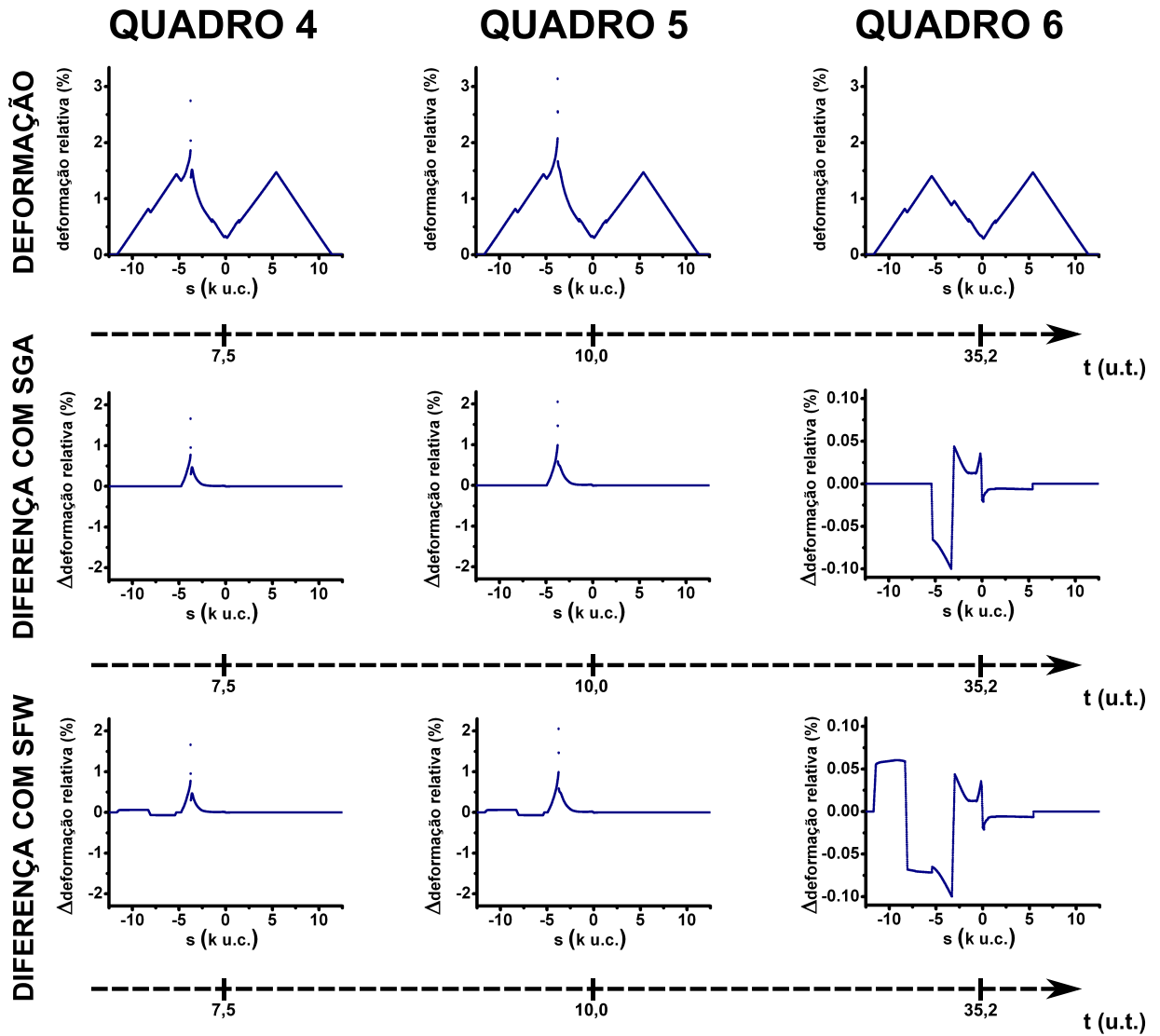


Figura 4.16: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SMV, da subseção 3.2.4, esta sendo a simulação 1. Aqui, quadros 4, 5 e 6, para perfis de deformação relativa e de diferença de deformação relativa. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

Iniciemos pelo segundo.

Notemos as variações no perfil de velocidades em  $x$  ocorrerem, inicialmente, em meio a um platô analítico, com, à sua direita, a região descolada pela SimSFW, entre  $\pm 1445$  *u.c.*. Pensa-se, pois, que a propagação da perturbação ao eixo  $x$  se dará tal como prescrito pelo item 12, enumerado na página 137, com o perfil oscilando em magnitude e sinal. Isto ocorre, mas, logo no quadro 2, se nota, ao lado do trecho com a velocidade oscilante, um trecho à direita com ausência de analiticidade, e a perturbação tendo se propagado ao local da primeira nanomanipulação.

Para os quadros que seguem, as oscilações no perfil das velocidades em  $x$  continuam ocorrendo desta maneira, com a existência de trechos adjacentes ao ponto sobre o qual se aplica a nanomanipulação com ausência de analiticidade, até, no quadro 6, se observar o sistema chegar ao estado estacionário diferente do equilíbrio com, além do comportamento descrito pelo item 11, enumerado na página 137, um aumento do caráter de distribuição, na região entre  $-1445$  *u.c.* e  $1445$  *u.c.*.

Este comportamento para as velocidades em  $x$  tem sua descrição auxiliada pelo visto para as velocidades em  $y$ . Nota-se, logo no quadro 2, além daquele evidente na região da porção nanomanipulada, um aumento da velocidade em  $y$  para pontos da região descolada pela SimSFW<sup>45</sup>. A explicação para isto deve residir no fato das deformações induzidas pela nanomanipulação chegarem à esta região, como se vê pelo perfil de velocidades em  $x$ , e aos pontos os quais ganharam nova velocidade não estarem situados à ordenada  $\bar{y}$ , diminuindo, pois, o atrito em  $C$  vezes.

Seria de se esperar, no entanto, que, após a nanomanipulação, as diferenças de deformação relativa se assemelhassem a avalanches, com deslocamentos aparentemente uniformes do gráfico minuendo com relação ao gráfico subtraendo, tal como se viu para a SGA. Entretanto, se vê acontecer quase isto. No quadro 6, se percebe um perfil de diferença de deformação relativa, entre o estado estacionário alcançado por esta simulação e aquele pela SGA, o qual tem regiões aparentemente analíticas alternando de sinal, as quais, porém, não configuram platôs.

Mais uma vez, esta alteração de sinal não corresponde ao ponto ao qual se aplicou a nanomanipulação, mas, sim, a regiões enredor de si, correspondendo aquela para as quais se vêem as mudanças de crescimento para decrescimento do perfil de deformação, ou o contrário. Estas regiões são apreciadas também nos perfis de velocidade, no quadro 6, quando das descontinuidades próximas ao ponto de nanomanipulação, as quais englobam, no entremeio, uma

---

<sup>45</sup>Há de se perguntar se isto corresponde ao erro de truncamento mencionado na SimSGA. Verificou-se, porém, esta hipótese não acontecer.

região mensurável com derivada de mesmo sinal, indicando a alteração do crescimento do perfil deformativo.

Mas o fato da diferença de deformação não ser tal como avalanches pode ser explicado pelo mencionado acima: as perturbações alcançaram a região originalmente descolada pela primeira nanomanipulação, região a qual apresentava derivadas com forte comportamento de distribuição, o qual foi ampliado durante o processo da nanomanipulação tratada por esta sub-subseção. A oscilação brusca para os perfis de velocidade, portanto, revela variações, de ponto para ponto, nos novos valores de deformação alcançados por estas regiões, após a nanomanipulação induzido, e isto, quando subtraído de valores com crescimento constantes, implicam nos perfis observados no quadro 6, na figura 4.16.

Já quanto ao primeiro ponto, comenta-se-o brevemente.

Ao analisarmos a evolução dos perfis de diferença de deformação relativa entre o sistema, no quadro em questão, e o perfil estacionário alcançado pela SGA, vemos algo análogo ao que observou na própria SimSGA, quando, lá, se comparou aquele perfil ao estacionário da SFW: nota-se um pico de deformação emergir, oscilar brevemente e, depois, fornecer um resultado estacionário com valores de deformação dez vezes menor.

Se, no entanto, realizarmos esta diferença entre o sistema, no quadro em questão, e o perfil alcançado pela SFW, notamos estar presente a mesma diferença encontrada na figura 4.12, persistindo ao lado do perfil que se forma, mas, por estar distante, não ser afetada por ele. No quadro 6, deste modo, se vêem ambos os perfis superpostos, num padrão de deformação com regiões avalanchadas adjacentes a regiões não avalanchadas.

Deste modo, somos levados a mais algumas conclusões:

14. nanomanipulações as quais atinjam regiões previamente perturbadas, estas últimas as quais apresentem terem sentido efeitos de descontinuidade na adesão, revelaram um desvio do caráter constante das avalanches, quando do cálculo da diferença entre os perfis de deformação dos estados estacionários alcançados;
15. nanomanipulações sucessivas, quando atingem domínios diferentes do sistema, produzem perfis de deformação compostos, cada parte destes carregando, consigo, os elementos característicos das dinâmicas as quais os geraram, efeito o qual podemos, por assim dizer, batizar memória.

**SimSMV2**

*Nota: para a simulação em questão, todas as referências são feitas às figuras 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20, isto é, todos os quadros correspondem àqueles destas figuras.*

Para esta subseção, a condição inicial foi, justamente, a configuração estacionária alcançada ao fim da SimSMV1, mostrada na subsubseção anterior.

Já para `read_inin.txt` se passaram os seguintes parâmetros:

<code>alphax</code>	=	40000	<code>C</code>	=	10000	<code>T</code>	=	1000
<code>alphay</code>	=	40000	<code>P</code>	=	18000	<code>tp</code>	=	100
<code>epsx</code>	=	0.1	<code>Q</code>	=	0	<code>velx</code>	=	-1.0
<code>epsy</code>	=	0.1	<code>S</code>	=	0	<code>vely</code>	=	2.0

Notemos o tempo de nanomanipulação ser o mesmo daquele usado em SimSFW e SimSPT. A diferença, agora, com relação às nanomanipulações anteriores, é o fato de se introduzir uma velocidade na direção  $x$ . Características muito similares às explicitadas nas subseções anteriores são observadas, o único fato novo sendo assimetrias, tanto para a distribuição de velocidades, quanto para os perfis de deformação relativa, durante a nanomanipulação.

Para as velocidades em  $x$ , à direita do ponto de nanomanipulação, se observou um perfil semelhante aos dos últimos exemplos, com um decaimento o qual lembra uma forma exponencial. Entretanto, à esquerda, se vê uma porção do sistema o qual permanece com velocidade próxima imposta, de  $-1,0 u.c./u.t.$ . Isto se reflete para os perfis de deformação, pois, também, à direita do ponto de nanomanipulação, se vê como que um decaimento exponencial, mas, à esquerda, como que uma descontinuidade para o aumento de deformação.

O estado estacionário é muito semelhante aos observados anteriormente, com exceção desta assimetria. Mais uma vez, o perfil espacial remete a uma curva com esta forma,  $\frown$ , desta vez ligeiramente assimétrica, abaulada em direção ao ponto de nanomanipulação. O perfil de velocidades em  $x$  também revela, além das características introduzidas pelas nanomanipulações anteriores, platôs analíticos, com um caráter de distribuição na exata porção do sistema o qual descolou da ordenada  $\bar{y}$ . Esta porção, para o perfil de velocidades em  $y$ , apresentou velocidades menores que o critério de parada, mas com sinal oposto ao da nanomanipulação.

Por fim, o perfil de deformação relativa e aqueles das diferenças de deformação relativa para com os estados estacionários das simulações anteriores revelam alguns fatos. Primeiro, o de ter ocorrido uma relaxação significativa, nalgumas porções do sistema, com relação ao estado fornecido pela



SimSMV1, nos redores do ponto de nanomanipulação. Vê-se, entretanto, esta relaxação se restringir a esta região, e alcançar, muito fracamente, a região em  $0 u.c.$ , induzindo dois ligeiros platôs próximos a si. Isto significa que, para além deste ponto, a perturbação induzida por esta simulação não alcançou partes mais remotas, o que, pois, se revela nos perfis de diferença de deformação relativa para com estados estacionários de simulações anteriores, como SGA e SFW, nos quais se vê preservados algumas nuances observadas anteriormente.

# SMV2

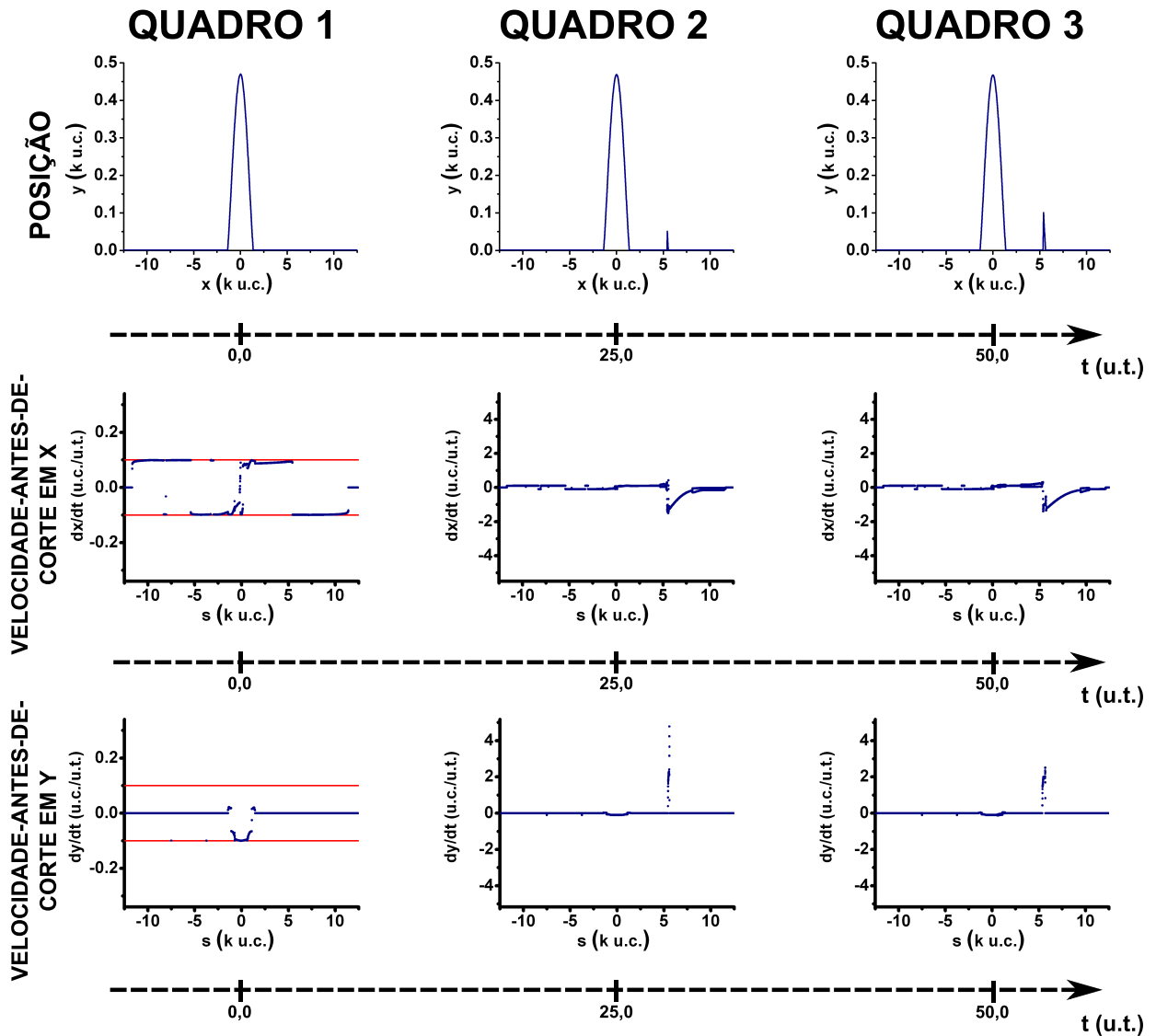


Figura 4.17: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SMV, da subseção 3.2.4, esta sendo a simulação 2. Aqui, quadros 1, 2 e 3, para perfis espacial e de velocidades-antes-de-corte. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

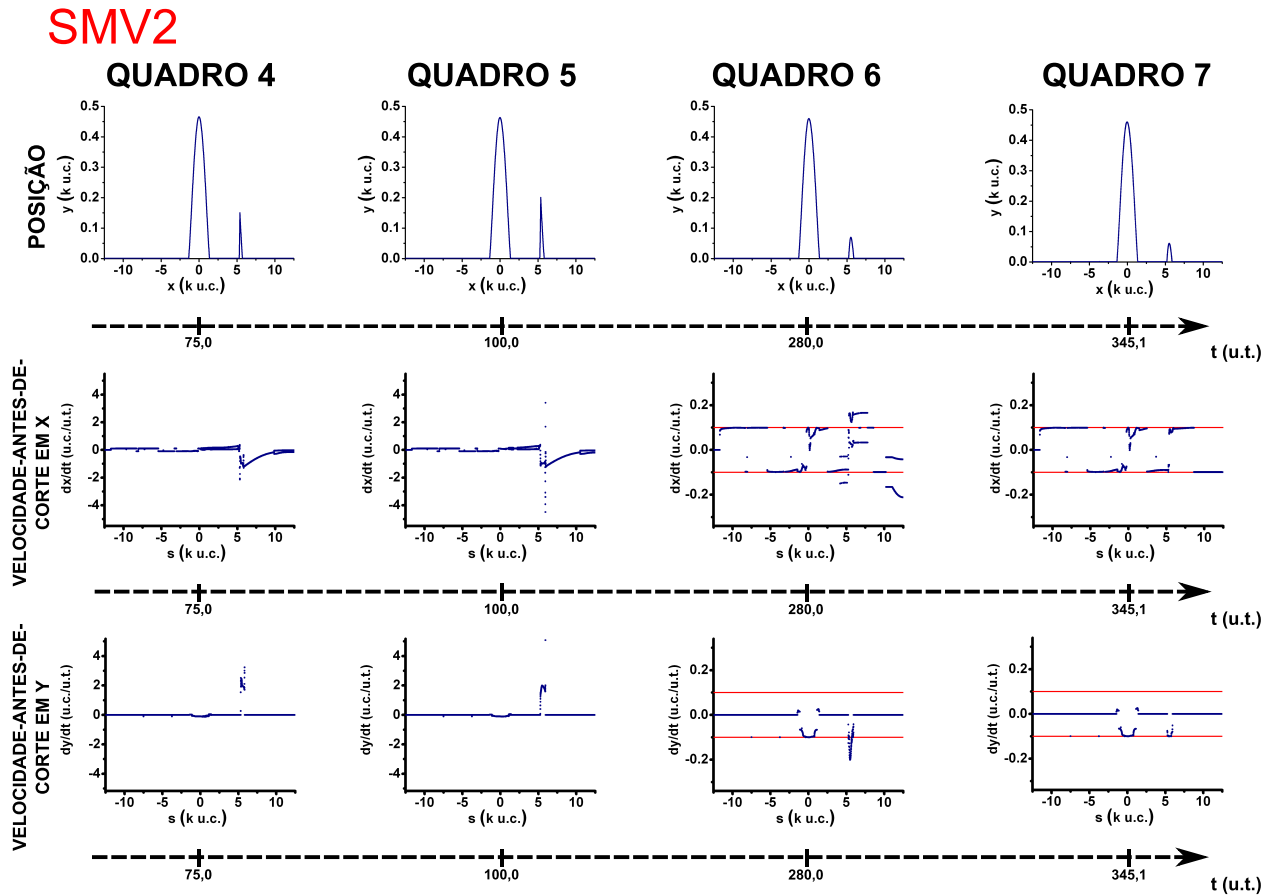


Figura 4.18: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SMV, da subseção 3.2.4, esta sendo a simulação 2. Aqui, quadros 4, 5, 6 e 7, para perfis espacial e de velocidades-antes-de-corte. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

# SMV2

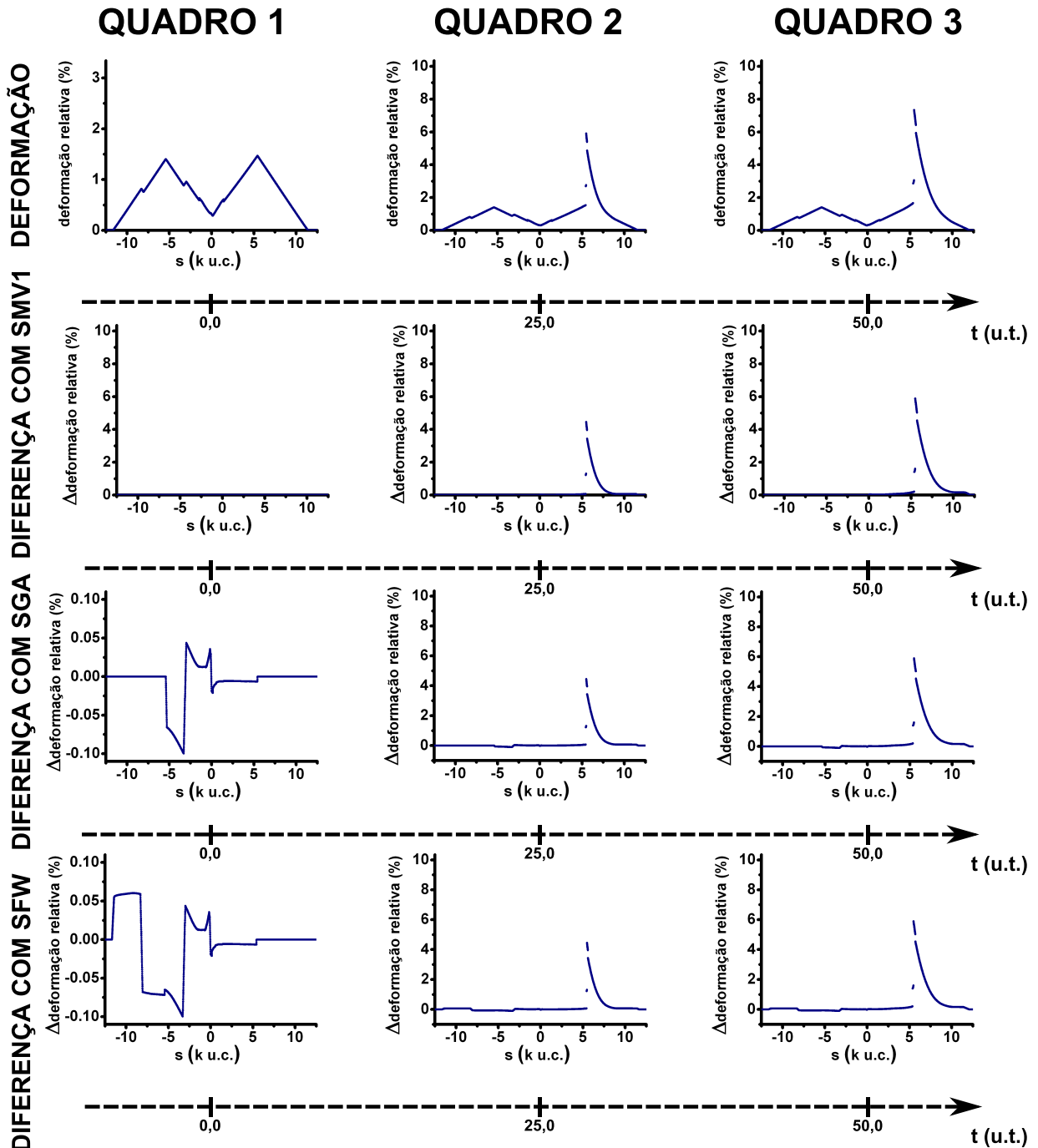


Figura 4.19: Evolução temporal de simulação numérica da equação elastodinâmica, (4.25): resultados análogos à SMV, da subseção 3.2.4, esta sendo a simulação 2. Aqui, quadros 1, 2 e 3, para perfis de deformação relativa e de diferença de deformação relativa. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

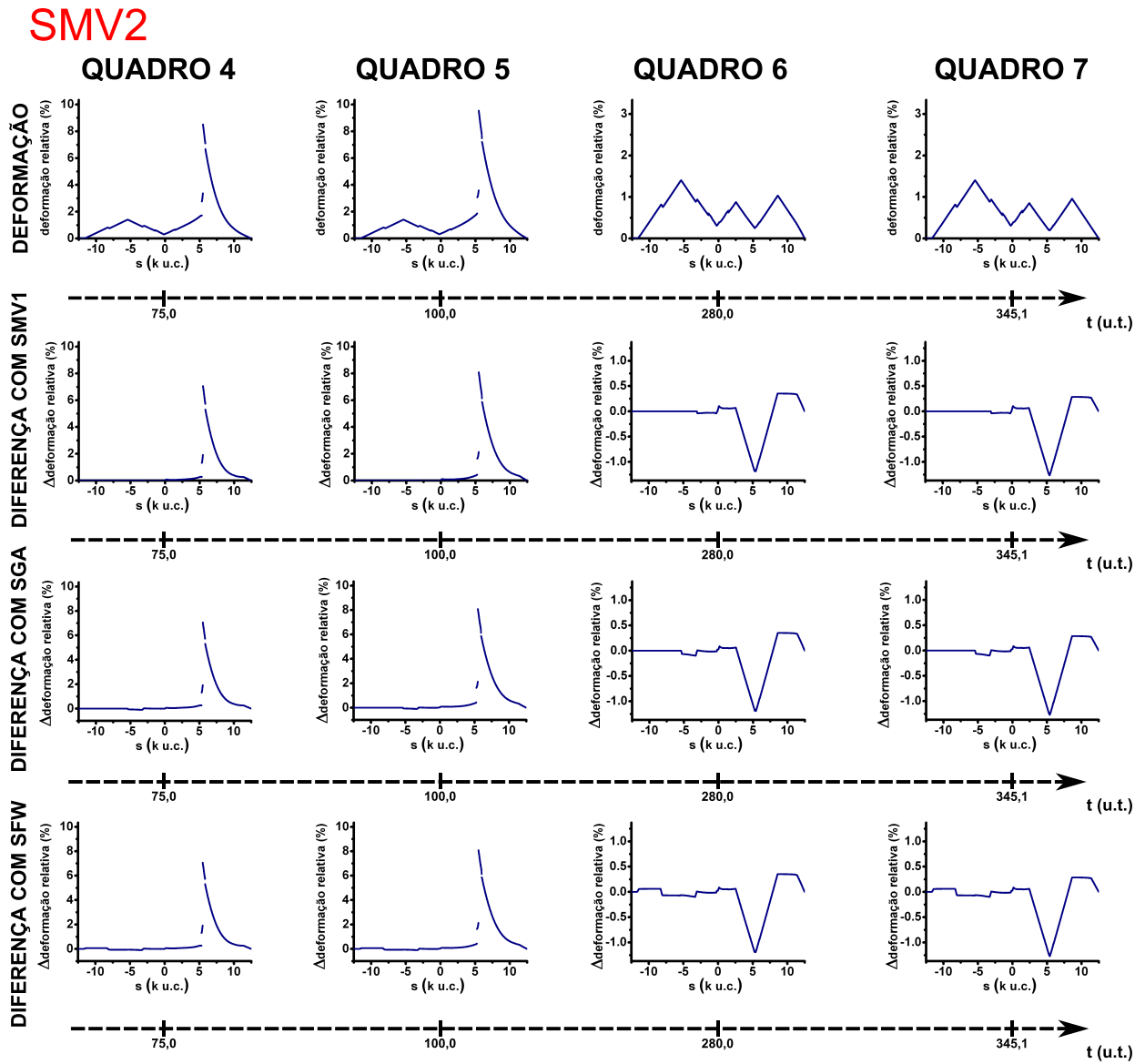


Figura 4.20: Evolução temporal de simulação numérica da equação elasto-dinâmica, (4.25): resultados análogos à SMV, da subseção 3.2.4, esta sendo a simulação 2. Aqui, quadros 4, 5, 6 e 7, para perfis de deformação relativa e de diferença de deformação relativa. Explicação sobre a diagramação da figura, no texto, sua página 115.

### 4.3.5 Simulação com perda de memória (SimPM)

Como uma última subseção contendo resultados de simulação numérica, vamos mostrar, de modo menos extenso, um conjunto de perfis de deformação apresentando uma peculiaridade: uma nanomanipulação faz com que seu perfil final de deformação elimine registro das deformações associadas aos estados estacionários doutras duas nanomanipulações anteriores.

Se simularam três nanomanipulações:

1. A primeira possuiu, como condição inicial, a mesma dada por (4.40), e conteve os seguintes parâmetros de entrada:

<code>alphax = 40000</code>	<code>C</code>	<code>= 10000</code>	<code>T</code>	<code>= 1000</code>
<code>alphay = 40000</code>	<code>P</code>	<code>= 5000</code>	<code>tp</code>	<code>= 10</code>
<code>epsx = 0.1</code>	<code>Q</code>	<code>= 0</code>	<code>velx</code>	<code>= 0.0</code>
<code>epsy = 0.1</code>	<code>S</code>	<code>= 0</code>	<code>vely</code>	<code>= 1.0</code>

2. A segunda possuiu, como sua condição inicial, justamente a configuração estacionária alcançada pela primeira acima. A si se passaram, então, os seguintes parâmetros de entrada:

<code>alphax = 40000</code>	<code>C</code>	<code>= 10000</code>	<code>T</code>	<code>= 1000</code>
<code>alphay = 40000</code>	<code>P</code>	<code>= 18000</code>	<code>tp</code>	<code>= 10</code>
<code>epsx = 0.1</code>	<code>Q</code>	<code>= 0</code>	<code>velx</code>	<code>= 0.0</code>
<code>epsy = 0.1</code>	<code>S</code>	<code>= 0</code>	<code>vely</code>	<code>= 1.0</code>

3. A terceira, por fim, teve, como condição inicial, a configuração estacionária alcançada pela segunda simulação, acima, e teve, como parâmetros para `read_inin.txt`, os mesmo passados à SimSFW:

<code>alphax = 40000</code>	<code>C</code>	<code>= 10000</code>	<code>T</code>	<code>= 1000</code>
<code>alphay = 40000</code>	<code>P</code>	<code>= 12500</code>	<code>tp</code>	<code>= 100</code>
<code>epsx = 0.1</code>	<code>Q</code>	<code>= 0</code>	<code>velx</code>	<code>= 0.0</code>
<code>epsy = 0.1</code>	<code>S</code>	<code>= 0</code>	<code>vely</code>	<code>= 10.0</code>

Os perfis de deformação para estas três simulações são vistos na figura 4.21, a), sendo o em rosa associado à primeira, o em verde, à segunda, e o em azul, à terceira. Notemos a segunda nanomanipulação introduzir efeitos não sentidos pela região afetada pela primeira. Entretanto, a terceira nanomanipulação é tal que o estado estacionário apresenta um perfil muito similar àquele revelado pelo estado estacionário associado à SimSFW, visto na figura 4.2, aparentemente apagando o efeito introduzido pelas duas primeiras.

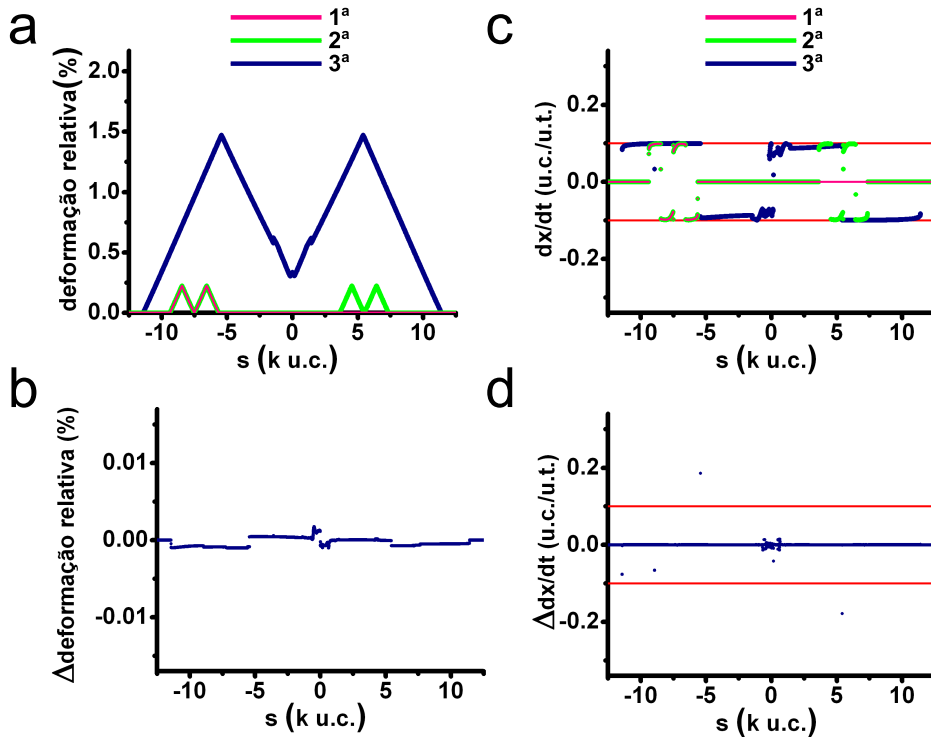


Figura 4.21: Simulações, em seqüência, revelando perda de memória. a) Perfis de deformações associados aos estados estacionários alcançados nas primeira (rosa), segunda (verde) e terceira (azul) nanomanipulações. b) Diferença entre perfil da terceira com aquele para o estado estacionário alcançado em SimSFW, visto na figura 4.2. c) O mesmo que em a), mas para perfis de velocidade em  $x$ . d) O mesmo que em c), mas para b), ao invés de a).

Isto é corroborado ao calcularmos a diferença entre estes dois perfis de deformação relativa, isto é, entre o relativo ao estado estacionário da terceira nanomanipulação e o da SimSFW, a qual é representada pelo gráfico b), da figura 4.21. Nota-se um valor de diferença duas ordens de grandeza menor que o valor alcançado pelos perfis, individualmente, e uma ordem de grandeza menor que os valores alcançados pela primeira e segunda nanomanipulação desta SimPM.

Mais, à esquerda, na própria figura 4.21, se vêem, em c), os perfis de velocidades, em  $x$ , associados a essas três nanomanipulações, seguindo o mesmo esquema de cores, e, em d), a diferença entre o perfil de velocidades para o estado estacionário associado à terceira nanomanipulação e para o estado estacionário associado à SimSFW: c) revela, tal como a), a terceira nanomanipulação ofuscar ambas as primeiras, e d), os perfis de velocidades

desta última e de SFW serem muito similares.

Vê-se, assim, o fato o qual batiza esta subseção: a terceira nanomanipulação induz uma perda de memória, implicando no desaparecimento dos efeitos introduzidos pelas duas primeiras nanomanipulações.

## 4.4 Resumo do capítulo 4

Este capítulo, o mais longo, em páginas, desta dissertação, por certo deve receber um resumo.

A elastodinâmica a qual estabelece a fenomenologia para os resultados do capítulo 3 é a (4.25):

$$\begin{aligned}
(\gamma_x \dot{x}_1, \gamma_y \dot{y}_1) &= k(u_{2,1}^p (x_2 - x_1) \times \Theta[\Xi_x(x_1, y_1, \dot{x}_1, t)], \\
&\quad u_{2,1}^p (y_2 - y_1) \times \Theta[\Xi_y(x_1, y_1, \dot{y}_1, t)] ) \\
(\gamma_x \dot{x}_i, \gamma_y \dot{y}_i) &= k(u_{i+1,i}^p x_{i+1} + u_{i-1,i}^p x_{i-1} - (u_{i+1,i}^p + u_{i-1,i}^p) x_i \times \Theta[\Xi_x(x_i, y_i, \dot{x}_i, t)], \\
&\quad u_{i+1,i}^p y_{i+1} + u_{i-1,i}^p y_{i-1} - (u_{i+1,i}^p + u_{i-1,i}^p) y_i \times \Theta[\Xi_y(x_i, y_i, \dot{y}_i, t)] ) \\
&\quad i = 2, \dots, N - 1 \\
(\gamma_x \dot{x}_N, \gamma_y \dot{y}_N) &= -k(u_{N-1,N}^p (x_N - x_{N-1}) \times \Theta[\Xi_x(x_N, y_N, \dot{x}_N, t)], \\
&\quad u_{N-1,N}^p (y_N - y_{N-1}) \times \Theta[\Xi_y(x_N, y_N, \dot{y}_N, t)] )
\end{aligned} \tag{4.25}$$

Sua versão contínua, em uma dimensão é, por outro lado, foi a (4.20),

$$\frac{1}{\nu} \frac{\partial u}{\partial t}(z, t) = YA \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}(z, t) \Theta \left[ \left| YA \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}(z, t) \right| - F(z, t) \right] \tag{4.20}$$

Se realizaram diversas simulações desta última equação. Dentre os resultados encontrados, se obteve

- (SimSFW, na subseção 4.3.1) um resultado com um perfil de deformação relativa estacionário com a forma dum W invertido, fato o qual, através da equação 1.128, estabelece uma relação com o descrito para a SFW, na subseção 3.2.1;
- (SimSPT, na subseção 4.3.2) um resultado com um perfil de deformação relativa similar ao da SimSFW, mas o qual apresenta um ponto o qual



permanece fixo por toda a simulação e não permite que a perturbação induzida passe por si, fato o qual, portanto, estabelece uma relação com o ponto de travamento definido na subseção 3.2.2 e, pois, relaciona estes resultados com os mostrados para a SPT, na subseção 3.2.2;

- (SimSGA, na subseção 4.3.3) um resultado com um perfil de diferença de deformação relativa, após duas nanomanipulações, o qual apresenta dois platôs analíticos, indicando uma translação uniforme dos perfis de deformação relativa, fato o qual indica uma avalanche e estabelece uma relação com o descrito para a SGA, na subseção 3.2.3;
- (SimSMV, na subseção 4.3.4) um conjunto de resultados com perfis de deformação relativa e diferença de deformação relação relativa complexos, após diversas nanomanipulações, deste modo remetendo, formalmente, aos resultados para a SMV, na subseção 3.2.4;
- (SimPM, na subseção 4.3.5) um resultado em que os efeitos deformativos duma nanomanipulação desaparecem, quando da efetuação doutra de maior magnitude;

Algumas características gerais as quais se perceberam para estes resultados, enumeradas no texto:

5. (na página 122) a nanomanipulação descola parte da serpentina do degrau simulado, a qual resta quando do alcance do estado estacionário;
7. (na página 122) para nanomanipulações fortes, os perfis de velocidade-antes-de-corte apresentam um caráter de distribuição, nos arredores das regiões descoladas;
8. (na página 122) em regiões longes daquelas descoladas, ou para nanomanipulações gentis, os perfis de velocidade-antes-de-corte atingem o estado estacionário com um perfil o qual apresentam platôs analíticos, com sinais alternantes e valores próximos do critério de parada;
15. (na página 144) nanomanipulações sucessivas de mesma magnitude geram perfis de deformação relativa e de diferença de deformação relativa complexos, com as nanomanipulações posteriores mostrando uma memória residual das nanomanipulações pregressas.

Desta forma, se parte para o último capítulo descritivo desta dissertação, antes de se a concluir.

*Post-scriptum*: toda a discussão da seção 4.3 é o sumo exemplo do dito ao final da Introdução: foi uma escolha mantê-la, mesmo que, conforme discutido na forma de *Post-scriptum*, em meio ao texto, a equação (4.25) esteja incorreta. No entanto, não com o intuito de alterar esta decisão, é pertinente colocar alguns fatos que se descobriram após a devida correção da equação (4.25), a qual se transformou na equação (4.32).

A correção do código, de maneiras a corrigir a escolha incorreta da equação dinâmica, alterou, em essência, o pedaço associado à condição de parada, descrito na página 191 do apêndice D. Foram re-simuladas todas as situações descritas por este capítulo, e a mais marcante diferença foi o desaparecimento de descontinuidades nos perfis de posição e de deformação relativa. Estes se tornaram mais suaves: o primeiro, sem descontinuidades, na sua derivada, nos pontos em que o sistema descola do degrau simulado; o segundo, sem ser descontínuo nos mesmos pontos, tal como visto ao longo deste capítulo e, em destaque, na figura 4.4, na primeira imagem de sua segunda linha.

Para exemplificar estes pontos, a figura 4.22 mostra duas simulações, análogas às SimSFW e SimSGA descritas nas subseções 4.3.1 e 4.3.3, mas feitas a partir do código alterado, as quais tiveram as seguintes características:

1. A primeira, também batizada SFW, teve como condição inicial (4.40). Seus parâmetros foram

N	=	35000	M	=	25000	lzero	=	1.0
alphax	=	10000	C	=	10000	T	=	10000
alphay	=	10000	P	=	20070	tp	=	100
epsx	=	0.0597	Q	=	0	velx	=	0.0
epsy	=	0.0597	S	=	0	vely	=	10.0

2. A segunda, também batizada SGA, foi feita em duas etapas. A primeira, com condição inicial (4.40), teve como parâmetros

N	=	30000	M	=	25000	lzero	=	1.0
alphax	=	10000	C	=	10000	T	=	10000
alphay	=	10000	P	=	1	tp	=	100
epsx	=	0.0220	Q	=	0	velx	=	0.0
epsy	=	0.0220	S	=	0	vely	=	10.0

e, em seguida a segunda, cuja condição inicial foi a configuração estacionária alcançada pela primeira, e teve como parâmetros

N	=	30000	M	=	25000	lzero	=	1.0
alphax	=	10000	C	=	10000	T	=	10000
alphay	=	10000	P	=	7005	tp	=	10
epsx	=	0.0220	Q	=	0	velx	=	0.0
epsy	=	0.0220	S	=	0	vely	=	1.0

Nesta figura 4.22, as duas últimas imagens da segunda coluna mostram, respectivamente, a justaposição dos perfis de deformação relativa dos estados estacionários alcançados nas duas etapas da nova simulação da SGA, e a diferença entre esses dois perfis. Se vê, nesta última, reflexo dessa suavização: ao compararmos-la ao último quadro do filme de “Diferença com SFW”, da figura 4.12, notamos uma transição contínua entre os dois platôs analíticos.

Por fim, a figura 4.23 mostra detalhes da nova simulação da SFW. É possível perceber as nuances ditas aqui, além doutras, as quais serão melhor discutidas no artigo a ser

publicado<sup>46</sup>. Vale, porém, mencionar as imagens da última linha: em resgate à discussão feita em torno da equação (4.38), se graficou, de fato, a derivada do perfil de deformação relativa, isto é, o conjunto de pontos  $\{(s, D_i)\}_{i=2}^{N-1}$ , com  $D_i, i = 2, \dots, N - 1$  dados por

$$D_i := \frac{S_i - S_{i-1}}{l_o} := \left. \frac{dS}{ds} \right|_i \quad i = 2, \dots, N - 1 \quad (4.41)$$

O resultado confirma, explicitamente, a quase constância dessa quantidade ao longo do sistema, quando do alcance da condição de atrito estático.

---

<sup>46</sup>Ou cuja dedução fica aos encargos do leitor.

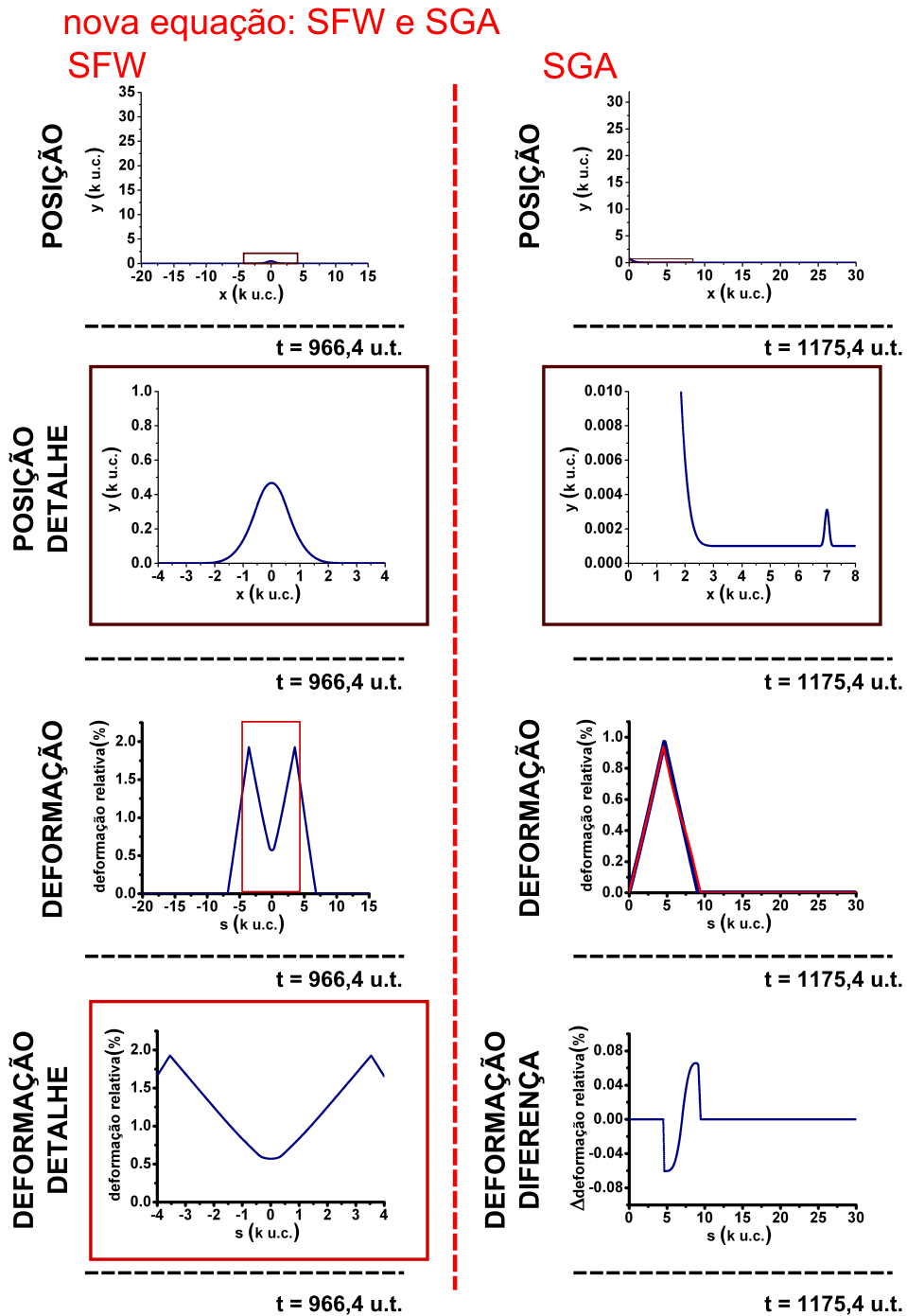


Figura 4.22: Resultados de simulações análogas a SimSFW e SimSGA, mas com código cuja condição de parada foi alterada tal como descrito na página 191, indicando uso da equação elastodinâmica na forma correta, (4.32). Detalhes são ampliações dos retângulos, de mesma cor, contidos em gráficos anteriores. Tempo indica quando foi alcançada a condição de atrito estático, para o sistema, em unidades *u.t.* Para SGA, é a soma dos tempos das duas simulações que a compõem.

nova equação: detalhe da SFW

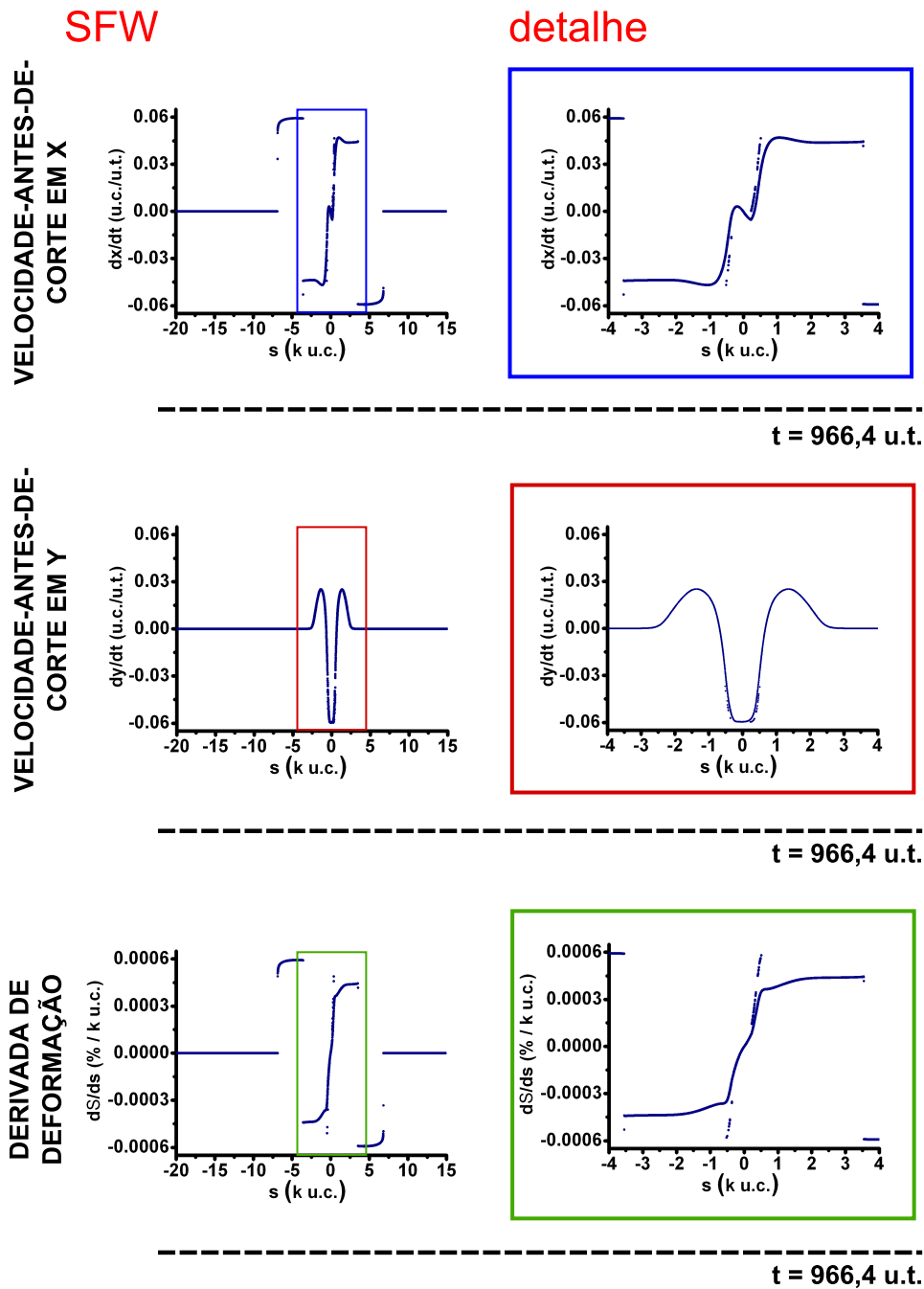


Figura 4.23: Detalhe de simulação análoga à SimSFW, feita com código cuja condição de parada foi alterada tal como descrito na página 191, indicando uso da equação elastodinâmica na forma correta, (4.32). Detalhes são ampliações dos retângulos, de mesma cor, contidos em gráficos anteriores. Tempo indica quando foi alcançada a condição de atrito estático, para o sistema, em unidades  $u.t.$

## Capítulo 5

# Análise dos dados experimentais: inferindo a elastostática a partir da modelagem elastodinâmica

Chegamos, pois, ao último capítulo explicativo desta dissertação. Ele tem função de relacionar os dados experimentais, discutidos no capítulo 3, com a teoria desenvolvida no capítulo progressivo, 4, de maneiras a, assim, através duma breve análise, atribuir uma fenomenologia ao que se vê nas figuras 3.6, 3.8 e 3.10.

Isto posto, a primeira seção, através de seu nome sugestivo, classifica dois destes conjuntos de dados, a saber, 3.6 e 3.8, como situações para as quais a serpentina de carbono, após uma nanomanipulação, apagou efeitos elásticos progressos, atribuídos a seu crescimento sobre o substrato de quartzo cristalino vicinal. Já na segunda seção, como também o nome sugere, se classifica os dados pertencentes ao gráfico 3.10 como uma situação para a qual se observou um efeito de memória.

Para a análise feita, se utilizou o programa, escrito em Fortran 90, o qual teve como função deixar dois perfis quaisquer de frequência Raman com a mesma abscissa, de maneiras a se poder subtraí-los. Não se o colocará, entretanto, nesta dissertação<sup>1</sup>.

### 5.1 Perda de memória, SFW e SPT

Se utilizarmos a equação (1.128), da página 55, e aplicarmos-la aos perfis de deformação relativa exibidos pelos estados estacionários alcançados pela

---

<sup>1</sup>Ao leitor que o desejar, por favor, contacte com o autor desta dissertação.

SimSFW e SimSPT, visto nas figuras 4.3 e 4.7, nas páginas 119 e 128, respectivamente, temos o que seria a resposta Raman de tais sistemas após as perturbações induzidas pelas nanomanipulações. Isto é mostrado na figura 5.1.

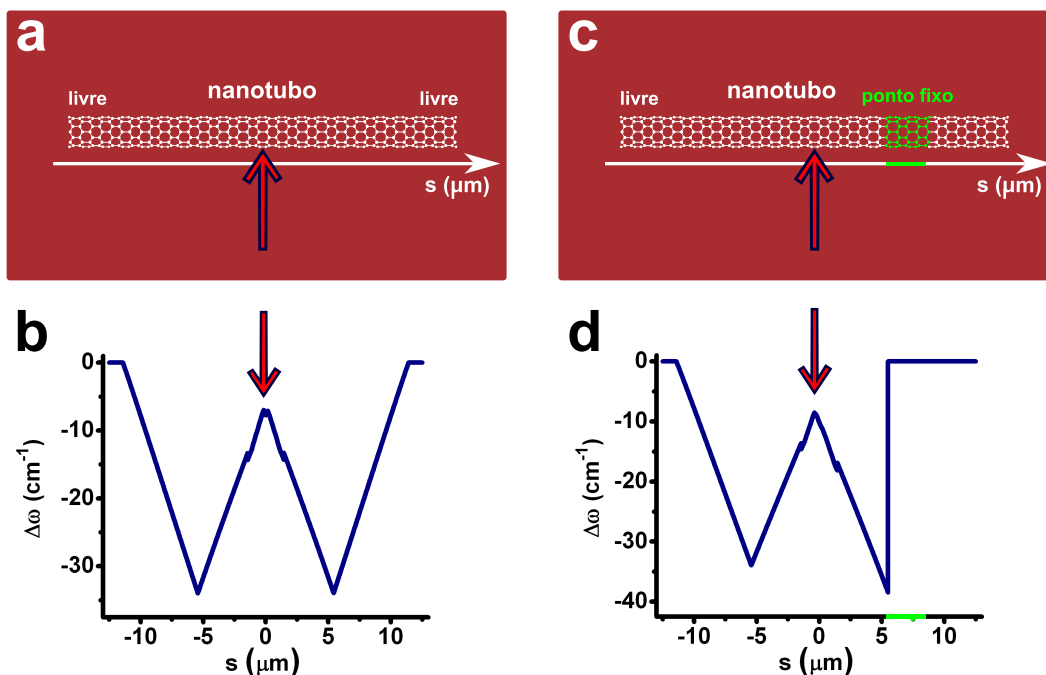


Figura 5.1: Uso da equação (1.128) para estados estacionários de SimSFW e SimSPT. a) Ilustração da situação associada à nanomanipulação em SimSFW. b) (1.128) aplicada ao estado estacionário de SimSFW. c) e d) são o mesmo, só que para SimSPT.

Mas, agora, se observamos os perfis, em vermelho, dos gráficos das figuras 3.6 e 3.8, nas páginas 86 e 89, respectivamente, vemos suas formas se assemelharem muito àqueles vistos nos gráficos b) e d), na figura 5.1<sup>2</sup>. Desta forma, atribuímos como causa para o observado a esses perfis experimentais uma dinâmica tal como aquela a qual gera os perfis numéricos. Isto é,

*As serpentinas de carbono nanomanipuladas sobre quartzo cristalino vicinal obedecem a uma elastodinâmica tal como a regida pela equação (4.20).*

<sup>2</sup>Neste caso, o em 3.8 tem só o que seria a metade daquele induzido pela nanomanipulação.

Porém notemos: os perfis numericamente gerados mostrados na figura 5.1 provém dum estado inicial completamente relaxado, e, como se sabe [41], o crescimento das serpentinas de carbono induz uma quantidade mensurável de deformação. Como se pode, então, se fazer a afirmação acima?

Para tanto, invocamos o resultado mostrado na subseção 4.3.5: se supusermos as nanomanipulações feitas na SFW e na SPT fortes o suficiente para terem eliminado efeitos residuais de suas formações, então se pode fazer tal afirmação. Dada a semelhança dos perfis apresentados, esta é uma hipótese válida, e se a considerará, pois.

Deste modo, aos perfis em vermelho mencionados acima se fez o seguinte tratamento: para pontos os quais se mostravam estarem contidos em meio às regiões atingidas pelas perturbações induzidas pelas nanomanipulações, se subtraíram os valores de frequência dum valor único, associado à frequência do modo Raman quando da ausência de deformação<sup>3</sup>. Já para os pontos os quais não foram atingidos pela perturbação, se subtraíram os valores de frequência daqueles do perfil anterior, para tanto se utilizando o program em Fortran 90 mencionado na introdução deste capítulo. O resultado é a figura 5.2.

Deste modo, portanto, explicamos a fenomenologia associada aos dados experimentais associados à SFW e à SPT, cumprindo com o dito na Introdução.

## 5.2 Memória e SGA

Deste modo, partindo do fato das serpentinas de carbono satisfazerem a dinâmica regida por uma equação tal como (4.20), devemos, pois, analisar os resultados experimentais de serpentinas tais como a SGA<sup>4</sup>. A diferença a qual surge, para este caso, porém, reside no fato de sucessivas nanomanipulações aparentemente não serem fortes o suficiente para eliminar a memória doutras deformações induzidas, e, pois, se apresentarem perfis aparentemente complexos de se interpretar.

Como uma forma de analisar os dados contidos no gráfico da figura 3.10, na página 92, se procedeu de forma diferente com o feito para SFW e SPT: por perfis sucessivos exibirem uma aparente dependência dos perfis anteriores, se subtraíram perfis sucessivos uns dos outros, com o mesmo programa mencionado na introdução. O resultado é o que está na figura 5.4, na sua primeira linha.

---

<sup>3</sup>Para SFW, este valor foi aquele do ponto em 13,82 micrômetros, isto é, de 1610,23  $cm^{-1}$ . Para SPT, foi aquele do ponto em 3,25, isto é, de 1572,54.

<sup>4</sup>E também tais como a SMV, mas isto se comentará na conclusão.



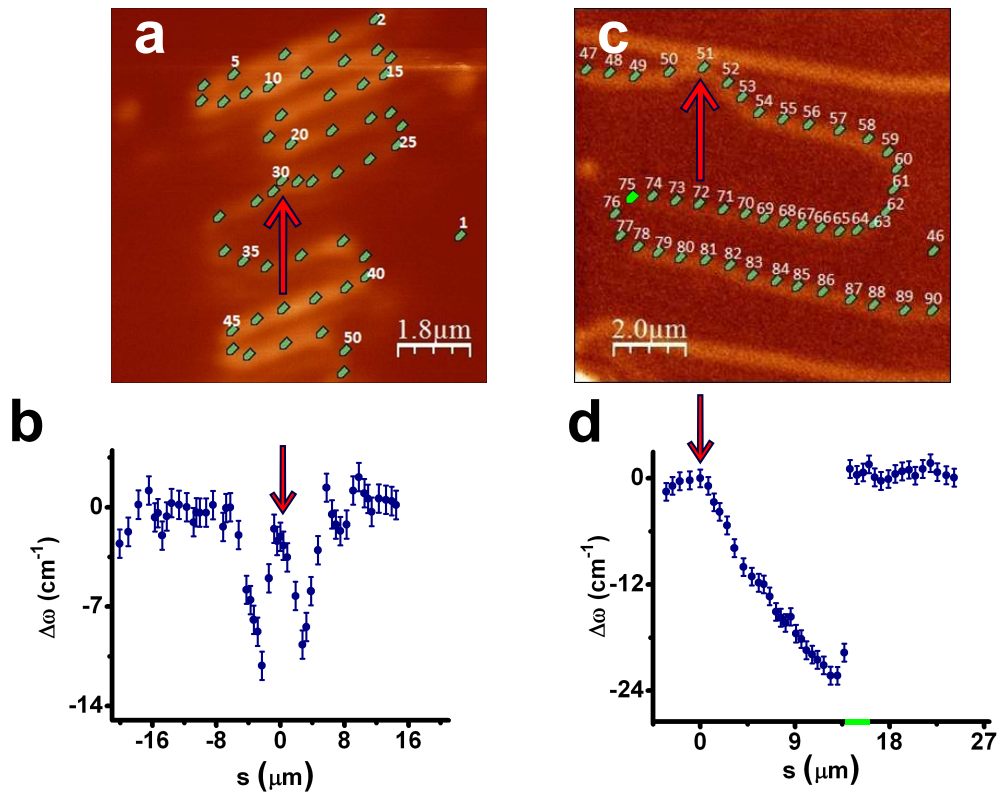


Figura 5.2: Tratamento dos perfis, após uma nanomanipulação, para SFW e SPT. a) Imagem confocal da SFW, após uma nanomanipulação. b) Tratamento do perfil em vermelho, do gráfico da figura 3.6, na página 86. c) e d) são o mesmo, só que para SPT. Setas indicam o local da primeira nanomanipulação. Ponto e região em verde claro indicam local de travamento.

O primeiro gráfico desta figura corresponde à subtração do perfil em amarelo, na figura 3.10, pelo perfil em vermelho. Se enxerga um claro platô cujo sinal é negativo, indicando as mencionadas avalanches, seguido doutro, aparentemente em  $0\text{ cm}^{-1}$ , indicando não só uma descontinuidade, como o cessar da propagação a partir do início deste segundo platô, com um possível ponto de travamento.

A imagem confocal mostrada na figura 5.3 mostra os pontos os quais foram utilizados para se realizar esta análise. Dele, extraímos que o segundo platô do segundo gráfico se inicia no ponto com marcação de número 60, o qual, se relembra a discussão feita no capítulo 3, esta situado logo antes duma curva e do local no qual se deu a segunda nanomanipulação. O fato deste platô estar ao redor de  $0\text{ cm}^{-1}$  indica, portanto, este ponto ser um a partir do qual não só a propagação cessa, como também um no qual a

interação de adesão entre nanotubo de carbono e substrato é descontínua.

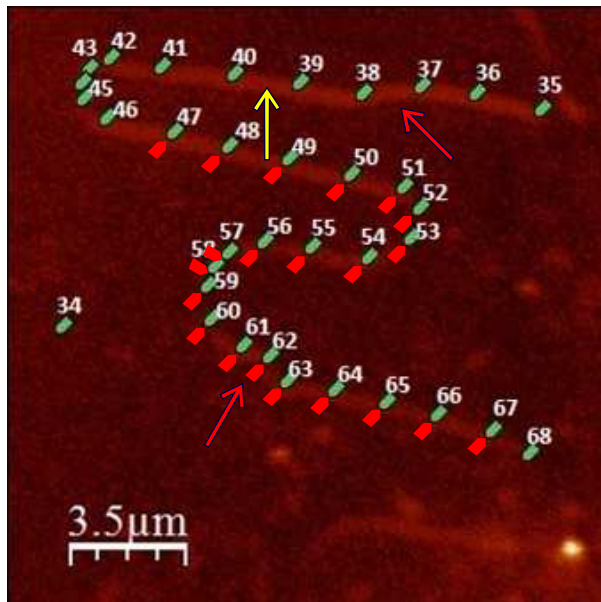


Figura 5.3: Imagem confocal da região analisada para SGA. Pontos vermelho são aqueles usados para a diferença entre o perfil associado à segunda nanomanipulação e os dois anteriores. Setas em vermelho indicam locais das duas primeiras nanomanipulações. Setas verde e amarelo, da terceira.

Por fim, a última linha da figura 5.4 serve para se estabelecer uma analogia entre os experimentos e os resultados das simulações da equação (4.20). Se fez procedimento análogo ao para a figura 5.1, se utilizando a equação (1.128) para se obter os análogos, em frequência de espalhamento Raman, para os perfis de deformação observados para as simulações SimSGA e SimSMV1. Se realizaram diferenças entre perfis associados a estados estacionários alcançados por sucessivas nanomanipulações. O que se tentou mostrar foi como, teoricamente, se prevê que sucessivas nanomanipulações geram perfis aparentemente complexos de frequências, os quais claramente herdam elementos das perturbações anteriores.

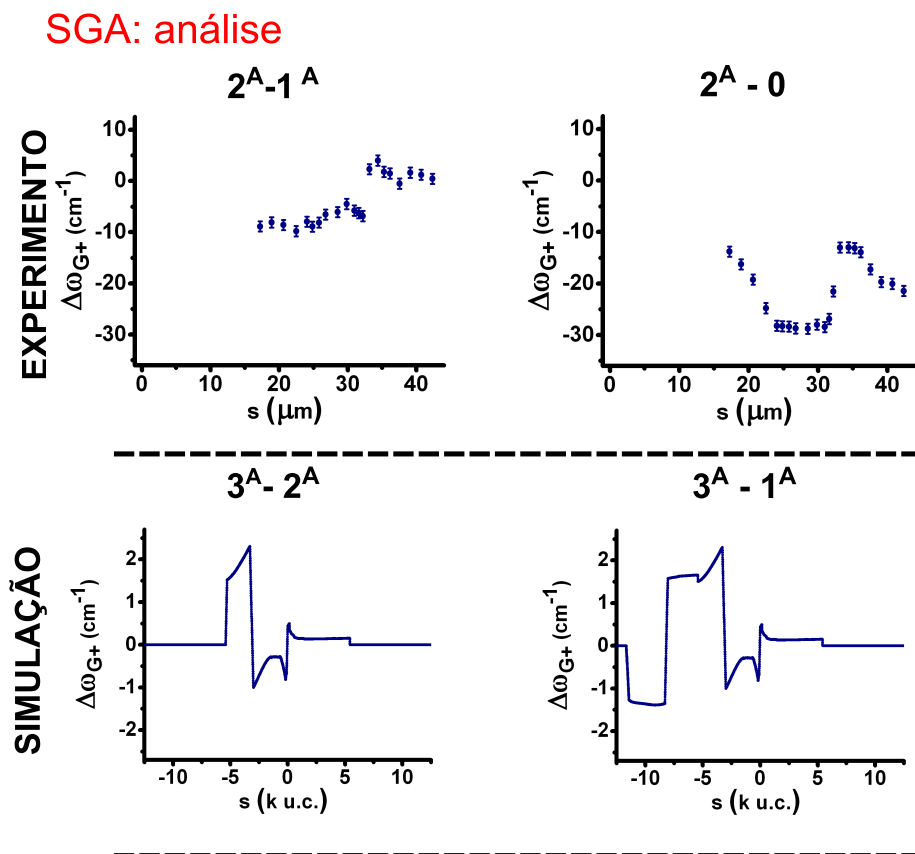


Figura 5.4: Tratamento dos perfis, para SGA. A primeira linha indica a subtração de sucessivos perfis experimentais de espalhamento Raman. Os números acima dos gráficos indicam quais foram as nanomanipulações cujos estados estacionários tiveram seus perfis subtraídos, com 0 indicando o estado estacionário inicial. A segunda indica a subtração de sucessivos perfis de espalhamento Raman, mas, desta vez, para os resultados das simulações SimSGA e SimSMV1, os quais representam nanomanipulações sucessivas, utilizando-se, para tanto, a equação (1.128). Neste caso, 0 representa o perfil associado a um estado completamente relaxado.

*Post-scriptum:* a este capítulo é relevante adicionar a seguinte nota. Apesar de estar mostrado<sup>5</sup> no artigo o qual será publicado, vale mostrar que, por fim, fomos capazes de ajustar os dados experimentais com o modelo, através duma escolha experimentalmente motivada dos parâmetros computacionais, tal como dito na página 115. Como um exemplo, tem-se a figura abaixo, 5.5, com os dados experimentais em vermelho, e os computacionais, feitos com o código já corrigido pela equação (4.32), em azul. A justifica para este gráfico está nas Informações Suplementares do artigo a ser publicado.

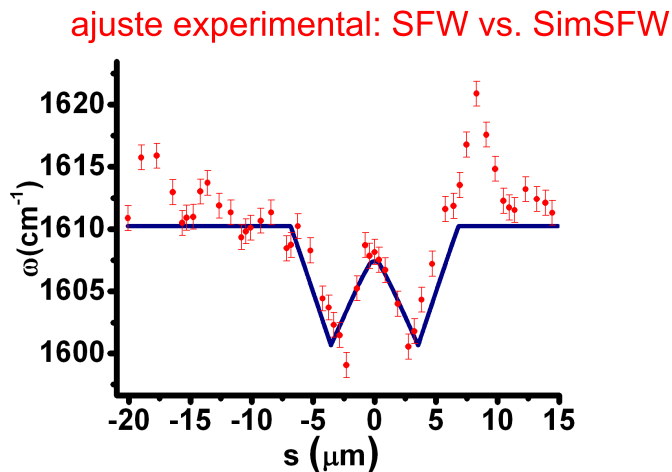


Figura 5.5: Ajuste dos dados experimentais da SFW a partir de modelo, usando equação (4.32). Justificativa para tal ajuste está feita no artigo a ser publicado. 0 indica ponto físico de nanomanipulação.

---

<sup>5</sup>E melhorado.

# Capítulo 6

## Conclusões

### 6.1 Apanhado do feito

Chegamos, pois, às conclusões. O intuito deste trabalho foi tentar mostrar como resultados experimentais associados a nanotubos de carbono nanomanipulados sobre quartzo cristalino vicinal se assemelham aos resultados teóricos fornecidos por uma elastodinâmica formulada em termos clássicos, à qual se adicionam as interações adesivas entre ambos os sistemas de modo *ad hoc*, estabelecendo, deste modo, uma fenomenologia aos experimentos realizados pelo LNS e colaboradores.

Acredita-se que tal tarefa foi concluída, e tentou-se, portanto, fazer um paralelo entre os resultados experimentais e os teóricos, tanto para os casos mais evidentes, como SFW e SPT, como para casos com um grau maior de complexidade, como SGA e SMV, tentando se mostrar como uma análise da aparente elastostática permite se inferir sobre detalhes na adesão entre os nanotubos de carbono e os substratos.

Situações para as quais se mostrou um paralelo entre experimento e teoria envolveram que

1. uma adesão uniforme entre os nanotubos de carbono os substratos implica em estados estacionários com um gradiente de deformação com derivada constante.
2. descontinuidades na adesão, em transições nas quais se passa duma região com adesão finita para uma infinita, implicam em descontinuidades nos perfis de deformação, estando associadas, experimentalmente, a pontos de travamento situados logo antes da passagem dum degrau do substrato de quartzo para o seguinte, e, teoricamente, a condições de contorno para um ponto fixo.

Por outro lado, se tentou estabelecer que

3. sucessivas nanomanipulações de mesma magnitude geram perfis de deformação os quais acumulam características de perfis progressos, num efeito ao qual se batizou de memória.

e se viu, teoricamente, que

4. há pequenas regiões com falta de analiticidade para as velocidades-antes-de-corte, próximas aos locais de nanomanipulação, onde o sistema descolou dos degraus e, pois, encarou uma descontinuidade na adesão. Isto se refletiu em descontinuidades para os perfis de deformação.

De posse disso, vamos, desta forma, às propostas para futuras investigações:

## 6.2 Perspectivas: propostas teóricas e experimentais

### 6.2.1 SMV *versus* SimSMV

Não se fez uma análise dos perfis associados à SMV por uma razão: por falta de mais experimentos, quaisquer afirmações pareceriam especulações. Entretanto, se coloca, como uma última figura, um conjunto de gráficos gerados tal como se fez na seção 5.2, isto é, contendo as subtrações dos diversos perfis de espalhamento Raman entre si, complementando a discussão feita no apêndice B. Estas são visto na figura 6.1.

Talvez tal possa dar indícios de como sucessivos perfis apresentam ou descartam memória, a partir donde se possam iniciar investigações sobre como detalhes locais na adesão entre nanotubos de carbono se refletem nos perfis de espalhamento Raman. Caso lograssem êxito, então a discussão feita na Introdução, sobre engenharia de deformação de nanotubos de carbono sobre substratos, talvez pudesse ser levada a cabo.

### 6.2.2 Retificação e nanotubos imersos

Por fim, se faz um brevíssima nota sobre dois futuros experimentos, os quais não possuem um caráter especulativo e se poderão realizar pelo LNS e colaboradores num futuro breve.

Em primeiro lugar, a fenomenologia sugere, então, que os nanotubos de carbono, após as nanomanipulações, apresentam gradientes de deformação. Ora, a discussão feita pelo trabalho [47], sob um ponto de vista experimental,

e pelos trabalhos [48], [49] e [50], sob um ponto de vista teórico, sugerem ser possível se observar a passagem de calor somente numa direção em sistemas unidimensionais graduados, o que é a chamada retificação. Portanto, sugere-se tentar fazê-lo para as serpentinas em questão.

Em segundo lugar, dado o caráter geral da equação proposta, pode-se pensar em estender a fenomenologia para incluir o caso em que nanotubos de carbono estão imersos em meios tridimensionais. Um proposta, já iniciada pelo LNS, seria utilizar nanotubos imersos em meios poliméricos, se aplicar tensões aos meios e se medir o espectro Raman, através da técnica confocal utilizada pelo laboratório, de nanotubos individuais, tais como [46] faz. Uma ressalva que se faz é se utilizar o mesmos calibradores de deformação por resistência de circuito [75] para se atingir uma precisão significativa. Outros materiais os quais poderiam se utilizar seriam silício evaporado, ou, quem sabe até, cimento [51].

*Post-scriptum:* a alteração da equação elastodinâmica original, (4.25), para outra, independente do sistema de coordenadas, (4.32), alterou pouco o concluído neste trabalho. Os pontos 1 a 3 acima descritos permanecem válidos, tendo sido mostrados perfis de deformação relativa cuja derivada com relação à posição de equilíbrio do sistema é constante, quando de adesão constante; a descontinuidade nos perfis de deformação relativa devido ao ponto de travamento; efeitos de avalanche, e efeitos de memória e perda da mesma. As figuras 4.22 e 4.23 são amostras destes fatos.

A alteração de visão confere, em essência, com o ponto de número 4. Em primeiro lugar, a nova forma da equação fez tanto o perfil espacial passar a ter derivada contínua, quanto o de deformação relativa passar a ser contínuo nas partes em que o sistema descola do degrau simulado, o qual é uma região com descontinuidade de adesão. Isto antes não ocorria, com o perfil espacial possuindo quinas no ponto em que descolava do degrau, e o perfil de deformação apresentando literais descontinuidades nesta mesma região, este último ponto podendo ser bem visto na figura 4.4, nas suas primeira e terceira imagens da sua primeira linha.

Em segundo lugar, a nova forma da equação deixou tanto as descontinuidades nos perfis de velocidade-antes-de-corte, quanto as descontinuidades nos perfis de derivada de deformação relativa<sup>1</sup>, mais suaves. Como pode ser comparado entre o primeiro detalhe da velocidade-antes-de-corte, em  $x$ , da figura 4.4<sup>2</sup>, com o detalhe equivalente da figura 4.23<sup>3</sup>, o ponto de nanomanipulação, situado sempre em  $0 u.c.$ , deixa de ser um local de descontinuidade, para se tornar um ponto inflexão numa curva que, apesar de ter um certo caráter de distribuição, possui um “traçado” contínuo. Algo semelhante ocorre com o perfil de derivada da deformação relativa, o qual é a segunda imagem da terceira linha da figura 4.23.

No entanto, descontinuidades continuam ocorrendo, para os perfis de velocidade-antes-de-corte e de derivada da deformação relativa, em pontos próximos àqueles em que o sistema inicia seu descolamento do degrau simulado. No caso da figura 4.4, isto se vê, na

---

<sup>1</sup>Puxamos, aqui, a discussão em redor à equação (4.38).

<sup>2</sup>Isto é, a primeira imagem da segunda linha dessa figura.

<sup>3</sup>Isto é, a segunda imagem da primeira linha dessa figura.

primeira imagem da sua segunda linha, a qual corresponde ao perfil da velocidade-antes-de-corte, em  $x$ , nos pontos em  $\pm 1,447 \text{ k u.c.}$ <sup>4</sup>, os quais coincidem com onde o sistema descola do degrau<sup>5</sup>. No análogo da figura 4.23, isto se dá na segunda imagem da sua primeira linha, nos pontos em  $\pm 3,545 \text{ k u.c.}$ , os quais não coincidem com onde o sistema descola do degrau, o que se passa em  $\pm 3.860 \text{ k u.c.}$  Para o perfil de derivada da deformação relativa, na segunda imagem da terceira linha da figura 4.23, as descontinuidades ocorrem nos mesmos pontos do perfil de velocidade-antes-de-corte, em  $x$ ,  $\pm 3,545 \text{ k u.c.}$ .

Toda esta discussão, portanto, nos permite alterar o ponto 4 para

- 4'. há pequenas regiões com falta de analiticidade para as velocidades-antes-de-corte e para a derivada da deformação relativa, próximas a locais os quais apresentam descontinuidade na adesão. Estes são, a saber, tanto os locais de nanomanipulação, quanto próximo aos locais onde o sistema descolou dos degraus. Nos primeiros, os perfis apresentam comportamento similar ao de distribuições, sendo quase contínuos; nos segundos, apresentam uma única descontinuidade. Isto, no entanto, não se refletiu em descontinuidades para os perfis espacial e de deformação relativa, os quais são, sempre, contínuos.

---

<sup>4</sup>São pequenas oscilações no perfil, nas suas bordas esquerda e direita.

<sup>5</sup>Tal coincidência só se confirma com análise do perfil espacial.



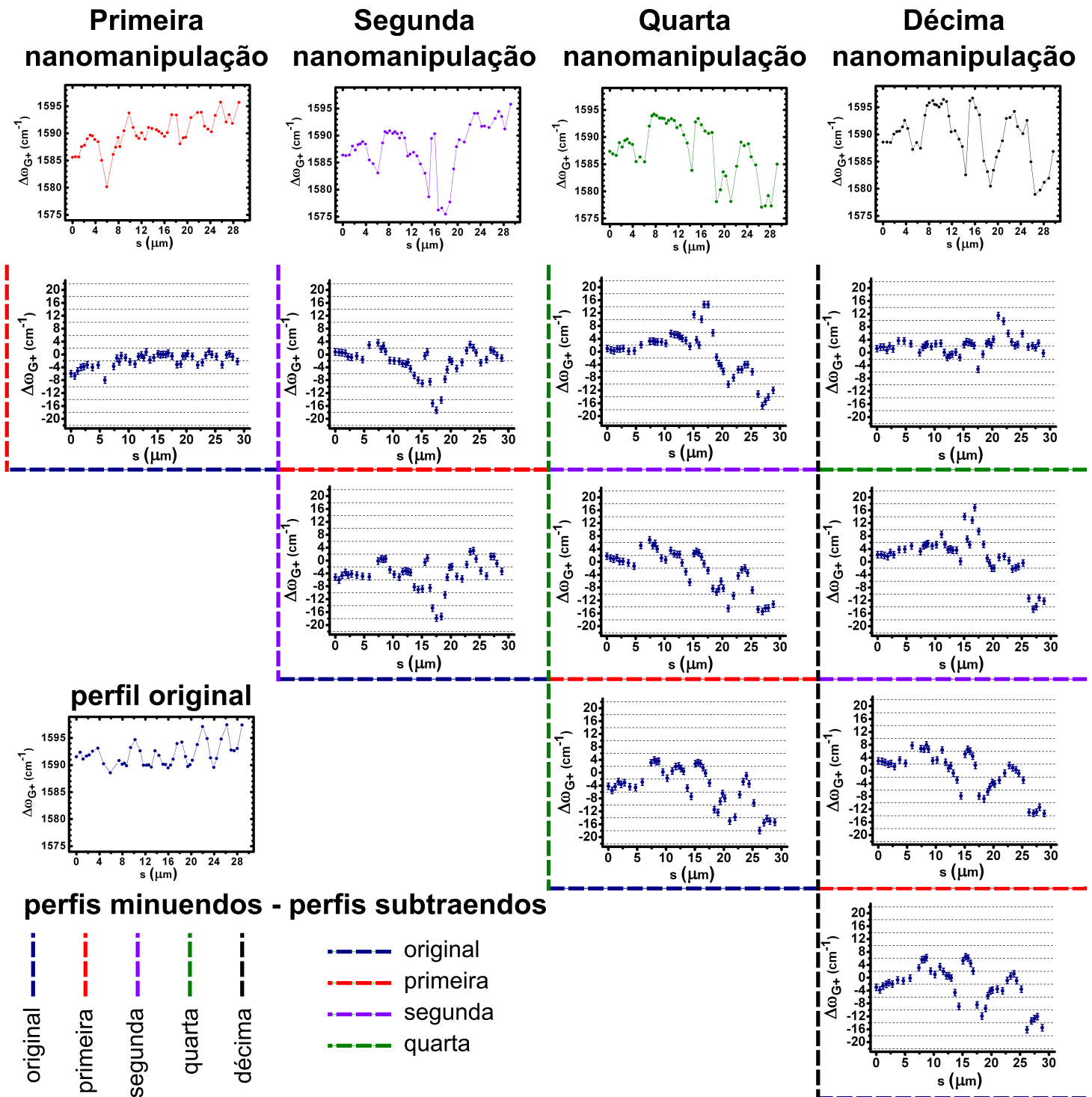


Figura 6.1: Diferenças entre os perfis experimentais de espalhamento Raman associados à SMV.

# Apêndice A

## Equação secular para cristal com muitos átomos por célula unitária

Suponhamos átomos, num cristal, com massas distintas entre si, com o átomo posicionado em  $\mathbf{a}^s$  sendo o de massa  $M_s$ . Notemos, agora, que as posições atômicas, no cristal em dinâmica, serão dadas por  $\mathbf{r}_\lambda^s = \mathbf{a}_\lambda^s + \mathbf{u}_\lambda^s$ , com  $\mathbf{a}_\lambda^s$  dado pela (1.102). Deste modo, energia cinética e potencial serão dadas por

$$T(\dot{\mathbf{u}}_\lambda^s) = \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} \sum_{s=1}^{N_s} \frac{M_s}{2} \dot{\mathbf{u}}_\lambda^s \cdot \dot{\mathbf{u}}_\lambda^s$$

$$V(\mathbf{u}_\lambda^s) = V_o + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda' \in \mathcal{L}} \sum_{s, s'=1}^{N_s} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s') u_\lambda^{s,\alpha} u_{\lambda'}^{s',\beta} + \dots \quad (\text{A.1})$$

em que, assim como em (1.44),

$$V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s') \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial u_\lambda^{s,\alpha} \partial u_{\lambda'}^{s',\beta}}(\mathbf{0}) \quad (\text{A.2})$$

com  $\mathbf{0}$  a posição de equilíbrio. Notemos que  $V_{\beta\alpha}(\lambda' - \lambda; s', s) = V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s') \neq V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s', s)$ . Assim, a segunda lei de Newton fornecerá

$$M_s \ddot{u}_\lambda^{s,\alpha} = - \sum_{\lambda' \in \mathcal{L}} \sum_{s'=1}^{N_s} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s') u_{\lambda'}^{s',\beta} \quad (\text{A.3})$$

Portanto, se introduzirmos os modos normais

$$u_\lambda^{s,\alpha} \equiv \frac{1}{\sqrt{M_s N}} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} p_\kappa^{s,\alpha} Q_\kappa e^{i\mathbf{k}_\kappa \cdot \mathbf{a}_\lambda^s} \quad (\text{A.4})$$

obteremos

$$\begin{aligned}
 \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} p_{\kappa}^{s,\alpha} \ddot{Q}_{\kappa} e^{i\mathbf{k}_{\kappa} \cdot \mathbf{a}_{\lambda}^s} &= - \sum_{\lambda' \in \mathcal{L}} \sum_{s'=1}^{N_s} V_{\alpha\beta}(\lambda - \lambda'; s, s') \left( \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} p_{\kappa}^{s',\beta} Q_{\kappa} e^{i\mathbf{k}_{\kappa} \cdot \mathbf{a}_{\lambda'}^{s'}} \right) = \\
 &= - \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \sum_{s'=1}^{N_s} \left( \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \sum_{\lambda'' \in \mathcal{L}} V_{\alpha\beta}(\lambda''; s, s') e^{-i\mathbf{k}_{\kappa} \cdot \mathbf{a}_{\lambda''}^{s-s'}} \right) p_{\kappa}^{s',\beta} Q_{\kappa} e^{i\mathbf{k}_{\kappa} \cdot \mathbf{a}_{\lambda}^s} \equiv \\
 &\equiv - \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \sum_{s'=1}^{N_s} D_{\alpha\beta}^{s,s'}(\kappa) p_{\kappa}^{s',\beta} Q_{\kappa} e^{i\mathbf{k}_{\kappa} \cdot \mathbf{a}_{\lambda}^s} \quad (\text{A.5})
 \end{aligned}$$

em que, na última passagem, assim com em (1.58), foi definida a matriz dinâmica para o sistema, neste caso de dimensões  $3N_s \times 3N_s$ <sup>1</sup>, e, também, modifica-se a definição do vetor  $\mathbf{a}_{\lambda''}^{s-s'}$  para  $\mathbf{a}_{\lambda''}^{s-s'} \equiv \mathbf{a}_{\lambda''} + \mathbf{a}^s - \mathbf{a}^{s'}$ . Deste modo, a (A.5) nos dará

$$p_{\kappa}^{s,\alpha} \ddot{Q}_{\kappa} = - \sum_{s'=1}^{N_s} D_{\alpha\beta}^{s,s'}(\kappa) p_{\kappa}^{s',\beta} Q_{\kappa} \quad (\text{A.6})$$

Mais uma vez, notando que  $\mathbf{D}(\kappa)$  é hermiteana, pois

$$\begin{aligned}
 D_{\beta a}^{s',s*}(\kappa) &= \frac{1}{\sqrt{M_{s'} M_s}} \sum_{\lambda'' \in \mathcal{L}} V_{\beta\alpha}(\lambda''; s', s) e^{i\mathbf{k}_{\kappa} \cdot \mathbf{a}_{\lambda''}^{s'-s}} = \\
 &\stackrel{\lambda''' = -\lambda''}{=} \frac{1}{\sqrt{M_{s'} M_s}} \sum_{\lambda''' \in \mathcal{L}} V_{\beta\alpha}(-\lambda'''; s', s) e^{i\mathbf{k}_{\kappa} \cdot \mathbf{a}_{-\lambda'''}^{s'-s}} = \\
 &\stackrel{(\text{A.1})}{=} \frac{1}{\sqrt{M_{s'} M_s}} \sum_{\lambda''' \in \mathcal{L}} V_{\alpha\beta}(\lambda'''; s, s') e^{-i\mathbf{k}_{\kappa} \cdot \mathbf{a}_{\lambda'''}^{s-s'}} = D_{\alpha\beta}^{s,s'}(\kappa) \quad (\text{A.7})
 \end{aligned}$$

podemos, então, escrever a equação secular a partir da (A.6), se introduzirmos a matriz unitária  $\mathbf{1}$ , com  $1_{\alpha\beta}^{s,s'} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{s,s'}$ :

$$\sum_{s'=1}^{N_s} \left( 1_{\alpha\beta}^{s,s'} \ddot{Q}_{\kappa} + D_{\alpha\beta}^{s,s'}(\kappa) Q_{\kappa} \right) p_{\kappa}^{s',\beta} = 0 \rightarrow \det \left[ \frac{\ddot{Q}_{\kappa}}{Q_{\kappa}} \mathbf{1} + \mathbf{D}(\kappa) \right] = 0 \quad (\text{A.8})$$

e, se mais uma vez  $-\omega^2(\kappa, j)$  são os autovalores de  $\mathbf{D}(\kappa)$ ,  $j = 1, \dots, N_s$ , então

$$\ddot{Q}_{\kappa,j} + Q_{\kappa,j} \omega^2(\kappa, j) = 0 \quad (\text{A.9})$$

e podemos escrever os modos normais como

$$u_{\lambda}^{s,\alpha} \equiv \frac{1}{\sqrt{M_s N}} \sum_{\kappa \in \mathcal{K}} \sum_{j=1}^{N_s} p_{\kappa,j}^{s,\alpha} Q_{\kappa,j} e^{i\mathbf{k}_{\kappa} \cdot \mathbf{a}_{\lambda}^s} \quad (\text{A.10})$$

<sup>1</sup>Não nos esqueçamos da soma implícita em  $\beta$ .

Desta forma, a análise para  $\mathbf{D}(\kappa)$  é análoga à anterior. Neste caso, porém, vemos que serão  $3N_s$  equações de dispersão:  $\omega(\kappa, j)$  é função contínua de  $\kappa$  para cada  $j$ . Há, pois,  $3N_s$  “ramos” de fonons.

## Apêndice B

# Discussão sobre os dados experimentais para SMV

Acreditamos os três aspectos introduzidos nas subções, 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3, a saber, o perfil em forma de W, os pontos de travamento e o gráfico em avalanche, serem características as quais permitem explicar muitos dos perfis de frequência de espalhamento Raman observados para as serpentinas de carbono nanomanipuladas pelo LNS através dos procedimentos brevemente descritos na seção 3.1. Desta forma, este apêndice tem como intuito discutir mais profundamente os dados mostrados na subseção 3.2.4 com o auxílio destes três elementos, numa tentativa de extrapolar a fenomenologia intuída. Repetiremos, aqui, as figuras lá colocadas, e adicionaremos algumas mais.

Como dito, a SMV foi nanomanipulada dez vezes, e as nanomanipulações as quais serão analisadas são a primeira, a segunda, a quarta e a décima, por uma questão de registro dos dados experimentais. Repetindo o mencionado naquela subseção, as imagens presentes na figura B.1 foram tomadas por espectroscopia Raman confocal, para o modo  $G^+$  da serpentina em questão. Em A a) se a mostra antes de ser manipulada. Já a b), c), d) e e) a revelam, respectivamente, após a primeira, a segunda, a quarta e a décima nanomanipulações. Por outro lado, na figura B.2 se vêem as mesmas imagens, neste caso, porém, sobre si superpostas uma escala, em cinza, a qual ilustra a gradação dos perfis de frequência de espalhamento Raman, com tom mais claro representa frequências menores, ao passo que tom mais escuro, maiores. Isto permite uma apreciação qualitativa dos resultados, e se será usado pela discussão que segue.

Antes, porém, de esmiuçarmos cada nanomanipulação, notemos que esta amostra, em suas sucessivas nanomanipulações, satisfaz aos cinco itens enumerados na subseção anterior, 3.2.3, na página 90, com a exceção de que o terceiro se traduz, aqui, para uma frequência de equilíbrio próxima a  $1590\text{cm}^{-1}$ ,

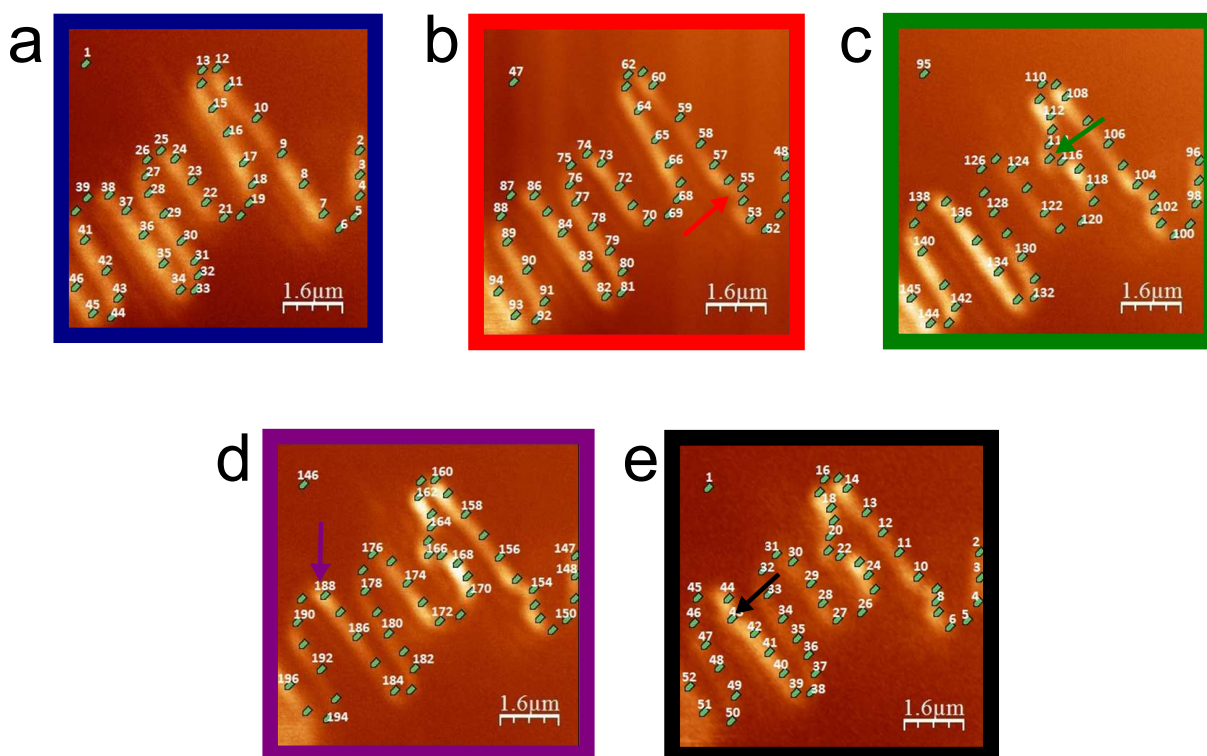


Figura B.1: Imagens por espectroscopia Raman confocal para SMV. Esquema de cores é igual aos dos gráficos nas figuras B.3 e B.4, donde, pois: a) serpentina ainda não nanomanipulada. b) Primeira nanomanipulação. c) Segunda. d) Quarta. e) Décima. Setas indicam pontos onde ocorreu nanomanipulação.

e o quarto sendo, imediatamente, corroborado pela figura B.2, cujas imagens mostram que as regiões onde ocorreram as nanomanipulações possuem, sempre, tons mais escuros que seus entornos, estes últimos clareando e, depois, escurecendo novamente.

### Antes de e após a primeira nanomanipulação

Apesar de termos associado a frequência de equilíbrio ao valor de  $1590\text{ cm}^{-1}$ , no perfil em azul do gráfico da figura B.3, vemos que a frequência do modo  $G^+$  da serpentina ainda não nanomanipulada oscila visivelmente entre os pontos em 20 e em 28 micrômetros, acima do erro experimental de  $2\text{ cm}^{-1}$ , revelando algum fenômeno inerente ao crescimento do nanotubo de carbono, quando este se depositou sobre o substrato. O que nos permite, pois, fazer esta escolha de valor é exatamente o discutido logo antes desta sub-subseção,

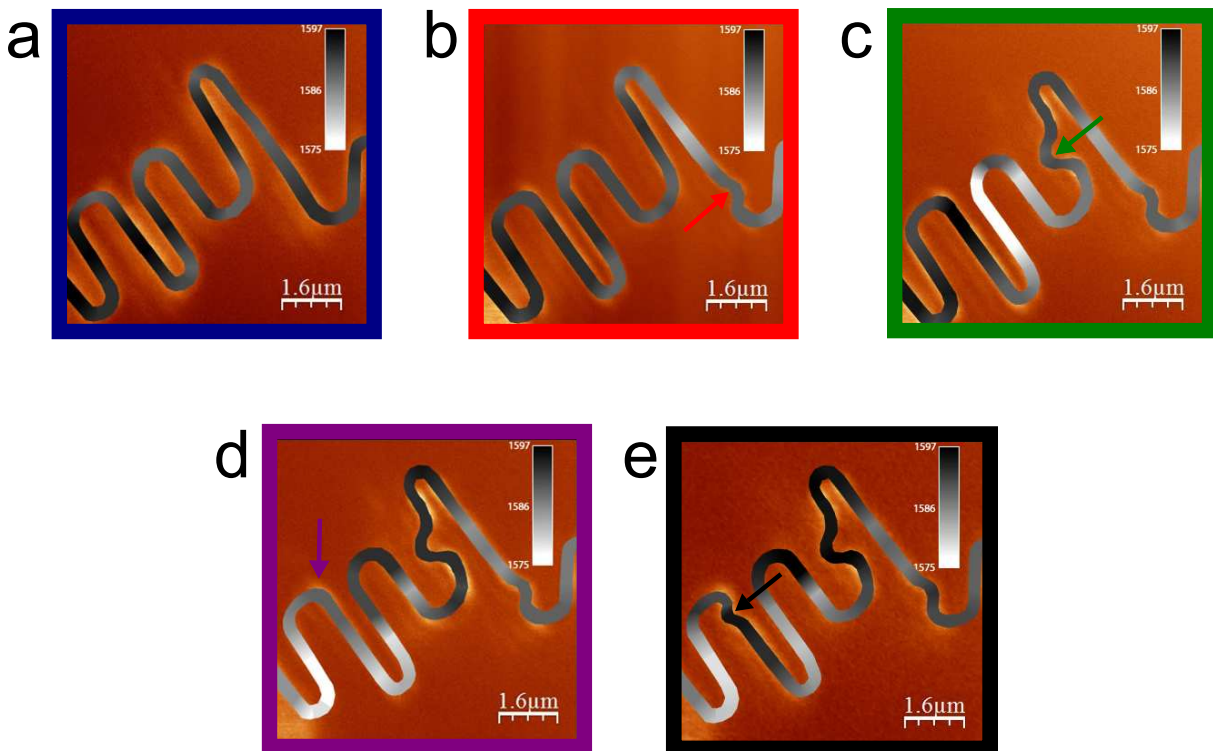


Figura B.2: Gradientes de espectro sobre imagens por espectroscopia Raman confocal para SMV. Se mantém, para as bordas das imagens, o mesmo esquema de cores da figura B.1, donde, mais uma vez: a) serpentina ainda não nanomanipulada; b) primeira nanomanipulação; c) segunda; d) quarta; e) décima. Escala em cinza representa valor de frequência para modo  $G^+$ : mais escuro, maior valor; mais claro, menor.

com relação ao quarto ponto da itemização feita na página 3.2.3: os pontos próximos ao local de nanomanipulação, indicado pela seta vermelha na figura B.3, relaxam de volta a este valor após o processo.

Comentando um pouco mais sobre esta primeira nanomanipulação, vemos ela apresentar um perfil similar à metade do W observado para a SFW: no gráfico da figura B.3, do ponto de nanomanipulação até o em 9 micrômetros, aproximadamente, o perfil em vermelho difere do em azul por uma curva em forma de V, a derivadas potencialmente constantes<sup>1</sup>. O mesmo aparentemente ocorreu no sentido oposto, e ambas as ocorrências formariam, juntas, a referida forma de W; faltou, entretanto, acesso aos dados desta última parte.

<sup>1</sup>Esta afirmação é forte, para o número de pontos em questão. Tomêmo-la como verdade, porém.

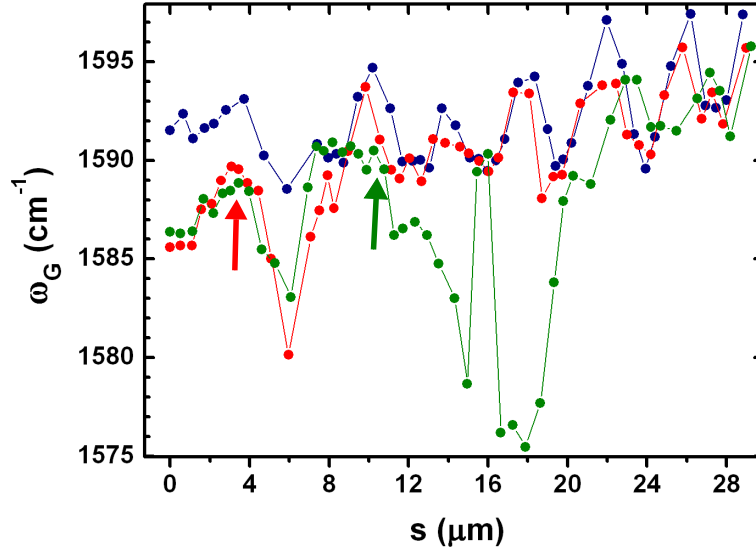


Figura B.3: Perfis de frequência de espalhamento Raman, associado ao modo  $G^+$ , para SMV. Esquema de cores é igual ao da figura B.1. Esta figura mostra a serpentina antes de ser nanomanipulada, em azul, e após primeira e segunda nanomanipulação, em vermelho e verde, respectivamente.

Para além do ponto em 9 micrômetros, são vistos os dois perfis coincidirem.

### Segunda nanomanipulação

Por sua vez, a segunda nanomanipulação revela algumas características dignas de análise. Inicialmente, o ponto no qual ocorreu, identificado como o de marcação de número 115, na imagem c) da figura B.1, distou do ponto onde ocorreu a primeira nanomanipulação de, aproximadamente, 5 micrômetros, fazendo as deformações por ela induzidas alcançarem regiões antes não atingidas, como pode ser visto no perfil em verde, no gráfico da figura B.3.

Além disso, se vê alguns pontos atuando, potencialmente, como pontos de travamento. O motivo disto, explica-se.

Utilizando os elementos descritivos mencionados ao início deste apêndice<sup>2</sup>, 3.2.4, então o comportamento esperado, para este segundo processo, seria, à esquerda do local de nanomanipulação, um avalanchamento da região atingida pela manipulação anterior, esta, a saber, a entre os pontos em 0 e 7 micrômetros do gráfico da figura B.3, visto ela já apresentar um gradiente

<sup>2</sup>A saber, forma de W, pontos de travamento e avalanches.



de deformação<sup>3</sup>. Para o outro lado, não existindo um gradiente prévio<sup>4</sup>, se esperaria ou um perfil de frequências com forma de V, em analogia ao formato em W da SFW, ou um perfil com descontinuidades, devido a locais com adesão descontínua, como pontos de travamento.

Para o lado esquerdo, a previsão foi, de fato, corroborada. Não só a região nanomanipulada relaxa para  $1590\text{ cm}^{-1}$ , como há uma elevação uniforme do perfil, indicando uma avalanche. Já para o direito, entretanto, o perfil de frequências é um tanto errático para que se afirme com precisão. Entretanto, se, para este lado, compararmos os pontos nos quais ocorrem alguns de seus aspectos evidentes nas regiões observadas na imagem confocal c) da figura B.1, teremos indícios de que a segunda previsão é parcialmente ocorrente.

Notemos, antes de mais nada, que esta serpentina serpenteia mais que as descritas nas subseções anteriores.<sup>5</sup> Isto é, são sete curvas. Dito isto, justamente aos pontos com marcações de números 119, 125 131, os quais, pela imagem confocal, são pontos imediatamente antes de três serpenteios<sup>6</sup>, se observam descontinuidades para o perfil de frequências, as quais talvez se assemelhem a pontos de travamento para SPT e SGA.

Descrevendo-os mais aprofundadamente, o último destes pontos, o com marcação de número 131, é bem similar a um ponto de travamento estrito, e, na região imediatamente depois de si, os perfis em verde e em vermelho coincidem dentro do erro experimental<sup>7</sup>. Já os dois pontos anteriores se assemelhariam mais a pontos de travamento parciais, pois permitem a perturbação perpassá-los. No entanto, isto só pode ser dito com certeza para o ponto com marcação de número 119, o qual revela diminuição de frequência. Para o em 125, por outro lado, não: uma outra justificativa plausível seria este ponto, após ter transmitido tensão para os arredores, não ter resistido à força induzida variação da perturbação e se ter descolado do substrato, relaxando para a frequência de equilíbrio.

---

<sup>3</sup>Dada a perturbação caminhar numa direção contrária à induzida anteriormente, tal avalanche atenuaria as quedas de frequência.

<sup>4</sup>Ou, caso havendo, este diminuto.

<sup>5</sup> Pela imagem c), da figura B.1, estes serpenteios ocorrem aos pontos 100, 110, 120, 126, 132, 138 e 143, os quais correspondem aos em 2, 2; 7, 7; 12, 3; 16, 0; 19, 8; 24, 2 e 27, 7 micrômetros, no perfil em verde, no gráfico da figura B.3.

<sup>6</sup>Ver nota de rodapé 5. Eles correspondem aos pontos em 11, 7, 15, 4 e 19, 3 micrômetros, no perfil em verde, no gráfico da figura B.3.

<sup>7</sup>Notemos, entretanto, o valor de frequência, nele, não ser o mesmo do correspondente ao perfil em vermelho. Isto sugere alguma dinâmica sutil a respeito da formação das ligações químicas quando num ponto deste tipo.

### Terceira à quarta nanomanipulação

O primeiro fato que notamos, ao observarmos a figura B.1, sua imagem d), é vermos o local o qual sofreu esta nanomanipulação, indicado pelo ponto com marcação de número 188, não apresentar deformação aparente!<sup>8</sup>. Isto contrasta com o observado anteriormente.

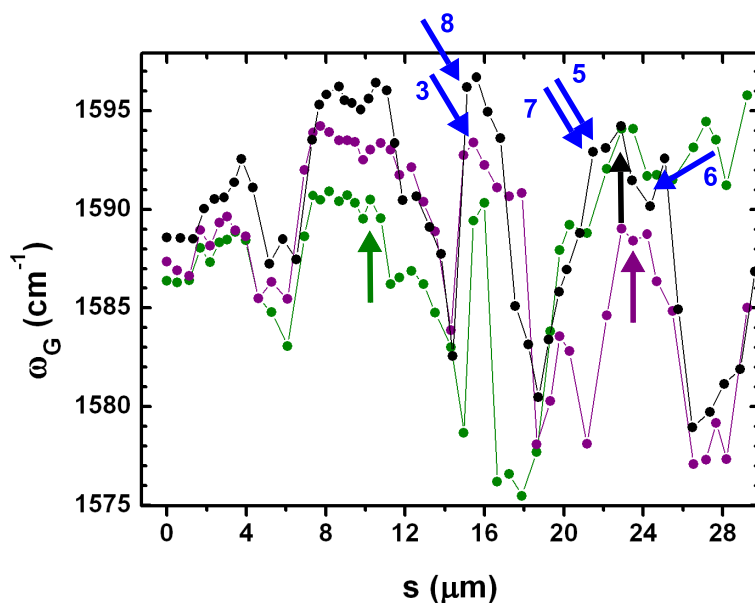


Figura B.4: Perfis de frequência de espalhamento Raman, associado ao modo  $G^+$ , para SMV. Esquema de cores é igual ao da figura B.1. Esta figura mostra a serpentina após a segunda, quarta e décima nanomanipulação, em verde, roxo e preto, respectivamente. Perfil em verde é repetido neste gráfico para facilitar análise, e setas indicam pontos onde ocorreram as nanomanipulações.

Além disso, o local desta nanomanipulação ocorreu distante da segunda, mais uma vez indicando outras regiões serem atingidas, as quais não as anteriores. O ocorrido se deu no ponto com marcação de número 188, o qual está na posição 23,5 micrômetros, no gráfico da figura B.4. Aparentemente,

<sup>8</sup>Talvez isto se deva ao fato da força ter se aplicado com uma componente paralela ao eixo de simetria da serpentina de carbono, o que implicou numa força de reação, proveniente da interação entre nanotubo de carbono e substrato, muito maior que se a tivesse aplicado perpendicularmente ao degrau do substrato. Talvez seja relevante mencionar o fato reportado à literatura que, de fato, há uma dependência da força de adesão entre nanotubos de carbono e substratos com o comprimento do tubo o qual está em contato com este último. Ver as referências [72, 73].

se vê a propagação dum perfil de  $W$ , o qual, aparentemente, segue o comportamento correto ao caminhar para o lado direito do gráfico. Entretanto, assim que inicia seu crescimento, à esquerda, após decrescer, torna a oscilar, inesperadamente.

Evidentemente, é difícil elocubra as razões para isto sem saber o ocorrido com a terceira nanomanipulação. Entretanto, aparentemente, ao encontrar com a região do ponto de travamento, a qual, para a imagem d), na figura B.1, está situado no ponto 182, o qual corresponde ao ponto em 19,3 micrômetros, a perturbação cessa sua propagação, sendo, deste ponto em diante, resultado atribuído à terceira nanomanipulação.

Isto é razoável, dado se conhecer o ponto no qual ocorreu a terceira nanomanipulação, sendo indicado este pela seta em roxo, no gráfico da figura B.4, correspondendo, na imagem confocal, no ponto com marcação de número 176. A perturbação ali induzida teria gerado um perfil em  $W$  propagante à direita, o qual teria cessado no ponto de travamento em 19,3 micrômetros, e, para esquerda, teria induzido uma avalanche às demais porções da serpentina. Notemos que este ponto com marcação de número 176 corresponde àquele de travamento, no ponto com marcação de número 125, na imagem c) da figura B.1 e, pois, o fato de sua frequência se alterar indica a nanomanipulação ter induzido, em si, algum efeito.

Por fim, outra pergunta que se faz é se o ponto suposto de travamento com marcação de número 119, na imagem c) da figura B.1, o qual corresponde ao 170, na imagem d) da mesma figura, é, de fato, um de travamento, pois, correspondendo ele ao em 11,7 micrômetros, se vê sua frequência se elevar ao perfil da quarta nanomanipulação. Uma pergunta a qual isto suscita é se a anisotropia induzia pelo substrato induz uma adesão, além de descontínua, também anisotrópica, quando da direção perpendicular aos degraus.

### **Quinta à décima nanomanipulação**

Os pontos para a quinta, sexta, sétima e oitava nanomanipulações estão indicados pelas setas em azul, no gráfico da figura B.4, com o ponto atribuído à décima nanomanipulação indicado pela seta em preto. A explicação do perfil em preto, a este mesmo gráfico, segue uma linha parecido àquela da sub-subseção anterior.

O primeiro fato que se nota é o local em que ocorreu a quarta nanomanipulação ter regressado às suas frequências antes de ser nanomanipulado, após ter ocorrido, justamente em regiões próximas a esta, 4 nanomanipulações. Mesmo isto indica que pelo menos alguma delas gerou perturbações as quais cancelaram o efeito anterior. Em segundo, parece que o perfil gerado pela quarta nanomanipulação manteve-se, ao lado direito, mas, ao esquerdo,

perfil regressar também a como era antes da segunda nanomanipulação, até suposto ponto de travamento em 19,3 micrômetros. Por fim, para o outro lado deste ponto, se vê, mais uma vez, avalanches, as quais corresponderam, muito possivelmente, aos efeitos da oitava nanomanipulação, de modo similar ao que a terceira nanomanipulação causou.

# Apêndice C

## Derivação da equação (4.21)

A dedução da equação 4.21 é simples. Consideremos o sistema ilustrado pela figura C.1, isto é, uma cadeia de  $N$  massas  $m$ , as quais interagem, em seqüência e aos pares, por molas de comprimento natural  $l_o$ . O sistema, apesar de representado em duas dimensões, é suposto, para não se perder generalidade, estar em três. Desta figura, o que se deseja saber é a força elástica atuante

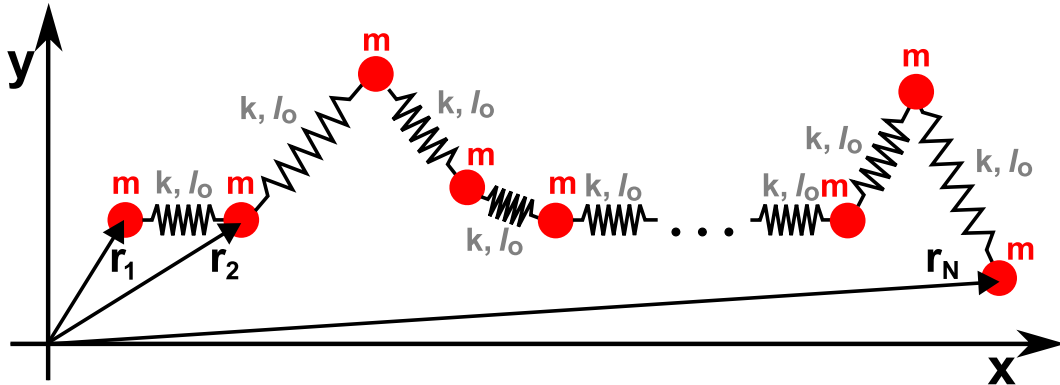


Figura C.1: Cadeia de  $N$  massas  $m$  conectadas por  $N - 1$  molas iguais, de constantes elásticas  $k$  e comprimentos naturais  $l_o$ .

na  $i$ -ésima massa,  $i = 1, \dots, N$ . Isto é facilmente determinado com o uso de notação vetorial, se soubermos a expressão para a força de Hooke entre duas massas quaisquer. Com efeito, se  $A$  e  $B$  são dois pontos materiais, situados em  $\mathbf{r}_A$  e  $\mathbf{r}_B$  e unidos por uma mola de constante elástica  $k$  e comprimento natural  $l_o$ , então a força atuante em  $A$ , devida a  $B$ , será

$$\mathbf{F}_A^{e,B} = k(|\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A| - l_o) \frac{\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A}{|\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A|} \equiv ku_{B,A}^p(\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A) \quad (\text{C.1})$$

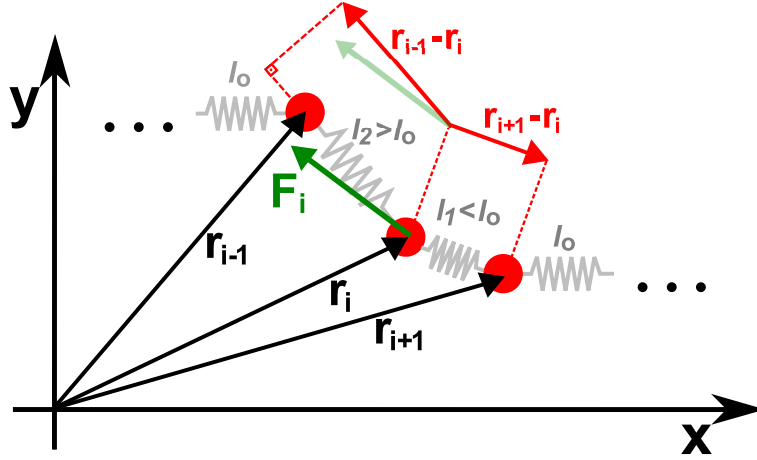


Figura C.2: Representação duma porção da cadeia de massas e molas, com, em verde, a força elástica resultante para a  $i$ -ésima massa,  $\mathbf{F}_i$ .

em que estendemos a definição da pós-deformação relativa, (4.22), naturalmente, para o caso tridimensional,

$$u_{i,j}^p \equiv \frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| - l_0}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{C.2})$$

Desta forma, para os casos longe das fronteiras, isto é,  $1 \neq i \neq N$ , ilustrados pela figura C.2, a expressão para a força elástica resultante na  $i$ -ésima massa,  $\mathbf{F}_i$ , é

$$\begin{aligned} F_i &= F_i^{e,i+1} + F_i^{e,i-1} = k u_{i+1,i}^p (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i) + k u_{i-1,i}^p (\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_i) = \\ &= k (u_{i+1,i}^p \mathbf{r}_{i+1} + u_{i-1,i}^p \mathbf{r}_{i-1}) - k (u_{i+1,i}^p + u_{i-1,i}^p) \mathbf{r}_i \quad (\text{C.3}) \end{aligned}$$

Agora, se imaginarmos o mesmo regime viscoelástico justificado na seção 4.1, estas forças de Hooke são iguais à força viscosa induzida pelo meio com o qual as massas interagem. Deste modo, sob esta hipótese e a inclusão dos casos de fronteira,  $i = 1$  e  $i = N$ , para os quais só há uma massa conectada induzindo força, obtemos a versão tridimensional da (4.21):

$$\begin{aligned} (\gamma_x \dot{x}_1, \gamma_y \dot{y}_1, \gamma_z \dot{z}_1) &= k u_{2,1}^p (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \\ (\gamma_x \dot{x}_i, \gamma_y \dot{y}_i, \gamma_z \dot{z}_i) &= k (u_{i+1,i}^p \mathbf{r}_{i+1} + u_{i-1,i}^p \mathbf{r}_{i-1}) - (u_{i+1,i}^p + u_{i-1,i}^p) \mathbf{r}_i \\ &\quad i = 2, \dots, N - 1 \\ (\gamma_x \dot{x}_N, \gamma_y \dot{y}_N, \gamma_z \dot{z}_N) &= -k u_{N-1,N}^p (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_{N-1}) \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

na qual ocorreu uma mistura de notações, com o objetivo de se introduzir uma possível anisotropia do meio, ao se supor as constantes de dissipação,  $\gamma_x$ ,  $\gamma_y$  e  $\gamma_z$ , potencialmente distintas entre si. A obtenção da equação (4.21), a partir desta (C.4), é imediata, se se eliminar a direção  $z$  e escreverem os vetores  $\mathbf{r}_i$  com a mesma notação das forças viscosas consideradas à esquerda da igualdade.

## Apêndice D

### Código em Fortran 90 para simulação da equação (4.25)

Como dito no corpo do texto, o código fonte o qual segue as próximas páginas foi baseado no método de Euler, com algumas modificações. Seguindo as referências [23, 24], para um problema de condições iniciais do tipo

$$\begin{cases} \mathbb{V} : t \in [0, 1] \mapsto \mathbb{R}^N \\ \mathbb{F} : [0, 1] \times \mathbb{R}^N \mapsto \mathbb{R}^N \\ \dot{\mathbb{V}} = \mathbb{F}(t, \mathbb{V}) \\ \mathbb{V}(0) = \mathbb{V}_o \end{cases} \quad (\text{D.1})$$

para o qual o intervalo temporal  $[0, 1]$  é particionado numa malha na qual cabem  $M$  passos de tamanho  $h \equiv 1/M$ , os quais terminam em instantes de tempo  $t_j$ ,  $j = 0, \dots, M + 1$ , com  $t_o = 0$ ,  $t_{M+1} = 1$  e  $t_j = t_o + jh$ , o método de Euler prescreve, para uma iteração feita ao  $j$ -ésimo elemento da malha, isto é, para o passo o qual calcula  $\mathbb{V}_j \equiv \mathbb{V}(t_j)$ , uma aproximação da forma

$$\mathbb{V}_j \cong \mathbb{V}_{j-1} + h\mathbb{F}(t_{j-1}, \mathbb{V}_{j-1}) \quad (\text{D.2})$$

de maneiras que

$$\mathbb{V}(1) \cong \mathbb{V}_o + h \sum_{j=0}^M \mathbb{F}(t_j, \mathbb{V}_j) \quad (\text{D.3})$$

cujo erro global é estimado como sendo da ordem de  $M \times \mathcal{O}(h^2) \cong \mathcal{O}(h)$ . Num balanço de seus prós e contras, diz-se que

“Apesar do método de Euler ser eficaz, é geralmente considerado insatisfatório, por conta de sua baixa precisão. Isso impede que se reduza o custo computacional através do uso de valores maiores



de  $h$ , fato este o qual implicaria numa menor quantidade  $M$  de passos". [23], p. 28<sup>1</sup>.

É possível transformar a (4.21) num problema de valores iniciais da forma (D.1), se unificarmos todos os vetores de posição num vetor único com  $2N$  coordenadas<sup>2</sup>. Neste caso, o problema seria um de condições iniciais em  $\mathbb{R}^{2N}$ . Se escrevermos este vetor tal como feito à página 110, isto é,  $\mathbb{V} := (x_1, \dots, x_N, y_1, \dots, y_N) \equiv (V_1, \dots, V_{2N})$ , o que se obtém para  $\mathbb{F}(t, \mathbb{V}) \equiv (F_1, \dots, F_{2N})$  é o que segue:

$$\begin{aligned} \mathbb{F}(t, \mathbb{V}) = & (\alpha_x u_{2,1}^p (V_2 - V_1), \\ & \overset{2 \rightarrow i-1}{\dots} , \alpha_x [u_{i+1,i}^p V_{i+1} + u_{i-1,i}^p V_{i-1} - (u_{i+1,i}^p + u_{i-1,i}^p) V_i], \\ & \overset{i+1 \rightarrow N-1}{\dots} , -\alpha_x u_{N-1,N}^p (V_N - V_{N-1}), \alpha_y u_{N+2,N+1}^p (V_{N+2} - V_{N+1}), \\ & \overset{N+2 \rightarrow N+i-1}{\dots} , \alpha_y [u_{N+i+1,N+i}^p V_{N+i+1} + u_{N+i-1,N+i}^p V_{N+i-1} - \\ & \quad - (u_{N+i+1,N+i}^p + u_{N+i-1,N+i}^p) V_{N+i}], \\ & \overset{N+i+1 \rightarrow N-1}{\dots} , -\alpha_y u_{2N-1,2N}^p (V_{2N} - V_{2N-1}) ) \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

com  $\alpha_x = k/\gamma_x$ , e  $\alpha_y$  de modo análogo.

Se faz, agora, necessário, introduzir no problema de condições iniciais as condições de parada, representadas pelas funções de Heaviside à equação (4.25). De fato, se fôssemos transcrever as equações (4.25) para um problema de condições iniciais tal como se o fez para (4.21), formalmente as funções de Heaviside apareceriam multiplicadas às componentes do vetor  $\mathbb{F}$ . Entretanto, computacionalmente, a função de Heaviside funciona como uma variável booleana, donde, pois, o código deverá incluí-la como uma cláusula IF.

Assim, um pseudo-código para o problema de condições iniciais, o qual utilizasse o método de Euler em (D.2) e a função  $\mathbb{F}$  definida em (D.4), seria

```
V = V_o
t = 0
V_t = F(t, V)
```

PARA j DE 1 A M

```
V = V + h * V_t
t = t + h
```

<sup>1</sup>Tradução livre do trecho. Note:  $h \leq 1$ , sempre. Portanto, um erro de ordem linear é o maior que se pode obter.

<sup>2</sup>Fôra o problema em três dimensões, seria este um vetor com  $6N$  coordenadas.

$$V\_t = F(t, V)$$

FIM

em que a notação é auto-explicativa, com a exceção de  $V\_t$ , a qual significa a derivada temporal do vetor  $V$ . Já um pseudo-código, também para um problema de condições iniciais, o qual, desta vez, incluisse a condição de parada, seria

$$V = V\_o$$

$$t = 0$$

$$V\_t = F(t, V)$$

PARA  $i$  DE 1 A  $2N$

SE  $|V\_t(i)| < \text{eps}(t, V)$  ENTAO

$$V\_t(i) = 0$$

FIM

FIM

PARA  $j$  DE 1 A  $M$

$$V = V + h * V\_t$$

$$t = t + h$$

$$V\_t = F(t, V)$$

PARA  $i$  DE 1 A  $2N$

SE  $|V\_t(i)| < \text{eps}(t, V)$  ENTAO

$$V\_t(i) = 0$$

FIM

FIM

FIM

com  $V\_t(i)$  a  $i$ -ésima componente de  $V\_t$ , e  $\text{eps}(t, V)$  uma quantidade positiva, passada como parâmetro para o programa, a qual faz papel análogo ao das funções  $v_x(x_i, y_i, t)$  e  $v_y(x_i, y_i, t)$ , em (4.26).

Portanto, o código fonte terá estrutura similar a este último pseudo-código, mas implementado de modo diverso: não se lhe impôs o uso da cláusula IF para atualizar as velocidades  $V\_t(i)$ , mas sim para somente atualizar  $V$  caso  $V\_t(i) > \text{eps}(t, V)$ ,

$$V = V\_o$$

```

t = 0
V_t = F(t, V)

PARA j DE 1 A M

    V_mudo = V
    V = V + h * V_t
    PARA i DE 1 A 2N
        SE |V_t(i)| > eps(t, V) ENTAO
            V_mudo(i) = V(i)
        FIM
    FIM
V = V_mudo

t = t + h
V_t = F(t, V)

FIM

```

em que  $V\_mudo$  é um vetor auxiliar o qual não prossegue para outras etapas do código. Ambas as maneiras são, por certo, equivalentes.

Além disso, o código apresentará mais dois pontos essenciais à sua lógica. Visto ter como objetivo reproduzir os experimentos, contém em si o processo de nanomanipulação<sup>3</sup> e a possibilidade de manter pontos os quais não se movem durante a dinâmica. O primeiro processo se apresenta como uma condição de Neumann a determinados pontos do sistema com massas e molas, os quais adquirem uma velocidade constante durante a parte da simulação compreendida entre 0 e  $t_p$ . Já o segundo, também se apresenta como uma condição de Neumann, neste caso como uma imposição de velocidade nula àqueles pontos os quais permanecem fixos durante a simulação<sup>4</sup>. Em termos de pseudo-código, isto implica na adição de algumas etapas mais:

```

V = V_o
t = 0
V_t = F(t, V)

```

```

! PARTE DA NANOMANIPULACAO
PARA j DE 1 A t_p

```

---

<sup>3</sup>Nele, batizado puxão, apesar da nomenclatura não ser, fisicamente, a mais apropriada.

<sup>4</sup>O que é equivalente a se implementar uma condição de Dirichlet fixa para estes mesmos pontos.

```
! CONDICAO DE NEUMANN PARA A PONTA
PARA i DE P-S A P+S
  V_t(i) = velx
  V_t(i+N) = vely
FIM

! CONDICAO DE NEUMANN PARA PONTO FIXO
V_t(Q) = 0
V_t(Q+N) = 0

! ATUALIZACAO DO VETOR
V_mudo = V
V = V + h * V_t
PARA i DE 1 A 2N, COM EXCECAO A A PONTA
  SE |V_t(i)| > eps(t, V) ENTAO
    V_mudo(i) = V(i)
  FIM
FIM
V = V_mudo

t = t + h
V_t = F(t, V)

FIM

! PARTE DA RELAXACAO
PARA j DE tp + 1 A M

! CONDICAO DE NEUMANN PARA PONTO FIXO
V_t(Q) = 0
V_t(Q+N) = 0

V_mudo = V
V = V + h * V_t
PARA i DE 1 A 2N
  SE |V_t(i)| > eps(t, V) ENTAO
    V_mudo(i) = V(i)
  FIM
FIM
```

```

V = V_mudo

t = t + h
V_t = F(t, V)

```

FIM

em que se introduziu a ponta, a região indexada pelos inteiros  $P$  e  $S$ , sendo o primeiro o centro da ponta, e  $P-S$  e  $P+S$  seus extremos; se introduziu as velocidades de nanomanipulação,  $vel_x$  e  $vel_y$ , nas direções  $x$  e  $y$ , respectivamente, e se introduziu o índice do ponto o qual permanecerá fixo ao longo da simulação,  $Q$ . Notemos que, por uma questão física, o local nanomanipulado não obedece ao critério de parada, a situação sendo como se ele fosse descolado do substrato e não mais interagisse com este último.

Antes de questões de ordem prática ao código, vale mencionar um último detalhe: se consideraram tempos maiores que o do intervalo  $[0, 1]$ , compreendidos num intervalo  $[0, T]$ , com  $T$  um número inteiro. As modificações as quais devem ser feitas, neste caso, ao pseudo-código acima são se substituir  $tp$  por  $tp*M$ , e  $M$  por  $T*M$ .

*Post scriptum:* como dito no pós-escrito à página 108, a (4.25) não é consistente, sob um ponto de vista físico. Isto implica que o pseudo-código descrito acima está incorreto. Baseado no dito à página 108, a incorreção provém destes pedaços do pseudo-código:

```

! ATUALIZACAO DO VETOR
V_mudo = V
V = V + h * V_t
PARA i DE 1 A 2N, COM EXCECAO A A PONTA
  SE |V_t(i)| > eps(t, V) ENTAO
    V_mudo(i) = V(i)
  FIM
FIM
V = V_mudo

```

e

```

V_mudo = V
V = V + h * V_t
PARA i DE 1 A 2N
  SE |V_t(i)| > eps(t, V) ENTAO
    V_mudo(i) = V(i)
  FIM
FIM
V = V_mudo

```

e o motivo provém de serem tratadas coordenadas individualmente. Para o caso da condição de parada da equação (4.32), ambos os pedaços se atualizariam para

```

! ATUALIZACAO DO VETOR
V_mudo = V
V = V + h * V_t
PARA i DE 1 A 2N, COM EXCECAO A A PONTA
  SE SQRT(V_t(i)*V_t(i) + V_t(i+N)*V_t(i+N)) > eps(t, V, V_t) ENTAO
    V_mudo(i) = V(i)
    V_mudo(i+N) = V(i+N)
  FIM
FIM
V = V_mudo

```

e

```

V_mudo = V
V = V + h * V_t
PARA i DE 1 A 2N
  SE RAIZ(V_t(i)*V_t(i) + V_t(i+N)*V_t(i+N)) > eps(t, V, V_t) ENTAO
    V_mudo(i) = V(i)
    V_mudo(i+N) = V(i+N)
  FIM
FIM
V = V_mudo

```

em que, agora  $\text{eps}(t, V, V_t)$  encapsula o conteúdo de  $\|\vec{V}_{at} \cdot \mathbf{r}_i\|$  e

$\text{RAIZ}(V_t(i)*V_t(i) + V_t(i+N)*V_t(i+N))$

é igual a  $\sqrt{x_i^2 + y_i^2}$ . Tal mudança foi feita para o artigo, mas não será comentada aqui na dissertação.

### Algumas questões de ordem prática

Cinco pontos finais devem ser comentados.

Em primeiro, como dito na dissertação, na seção 4.3, o programa recebe dois arquivos como entrada, a saber, `read_inin.txt` e `inin.txt`. O primeiro contém informações a respeito dos parâmetros os quais serão utilizados pelo programa, nessa seção 4.3 descritos, mas devém, por motivos de implementação, serem passados pelo usuário. O segundo deverá conter  $V_o$ , se preferindo esta implementação pelo fato do resultado final da simulação poder ser passado, posteriormente, como entrada para uma nova simulação<sup>5</sup>.

Em segundo lugar, é possível mostrar<sup>6</sup> que, para o caso em que a cadeia de massas e molas formam um sistema unidimensional, o método de Euler para

<sup>5</sup>Fato o qual, de fato, foi feito. Ver o capítulo 4, na suas subseções 4.3.3 e 4.3.4.

<sup>6</sup>Ver [24], na sua seção 12.2, entre as páginas 699 e 703. Cuidado! Sua notação utiliza muitos dos símbolos desta dissertação, mas estes possuem um uso diverso daquele empregado aqui.

o problema de condições iniciais utilizando a equação (D.4), sem a condição de parada, é equivalente a um método de diferenças finitas à frente<sup>7</sup>, instável sempre que, para  $\alpha_x = \alpha_y \equiv \alpha$ , não se obedecer

$$\alpha \leq \frac{M}{2} \quad (\text{D.5})$$

Não se provou, entretanto, e ao leitor a quem aprouverem os fundamentos do Cálculo Numérico se incumbe esta tarefa, que o pseudo-código apresentado acima, incluindo o método de Euler, a função  $\mathbb{F}$ , as condições de parada e bidimensionalidade, satisfaz este mesmo critério de convergência<sup>8</sup>, apesar de se o ver divergir sempre que (D.5) não foi satisfeita, e não divergir quando o foi. Deste modo, caso se vá utilizar este código futuramente, atenção deve ser tomada com relação a este ponto.

Em terceiro, os arquivos os quais o programa exporta são

- `pxin_pos_DATA.dat`;
- `pxin_str_DATA.dat`;
- `pxin_der_DATA.dat`;

em que `DATA` é uma variável com 11 caracteres para indicar quando a simulação ocorreu, da forma `AAAAMDD_VV`, isto é, com espaço para que se coloque o ano (`AAAA`), o mês (`MM`), o dia (`DD`) e a versão do documento (`VV`)<sup>9</sup>. O primeiro exporta as coordenadas  $x$  e  $y$  da cadeia de massas e molas, isto é, as componentes do vetor  $\mathbb{V}$ , ou  $\mathbb{V}$  dos pseudo-códigos acima. Já o segundo, as deformações relativas presentes no sistema, isto é, o vetor  $\mathbb{S}$ , definido à página

Em quarto, todos os detalhes com respeito a formatação dos arquivos de entrada e de saída se encontram descritos no código, os quais, evidentemente, podem ser modificados pela necessidade do usuário.

E, em quinto, o código em si, o qual segue, abaixo.

---

<sup>7</sup>Tradução livre: *forward-difference method*  $\equiv$  método de diferença finita à frente.

<sup>8</sup>Assim como não se tomou o limite contínuo da equação diferencial correspondente a este problema. Ver a subseção 4.2, na página 107.

<sup>9</sup>Evidentemente, a escolha de quais serão os 11 caracteres é livre.

```
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!! SUB-ROTINAS PARA PROGRAMA O QUAL SIMULA ELASTODINAMICA DE SERPENTINAS !!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
```

```
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!          SUB-ROTINA A QUAL CALCULA DISTANCIA ENTRE DOIS PONTOS          !
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
SUBROUTINE distancia(d, x2, x1, y2, y1)
```

```
IMPLICIT NONE
! DECLARACAO DE VARIAVEIS
! CHARACTER, IN
! CHARACTER, OUT
! CHARACTER, PARAMETER
! CHARACTER
! DIMENSION, IN
! DIMENSION, OUT
! DIMENSION, PARAMETER
! DIMENSION
! INTEGER, IN
! INTEGER, OUT
! INTEGER, PARAMETER
! INTEGER
! DOUBLE, IN
! xi :: componente em x da i-esima massa
! yi  :: o mesmo, para componente y
! DOUBLE, OUT
! d :: variavel para distancia entre dois pontos
! DOUBLE, PARAMETER
! DOUBLE
DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: x2, x1, y2, y1
DOUBLE PRECISION, INTENT(OUT) :: d
```

```
! A DISTANCIA
d = SQRT((x2 - x1)*(x2 - x1) + (y2 - y1)*(y2 - y1))
```

```
END SUBROUTINE distancia
```

```
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
! SUB-ROTINA A QUAL CALCULA QUANTIDADE DA EQUACAO DIFERENCIAL, O POS-STRAIN !
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
SUBROUTINE pstrain(u, x2, x1, y2, y1, lzero)
```

```
IMPLICIT NONE
! DECLARACAO DE VARIAVEIS
! CHARACTER, IN
! CHARACTER, OUT
```



```

! CHARACTER, PARAMETER
! CHARACTER
! DIMENSION, IN
! DIMENSION, OUT
! DIMENSION, PARAMETER
! DIMENSION
! INTEGER, IN
! INTEGER, OUT
! INTEGER, PARAMETER
! INTEGER
! DOUBLE, IN
! xi :: componente em x da i-esima massa
! yi :: o mesmo, para componente y
! lzero :: comprimento natural das molas
! DOUBLE, OUT
! u :: a pos-deformacao relativa, ou pos-strain
! DOUBLE, PARAMETER
! DOUBLE
! d :: variavel para distancia entre dois pontos
DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: x2, x1, y2, y1, lzero
DOUBLE PRECISION, INTENT(OUT) :: u
DOUBLE PRECISION :: d

! O POS-STRAIN
CALL distancia(d, x2, x1, y2, y1)
u = (d - lzero)/d

END SUBROUTINE pstrain

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!     SUB-ROTINA A QUAL ATUALIZA VETOR DE POSICAO PELO METODO D'EULER           !
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
SUBROUTINE euler(V, Vf, N, NMAX, h)

IMPLICIT NONE
! DECLARACAO DE VARIAVEIS
! CHARACTER, IN
! CHARACTER, OUT
! CHARACTER, PARAMETER
! CHARACTER
! DIMENSION, IN
! Vf, DOUBLE :: vetor de velocidade das massas que constituem a serpentina
! DIMENSION, OUT
! V, DOUBLE :: o mesmo, para posicao
! DIMENSION, PARAMETER
! DIMENSION
! INTEGER, IN
! N :: numero de massas as quais compoem a serpentina
! NMAX :: tamanho computacional dos vetores

```

```

! INTEGER, OUT
! INTEGER, PARAMETER
! INTEGER
! DOUBLE, IN
! h :: passo de tempo = 1/M
! DOUBLE, OUT
! DOUBLE, PARAMETER
! DOUBLE
INTEGER, INTENT(IN) :: N, NMAX
DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: h
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX), INTENT(IN) :: Vf
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX), INTENT(OUT) :: V

! O METODO
V = V + h*Vf

END SUBROUTINE euler

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!          SUB-ROTINA A QUAL EXPORTA POSICAO E VELOCIDADE DA SERPENTINA      !
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
SUBROUTINE escreve_posicao(arquivo, V, LEN, N, NMAX, MAT1, MAT2)

IMPLICIT NONE
! DECLARACAO DE VARIAVEIS
! CHARACTER, IN
! arquivo :: nome do arquivo com valores de
!          :: posicao ou velocidade na serpentina
! CHARACTER, OUT
! CHARACTER, PARAMETER
! CHARACTER
! DIMENSION, IN
! V, DOUBLE :: vetor de posicao das massas que constituem a serpentina
! DIMENSION, OUT
! DIMENSION, PARAMETER
! DIMENSION
! INTEGER, IN
! LEN :: tamanho do nome do arquivo de saida
! MAT1 :: UNIT para o arquivo
! MAT2 :: o mesmo, para arquivo de apoio
! N :: numero de massas as quais compoem a serpentina
! NMAX :: tamanho computacional dos vetores
! INTEGER, OUT
! INTEGER, PARAMETER
! INTEGER
! ios :: IOSTAT
! j :: variavel para soma
! DOUBLE, IN
! DOUBLE, OUT

```

```

! DOUBLE, PARAMETER
! DOUBLE
INTEGER, INTENT(IN) :: LEN, MAT1, MAT2, N, NMAX
INTEGER :: ios, j
CHARACTER(LEN=LEN), INTENT(IN) :: arquivo
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX), INTENT(IN) :: V

! FORMATO
700 FORMAT(F22.15)

! ESCRIVENDO A POSICAO ARQUIVO DE SAIDA
WRITE (UNIT = MAT1, FMT = 700, IOSTAT = ios), V
IF (ios /= 0) THEN
  WRITE (UNIT = MAT2, FMT = '(A, TR3, A)'), &
    & "Erro ao escrever no arquivo ", arquivo
END IF

END SUBROUTINE escreve_posicao

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!           SUB-ROTINA A QUAL EXPORTA DEFORMACAO NAS SERPENTINAS           !
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
SUBROUTINE escreve_strain(arquivo, V, LEN, N, NMAX, MAT1, MAT2, lzero)

IMPLICIT NONE
! DECLARACAO DE VARIAVEIS
! CHARACTER, IN
!   arquivo :: nome do arquivo com valores de deformacao na serpentina
! CHARACTER, OUT
! CHARACTER, PARAMETER
! CHARACTER
! DIMENSION, IN
!   V, DOUBLE :: vetor de posicao das massas que constituem a serpentina
! DIMENSION, OUT
! DIMENSION, PARAMETER
! DIMENSION
!   S, DOUBLE :: vetor que armazenara strain
! INTEGER, IN
!   LEN :: tamanho do nome do arquivo de saida
!   MAT1 :: UNIT para o arquivo
!   MAT2 :: o mesmo, para arquivo de apoio
!   N :: numero de massas as quais compoem a serpentina
!   NMAX :: tamanho computacional dos vetores
! INTEGER, OUT
! INTEGER, PARAMETER
! INTEGER
!   ios :: IOSTAT
!   j :: variavel para soma
! DOUBLE, IN

```

```

! lzero :: comprimento natural das molas
! DOUBLE, OUT
! DOUBLE, PARAMETER
! DOUBLE
! d :: variavel para distancia entre duas massas
INTEGER, INTENT(IN) :: LEN, MAT1, MAT2, N, NMAX
INTEGER :: ios, j
CHARACTER(LEN=LEN), INTENT(IN) :: arquivo
DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: lzero
DOUBLE PRECISION :: d
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX), INTENT(IN) :: V
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(N) :: S

! FORMATO
600 FORMAT(F20.15)

! CALCULANDO O VETOR DE DEFORMACAO
DO j = 1, N-1
  CALL distancia(d, V(j+1), V(j), V(j+1+N), V(j+N))
  S(j) = (d - lzero)/lzero
END DO

! S(N) EH ARTIFICIO PARA LIDAR COM FORMATAcao NO MATHEMATICA
S(N) = 0

! ESCRIVENDO A DEFORMACAO NO ARQUIVO DE SAIDA
WRITE (UNIT = MAT1, FMT = 600, IOSTAT = ios), S
IF (ios /= 0) THEN
  WRITE (UNIT = MAT2, FMT = '(A, TR3, A)') , &
    & "Erro ao escrever no arquivo ", arquivo
END IF

END SUBROUTINE escreve_strain

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
! SUB-ROTINA A QUAL CHAMA AQUELAS AS QUAIS EXPORTAM OS RESULTADOS GERADOS !
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
SUBROUTINE block_write(arquivo_derivada, arquivo_posicao, arquivo_strain, &
  & arquivo_write, V, Vf, flag, it, LEN, N, NMAX, &
  & MAT_derivada, MAT_posicao, MAT_strain, MAT_write, &
  & lzero, CHECK)

IMPLICIT NONE
! DECLARACAO DE VARIAVEIS
! CHARACTER, IN
! arquivo_derivada :: nome do arquivo de saida com
! :: valores de velocidade da serpentina
! arquivo_posicao :: o mesmo, para perfil espacial da serpentina
! arquivo_strain :: o mesmo, para valores de deformacao na serpentina

```

```

! arquivo_write :: o mesmo, para arquivo auxiliar
! CHARACTER, OUT
! CHARACTER, PARAMETER
! CHARACTER
! DIMENSION, IN
! V, DOUBLE :: vetor de posicao das massas que constituem a serpentina
! Vf, DOUBLE :: o mesmo, para velocidade
! DIMENSION, OUT
! DIMENSION, PARAMETER
! DIMENSION
! INTEGER, IN
! flag :: indicador para fim da simulacao
! it :: numero da iteracao da simulacao
! LEN :: tamanho dos nomes de arquivo_derivada, _posicao, _strain, _write
! N :: numero de massas as quais compoem a serpentina
! NMAX :: tamanho computacional dos vetores
! MAT_derivada :: UNIT para o arquivo_derivada
! MAT_posicao :: o mesmo, para arquivo_posicao
! MAT_strain :: o mesmo, para arquivo_strain
! MAT_write :: o mesmo, para arquivo_write
! CHECK :: CHECK = 0 escreve para sub-rotina puxao,
!           CHECK = 1 escreve para sub-rotina canaleta
! INTEGER, OUT
! INTEGER, PARAMETER
! INTEGER
! DOUBLE, IN
! lzero :: comprimento natural das molas
! DOUBLE, OUT
! DOUBLE, PARAMETER
! DOUBLE
INTEGER, INTENT(IN) :: CHECK, flag, it, LEN, N, NMAX
INTEGER, INTENT(IN) :: MAT_posicao, MAT_strain, MAT_write, MAT_derivada
CHARACTER(LEN=LEN) :: arquivo_derivada, arquivo_posicao
CHARACTER(LEN=LEN) :: arquivo_strain, arquivo_write
DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: lzero
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX), INTENT(IN) :: V, Vf
777 FORMAT(A, TR3, I10)
787 FORMAT(A, TR3, I10, TR3, A, TR3, I6)

! PUXAO
IF (CHECK == 0) THEN

! EXPORTA VELOCIDADES
CALL escreve_posicao(arquivo_derivada, Vf, LEN, N, NMAX, &
& MAT_derivada, MAT_write)
WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = 777), "Written der", it

! EXPORTA POSICOES
CALL escreve_posicao(arquivo_posicao, V, LEN, N, NMAX, &

```

```

                & MAT_posicao, MAT_write)
WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = 777), "Written pos", it

! EXPORTA DEFORMACOES
CALL escreve_strain(arquivo_strain, V, LEN, N, NMAX, &
                  & MAT_strain, MAT_write, lzero)
WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = 777), "Written str", it

! CANALETA
ELSE IF (CHECK == 1) THEN

! EXPORTA VELOCIDADES
CALL escreve_posicao(arquivo_derivada, Vf, LEN, N, NMAX, &
                  & MAT_derivada, MAT_write)
WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = 787), "Written der", it, "flag", flag

! EXPORTA POSICOES
CALL escreve_posicao(arquivo_posicao, V, LEN, N, NMAX, &
                  & MAT_posicao, MAT_write)
WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = 787), "Written pos", it, "flag", flag

! EXPORTA DEFORMACOES
CALL escreve_strain(arquivo_strain, V, LEN, N, NMAX, &
                  & MAT_strain, MAT_write, lzero)
WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = 787), "Written str", it, "flag", flag

END IF

END SUBROUTINE block_write

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
! SUB-ROTINA A QUAL ATUALIZA O VETOR DE POSICAO INCLUINDO O ATRITO ESTATICO !
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
SUBROUTINE block_if(V, Dumv, Vf, C, flag, j, N, NMAX, &
                  & epsx, epsy, lzero, CHECK)

IMPLICIT NONE
! DECLARACAO DE VARIAVEIS
! CHARACTER, IN
! CHARACTER, OUT
! CHARACTER, PARAMETER
! CHARACTER
! DIMENSION, IN
! Vf, DOUBLE :: vetor de velocidade das massas que constituem a serpentina
! DIMENSION, OUT
! Dumv, DOUBLE :: o mesmo, para posicao, desta vez, mudo
! V, DOUBLE :: o mesmo, para posicao
! DIMENSION, PARAMETER
! DIMENSION

```

```

! INTEGER, IN
! C :: amplificacao do atrito estatico em y = 0
! j :: numero da iteracao da simulacao
! N :: numero de massas as quais compoem a serpentina
! NMAX :: tamanho computacional dos vetores
! CHECK :: se 0 block_if da sub-rotina puxao, se 1 block_if
!           da sub-rotina canaleta
! INTEGER, OUT
! flag :: indicador para fim da simulacao
! INTEGER, IN
! INTEGER, PARAMETER
! INTEGER
! DOUBLE, IN
! epsx :: condicao de parada na direcao x, lida de arquivo externo
! epsy :: o mesmo, para direcao y
! lzero :: comprimento natural das molas
! DOUBLE, OUT
! DOUBLE, PARAMETER
! DOUBLE
INTEGER, INTENT(IN) :: C, j, N, NMAX, CHECK
INTEGER, INTENT(OUT) :: flag
DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: epsx, epsy, lzero
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX), INTENT(IN) :: V, Vf
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX), INTENT(OUT) :: Dumv

! ATUALIZACAO DURANTE O PUXAO
IF (CHECK == 0) THEN

! CONDICAO NA DIRECAO X, AO LONGO DA CANALETA
IF (ABS(Vf(j)) > epsx) THEN
  Dumv(j) = V(j)
END IF

! CONDICAO NA DIRECAO Y, TRANSVERSALMENTE AA CANALETA
! ONDE A CANALETA OCORRE, Y = 0
IF (Dumv(j+N) == lzero) THEN
  IF (ABS(Vf(j+N)) > C*epsey) THEN
    Dumv(j+N) = V(j+N)
  END IF
END IF

! FORA DA CANALETA, Y \neq 0
ELSE
  IF (ABS(Vf(j+N)) > epsy) THEN
    Dumv(j+N) = V(j+N)
  END IF
END IF

! ATUALIZACAO APOS O PUXAO, CANALETA, FLAG = 2*N INDICA TERMINO DA SIMULACAO
ELSE IF (CHECK == 1) THEN

```

```

! CONDICAO NA DIRECAO X, AO LONGO DA CANALETA
IF (ABS(Vf(j)) > epsx) THEN
  Dumv(j) = V(j)
ELSE
  flag = flag + 1
END IF

! CONDICAO NA DIRECAO Y, TRANSVERSALMENTE AA CANALETA
! ONDE A CANALETA OCORRE, Y = 0
IF (Dumv(j+N) == lzero) THEN
  IF (ABS(Vf(j+N)) > C * epsy) THEN
    Dumv(j+N) = V(j+N)
  ELSE
    flag = flag + 1
  END IF
ELSE
  ! FORA DA CANALETA, Y \neq 0
  IF (ABS(Vf(j+N)) > epsy) THEN
    Dumv(j+N) = V(j+N)
  ELSE
    flag = flag + 1
  END IF
END IF

END IF

END SUBROUTINE block_if

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
! SUB-ROTINA A QUAL CHAMA AS ATUALIZACOES PRO PUXAO, DADO O TRAVAMENTO !
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
SUBROUTINE block_do(arquivo_derivada, arquivo_posicao, arquivo_strain, &
  & arquivo_write, V, Vf, i, C, LEN, N, NMAX, M, &
  & MAT_derivada, MAT_posicao, MAT_strain, MAT_write, &
  & P, Q, S, tp, epsx, epsy, h, lzero, velx, vely)

IMPLICIT NONE
! DECLARACAO DE VARIAVEIS
! CHARACTER, IN
! arquivo_derivada :: nome do arquivo de saida com valores
!                   :: de velocidade da serpentina
! arquivo_posicao :: o mesmo, para perfil espacial da serpentina
! arquivo_strain :: o mesmo, para valores de deformacao na serpentina
! arquivo_write :: o mesmo, para arquivo auxiliar
! CHARACTER, OUT
! CHARACTER, PARAMETER
! CHARACTER

```



```

! DIMENSION, IN
! DIMENSION, OUT
! V, DOUBLE :: vetor de posicao das massas que constituem a serpentina
! Vf, DOUBLE :: o mesmo, para velocidade
! DIMENSION, PARAMETER
! DIMENSION
! Dumv, DOUBLE :: o mesmo, para posicao, desta vez, mudo
! INTEGER, IN
! C :: amplificacao do atrito estatico em y = 0
! LEN :: tamanho dos nomes de arquivo_derivada, _posicao, _strain, _write
! i :: numero da iteracao da simulacao
! M :: numero de pontos da malha do intervalo temporal [0,1]
! MAT_derivada :: UNIT para o arquivo_derivada
! MAT_posicao :: o mesmo, para arquivo_posicao
! MAT_strain :: o mesmo, para arquivo_strain
! MAT_write :: o mesmo, para arquivo_write
! N :: numero de massas as quais compoem a serpentina
! NMAX :: tamanho computacional dos vetores
! P :: ponto o qual sofrera o puxao, lida de arquivo externo
! Q :: ponto de travamento, lida de arquivo externo
! S :: tamanho da ponta, lida de arquivo externo
! tp :: tempo de puxao, lida de arquivo externo
! INTEGER, OUT
! INTEGER, PARAMETER
! INTEGER
! j :: variavel para soma
! DOUBLE, IN
! epsx :: condicao de parada na direcao x, lida de arquivo externo
! epsy :: o mesmo, para direcao y
! h :: passo de tempo = 1/M
! lzero :: comprimento natural das molas
! velx :: velocidade de puxao na direcao x, lida de arquivo externo
! vely :: o mesmo, para direcao y
! DOUBLE, OUT
! DOUBLE, PARAMETER
! DOUBLE
INTEGER, INTENT(IN) :: C, LEN, i, M, MAT_derivada
INTEGER, INTENT(IN) :: MAT_posicao, MAT_strain, MAT_write
INTEGER, INTENT(IN) :: N, NMAX, P, Q, S, tp
INTEGER :: j, l
CHARACTER, INTENT(IN) :: arquivo_derivada, arquivo_posicao
CHARACTER, INTENT(IN) :: arquivo_strain, arquivo_write
DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: epsx, epsy, h, lzero, velx, vely
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX), INTENT(OUT) :: V, Vf
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX) :: Dumv

! ATUALIZANDO VELOCIDADES
! LOCAL DO PUXAO
DO j = P-S, P+S

```

```

    Vf(j) = velx
    Vf(j+N) = vely
END DO

! TRAVAMENTO
IF (Q > 0) THEN
    Vf(Q) = 0
    Vf(Q+N) = 0
END IF

! ATUALIZANDO POSICAO COM CONDICAO ATRITO ESTATICO E CANALETA
! DEFININDO O VETOR MUDO
Dumv = V

! PRE-ATUALIZANDO O VETOR DE POSICAO
CALL euler(V, Vf, N, NMAX, h)

! INSERINDO CONDICAO DE PARADA EM V, AO LADO ESQUERDO DO LOCAL DE PUXAO
DO j = 1, P-S-1
    CALL block_if(V, Dumv, Vf, C, 0, j, N, NMAX, epsx, epsy, lzero, 0)
END DO

! LOCAL DO PUXAO ROMPEU ATRITO ESTATICO
DO j = P-S, P+S
    Dumv(j) = V(j)
    Dumv(j+N) = V(j+N)
END DO

! INSERINDO CONDICAO DE PARADA EM V, AO LADO DIREITO DO LOCAL DE PUXAO
DO j = P+S+1, N
    CALL block_if(V, Dumv, Vf, C, 0, j, N, NMAX, epsx, epsy, lzero, 0)
END DO

! ATUALIZANDO VETOR DE POSICAO, DADO QUE A CONDICAO DE PARADA
V = Dumv

! EXPORTANDO DADOS
DO j = 1, 4
    l = M / 4
    IF (i == j* tp * l) THEN
        CALL block_write(arquivo_derivada, arquivo_posicao, arquivo_strain, &
            & arquivo_write, V, Vf, 0, i, LEN, N, NMAX, &
            & MAT_derivada, MAT_posicao, MAT_strain, &
            & MAT_write, lzero, 0)
    END IF
END DO

END SUBROUTINE block_do

```

```

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!      SUB-ROTINA A QUAL GARANTE AS CONDICÕES DE CONTORNO APOS O PUXAO      !
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
SUBROUTINE canaleta(V, Vf, C, N, NMAX, lzero, epsx, epsy, flag, h)

IMPLICIT NONE
! DECLARACAO DE VARIAVEIS
! CHARACTER, IN
! CHARACTER, OUT
! CHARACTER, PARAMETER
! CHARACTER
! DIMENSION, IN
! Vf, DOUBLE :: vetor de velocidade das massas que constituem a serpentina
! DIMENSION, OUT
! V, DOUBLE :: o mesmo, para posicao
! DIMENSION, PARAMETER
! DIMENSION
! Dumv, DOUBLE :: o mesmo, para posicao, desta vez, mudo
! INTEGER, IN
! C :: amplificacao do atrito estatico em y = 0
! N :: numero de massas as quais compoem a serpentina
! NMAX :: tamanho computacional dos vetores
! INTEGER, OUT
! flag :: indicador para fim da simulacao
! INTEGER, PARAMETER
! INTEGER
! j :: variavel para soma
! DOUBLE, IN
! lzero :: comprimento natural das molas
! epsx :: condicao de parada na direcao x, lida de arquivo externo
! epsy :: o mesmo, para direcao y
! h :: passo de tempo = 1/M
! DOUBLE, OUT
! DOUBLE, PARAMETER
! DOUBLE
INTEGER, INTENT(IN) :: N, NMAX, C
INTEGER, INTENT(OUT) :: flag
INTEGER :: j
DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: epsx, epsy, h, lzero
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX), INTENT(IN) :: Vf
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX), INTENT(OUT) :: V
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX) :: Dumv

! DEFININDO O VETOR MUDO
Dumv = V

! PRE-ATUALIZANDO O VETOR DE POSICAO
CALL euler(V, Vf, N, NMAX, h)

```

```

! INSERINDO CONDICAÇÃO DE PARADA EM V
DO j = 1, N
  CALL block_if(V, Dumv, Vf, C, flag, j, N, NMAX, epsx, epsy, lzero, 1)
END DO

! ATUALIZANDO VETOR DE POSIÇÃO, DADO QUE A CONDICAÇÃO DE PARADA
V = Dumv

END SUBROUTINE canaleta

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!          SUB-ROTINA A QUAL SIMULA A NANOMANIPULAÇÃO, O DITO PUXAO          !
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
SUBROUTINE puxao(arquivo_derivada, arquivo_posicao, arquivo_strain, &
                & arquivo_write, V, Vf, LEN, C, N, NMAX, M, MAT_derivada, &
                & MAT_posicao, MAT_strain, MAT_write, P, Q, S, tp, &
                & alphax, alphay, epsx, epsy, h, lzero, velx, vely)

IMPLICIT NONE
! DECLARAÇÃO DE VARIÁVEIS
! CHARACTER, IN
! arquivo_derivada :: nome do arquivo de saída com valores
!                   :: de velocidade da serpentina
! arquivo_posicao :: o mesmo, para perfil espacial da serpentina
! arquivo_strain :: o mesmo, para valores de deformação na serpentina
! arquivo_write :: o mesmo, para arquivo auxiliar
! CHARACTER, OUT
! CHARACTER, PARAMETER
! CHARACTER
! DIMENSION, IN
! DIMENSION, OUT
! V, DOUBLE :: vetor de posição das massas que constituem a serpentina
! Vf, DOUBLE :: o mesmo, para velocidade das massas
! DIMENSION, PARAMETER
! DIMENSION
! INTEGER, IN
! C :: amplificação do atrito estático em  $y = 0$ 
! LEN :: tamanho dos nomes de arquivo_derivada, _posicao, _strain, _write
! M :: número de pontos da malha do intervalo temporal [0,1]
! MAT_derivada :: UNIT para o arquivo_derivada
! MAT_posicao :: o mesmo, para arquivo_posicao
! MAT_strain :: o mesmo, para arquivo_strain
! MAT_write :: o mesmo, para arquivo_write
! N :: número de massas as quais compõem a serpentina
! NMAX :: tamanho computacional dos vetores
! P :: ponto o qual sofrera o puxão, lida de arquivo externo
! Q :: ponto de travamento, lida de arquivo externo
! S :: tamanho da ponta, lida de arquivo externo
! tp :: tempo de puxão, lida de arquivo externo

```

```

! INTEGER, OUT
! INTEGER, PARAMETER
! INTEGER
! i :: variavel para soma
! DOUBLE, IN
! alphax :: constante de mola divida por constante de dissipacao,
!           :: na direcao x
! alphay :: o mesmo, para direcao y, e tambem lida de arquivo externo
! epsx :: condicao de parada na direcao x, lida de arquivo externo
! epsy :: o mesmo, para direcao y
! h :: passo de tempo = 1/M
! lzero :: comprimento natural das molas
! velx :: velocidade de puxao na direcao x, lida de arquivo externo
! vely :: o mesmo, para direcao y
! DOUBLE, OUT
! DOUBLE, PARAMETER
! DOUBLE
INTEGER, INTENT(IN) :: C, LEN, M, MAT_derivada, MAT_posicao
INTEGER, INTENT(IN) :: MAT_strain, MAT_write
INTEGER, INTENT(IN) :: N, NMAX, P, Q, S, tp
INTEGER :: i
CHARACTER(LEN=LEN), INTENT(IN) :: arquivo_derivada, arquivo_posicao
CHARACTER(LEN=LEN), INTENT(IN) :: arquivo_strain, arquivo_write
DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: alphax, alphay, epsx, epsy
DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: h, lzero, velx, vely
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX), INTENT(OUT) :: V, Vf

IF (P > 0) THEN

! PUXAO EM t = 1, SEPARADO DO RESTO DO LOOP
! POR NAO NECESSITAR ATUALIZACAO DE VELOCIDADES
! block_do :: SUBROTINA A QUAL ATUALIZA OS VETORES PARA O PUXAO E OS EXPORTA
CALL block_do(arquivo_derivada, arquivo_posicao, arquivo_strain, &
              & arquivo_write, V, Vf, 1, C, LEN, N, NMAX, M, &
              & MAT_derivada, MAT_posicao, MAT_strain, MAT_write, &
              & P, Q, S, tp, epsx, epsy, h, lzero, velx, vely)

! PUXAO DE EM t = 2 ATE O FIM DO PUXAO
IF (tp*M > 1) THEN
DO i = 2, M*tp

! PRE-ATUALIZANDO VELOCIDADES
CALL fedo_2D(Vf, V, N, NMAX, alphax, alphay, lzero)

! PUXAO
CALL block_do(arquivo_derivada, arquivo_posicao, arquivo_strain, &
              & arquivo_write, V, Vf, i, C, LEN, N, NMAX, M, &
              & MAT_derivada, MAT_posicao, MAT_strain, MAT_write, &
              & P, Q, S, tp, epsx, epsy, h, lzero, velx, vely)

```

```

        END DO
    END IF

END IF

END SUBROUTINE puxao

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!           SUB-ROTINA QUE ARQUIVO DE APOIO                               !
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
SUBROUTINE escreve_apoio(arquivo, DATA, LEN1, LEN2, C, N, M, MAT, P, Q, &
                        & S, T, tint, tp, alphax, alphas, epsx, epsy, h, &
                        & lzero, velx, vely)

IMPLICIT NONE
! DECLARACAO DE VARIAVEIS
! CHARACTER, IN
!   arquivo :: nome do arquivo de apoio
!   DATA  :: data, no sentido estrito, lida de arquivo externo
! CHARACTER, OUT
! CHARACTER, PARAMETER
! CHARACTER
! DIMENSION, IN
! DIMENSION, OUT
! DIMENSION, PARAMETER
! DIMENSION
! INTEGER, IN
!   C  :: amplificacao do atrito estatico em y = 0
!   LEN1 :: tamanho dos nome do arquivo
!   LEN2 :: o mesmo, para DATA
!   M  :: numero de pontos da malha do intervalo temporal [0,1]
!   MAT :: UNIT para arquivo
!   N  :: numero de massas as quais compoem a serpentina
!   P  :: ponto o qual sofrera o puxao, lida de arquivo externo
!   Q  :: ponto de travamento, lida de arquivo externo
!   S  :: tamanho da ponta, lida de arquivo externo
!   T  :: tempo total da dinamica, lida de arquivo externo
!   tint :: tempo de interrupcao da dinamica, lida de arquivo externo
!   tp  :: tempo de puxao, lida de arquivo externo
! INTEGER, OUT
! INTEGER, PARAMETER
! INTEGER
!   ios :: IOSTAT
! DOUBLE, IN
!   alphax :: constante de mola divida por constante de dissipacao,
!           :: na direcao x
!   alphas :: o mesmo, para direcao y, e tambem lida de arquivo externo
!   epsx  :: condicao de parada na direcao x, lida de arquivo externo
!   epsy  :: o mesmo, para direcao y

```



```

SUBROUTINE principal(arquivo_derivada, arquivo_posicao, arquivo_strain, &
                    & arquivo_write, V, Vf, C, LEN, N, NMAX, M, MAT_derivada, &
                    & MAT_posicao, MAT_strain, MAT_write, P, Q, S, T, &
                    & tint, tp, alphax, alphay, epsx, epsy, &
                    & h, lzero, velx, vely)

IMPLICIT NONE
! DECLARACAO DE VARIAVEIS
! CHARACTER, IN
! arquivo_derivada :: nome do arquivo de saida com valores
!                   :: de velocidade da serpentina
! arquivo_posicao :: o mesmo, para perfil espacial da serpentina
! arquivo_strain :: o mesmo, para valores de deformacao na serpetina
! arquivo_write :: o mesmo, para arquivo auxiliar
! CHARACTER, OUT
! CHARACTER, PARAMETER
! CHARACTER
! DIMENSION, IN
! DIMENSION, OUT
! V, DOUBLE :: vetor de posicao das massas que constituem a serpentina
! Vf, DOUBLE :: o mesmo, para velocidade das massas
! DIMENSION, PARAMETER
! DIMENSION
! INTEGER, IN
! C :: amplificacao do atrito estatico em y = 0
! LEN :: tamanho dos nomes de arquivo_derivada, _posicao, _strain, _write
! M :: numero de pontos da malha do intervalo temporal [0,1]
! MAT_derivada :: UNIT para o arquivo_derivada
! MAT_posicao :: o mesmo, para arquivo_posicao
! MAT_strain :: o mesmo, para arquivo_strain
! MAT_write :: o mesmo, para arquivo_write
! N :: numero de massas as quais compoem a serpentina
! NMAX :: tamanho computacional dos vetores
! P :: ponto o qual sofrera o puxao, lida de arquivo externo
! Q :: ponto de travamento, lida de arquivo externo
! S :: tamanho da ponta, lida de arquivo externo
! T :: tempo total da dinamica, lida de arquivo externo
! tint :: tempo de interrupcao da dinamica, lida de arquivo externo
! tp :: tempo de puxao, lida de arquivo externo
! INTEGER, OUT
! INTEGER, PARAMETER
! INTEGER
! flag :: indicador para fim da simulacao
! i :: variavel para soma
! j :: o mesmo
! l :: o mesmo
! ios :: IOSTAT
! DOUBLE, IN
! alphax :: constante de mola dividida por constante de dissipacao,

```



```

!           :: na direcao x
! alphay :: o mesmo, para direcao y, e tambem lida de arquivo externo
! epsx :: condicao de parada na direcao x, lida de arquivo externo
! epsy :: o mesmo, para direcao y
! h :: passo de tempo = 1/M
! lzero :: comprimento natural das molas
! velx :: velocidade de puxao na direcao x, lida de arquivo externo
! vely :: o mesmo, para direcao y
! DOUBLE, OUT
! DOUBLE, PARAMETER
! DOUBLE
INTEGER, INTENT(IN) :: C, LEN, M, MAT_derivada, MAT_posicao
INTEGER, INTENT(IN) :: MAT_strain, MAT_write
INTEGER, INTENT(IN) :: N, NMAX, P, Q, S, T, tp
INTEGER, INTENT(OUT) :: tint
INTEGER :: flag, i, j, l, ios
CHARACTER(LEN=LEN), INTENT(IN) :: arquivo_derivada, arquivo_posicao
CHARACTER(LEN=LEN), INTENT(IN) :: arquivo_strain, arquivo_write
DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: alphax, alphay, epsx, epsy
DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: h, lzero, velx, vely
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX), INTENT(OUT) :: V, Vf

! ESCRIVENDO A CONDICAO INICIAL EM ARQUIVOS DE SAIDA
CALL block_write(arquivo_derivada, arquivo_posicao, arquivo_strain, &
                & arquivo_write, V, Vf, 0, 0, LEN, N, NMAX, MAT_derivada, &
                & MAT_posicao, MAT_strain, MAT_write, lzero, 0)

! PEDACO VESTIGIAL DE CODIGO PRA BUSCA D'ERROS
! GOTO 17

! PUXAO
IF (tp > 0) THEN
  CALL puxao(arquivo_derivada, arquivo_posicao, arquivo_strain, &
            & arquivo_write, V, Vf, LEN, C, N, NMAX, M, MAT_derivada, &
            & MAT_posicao, MAT_strain, MAT_write, &
            & P, Q, S, tp, alphax, alphay, epsx, epsy, &
            & h, lzero, velx, vely)
END IF

! DINAMICA APOS PUXAO
DO i = (tp*M + 1), T*M
  ! INDICADOR DE CONDICAO DE PARADA ZERADO
  flag = 0

  ! PRE-ATUALIZANDO VELOCIDADES
  ! ANTES, TODAS
  CALL fedo_2D(Vf, V, N, NMAX, alphax, alphay, lzero)

  ! DEPOIS, PONTO DE TRAVAMENTO

```

```

IF (Q > 0) THEN
  Vf(Q) = 0
  Vf(Q+N) = 0
END IF

! RELAXACAO
! DINAMICA COM DESCONTINUIDADE N'ADESAO
CALL canaletta(V, Vf, C, N, NMAX, lzero, epsx, epsy, flag, h)

! CONDICAO DE PARADA ATINGIDA PARA TODAS AS MASSAS
IF (flag == NMAX) THEN
  tint = i
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A, TR3, I10)'), &
    & "Condicao d'adesao alcancada em", tint

  ! ESCRREVENDO NOS ARQUIVOS DE SAIDA
  CALL block_write(arquivo_derivada, arquivo_posicao, arquivo_strain, &
    & arquivo_write, V, Vf, 0, tint, LEN, N, NMAX, &
    & MAT_derivada, MAT_posicao, MAT_strain, MAT_write, &
    & lzero, 0)

  ! TERMINANDO O PROGRAMA
  EXIT
END IF

! ESCRREVENDO NA RELAXACAO
DO j = 1, 5
  l = M/5
  IF (i == tp*M + j*(T - tp)*l) THEN

    ! ESCRREVENDO NOS ARQUIVOS DE SAIDA
    CALL block_write(arquivo_derivada, arquivo_posicao, arquivo_strain, &
      & arquivo_write, V, Vf, flag, i, LEN, N, NMAX, &
      & MAT_derivada, MAT_posicao, MAT_strain, MAT_write, &
      & lzero, 1)

  END IF
END DO

END DO

! COLOCANDO O ENDFILE EM arquivo_posicao
17 ENDFILE(UNIT = MAT_posicao, IOSTAT = ios)
IF (ios /= 0) THEN
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Erro no comando ENDFILE, posicao."
END IF

! CHECK
WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Pronto, posicao."

```

```

! COLOCANDO O ENDFILE EM arquivo_strain
ENDFILE(UNIT = MAT_strain, IOSTAT = ios)
IF (ios /= 0) THEN
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Erro no comando ENDFILE, strain."
END IF

! CHECK
WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Pronto, strain."

! COLOCANDO O ENDFILE EM arquivo_derivada
ENDFILE(UNIT = MAT_derivada, IOSTAT = ios)
IF (ios /= 0) THEN
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Erro no comando ENDFILE, derivada."
END IF

! CHECK
WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Pronto, derivada."

END SUBROUTINE principal

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
! SUB-ROTINA A QUAL ATUALIZA VETOR DE VELOCIDADES PELA EQUACAO DIFERENCIAL !
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
SUBROUTINE fedo_2D(Vf, V, N, NMAX, alphax, alphay, lzero)

IMPLICIT NONE
! DECLARACAO DE VARIAVEIS
! CHARACTER, IN
! CHARACTER, OUT
! CHARACTER, PARAMETER
! CHARACTER
! DIMENSION, IN
! V, DOUBLE :: vetor de posicao das massas que constituem a serpentina
! DIMENSION, OUT
! Vf, DOUBLE :: o mesmo, para velocidade das massas
! DIMENSION, PARAMETER
! DIMENSION
! INTEGER, IN
! N :: numero de massas as quais compoem a serpentina
! NMAX :: tamanho computacional dos vetores
! INTEGER, OUT
! INTEGER, PARAMETER
! INTEGER
! i :: variavel para soma
! DOUBLE, IN
! alphax :: constante de mola divida por constante de dissipacao,
!           :: na direcao x
! alphay :: o mesmo, para direcao y, e tambem lida de arquivo externo
! lzero :: comprimento natural das molas

```

```

! DOUBLE, OUT
! DOUBLE, PARAMETER
! DOUBLE
! REAL
! u :: variavel para pstrain
! u2 :: o mesmo
INTEGER, INTENT(IN) :: N, NMAX
INTEGER :: i
DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: lzero, alphax, alphay
DOUBLE PRECISION :: u, u2
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX), INTENT(IN) :: V
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX), INTENT(OUT) :: Vf

! CASOS DE FRONTEIRA: i = 1, N, N+1, 2N
CALL pstrain(u, V(2), V(1), V(2+N), V(1+N), lzero)
Vf(1) = alphax * u * (V(2) - V(1))
Vf(1+N) = alphax * u * (V(2+N) - V(1+N))

CALL pstrain(u, V(N), V(N-1), V(N+N), V(N-1+N), lzero)
Vf(N) = - alphax * u * (V(N) - V(N-1))
Vf(N+N) = - alphay * u * (V(N+N) - V(N-1+N))

! CASOS DO MEIO
DO i = 2, N-1
  CALL pstrain(u, V(i+1), V(i), V(i+1+N), V(i+N), lzero)
  CALL pstrain(u2, V(i), V(i-1), V(i+N), V(i-1+N), lzero)
  Vf(i) = alphax * (u * V(i+1) + u2 * V(i-1) - (u + u2) * V(i))
  Vf(i+N) = alphay * (u * V(i+1+N) + u2 * V(i-1+N) - (u + u2) * V(i+N))
END DO

END SUBROUTINE fedo_2D

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
! SUB-ROTINA A QUAL ADAPTA PONTA A QUAL NANOMANIPULA SERPENTINA AAS BORDAS !
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
SUBROUTINE S_adaptar(N, P, S)

IMPLICIT NONE
! DECLARACAO DE VARIAVEIS
! CHARACTER, IN
! CHARACTER, OUT
! CHARACTER, PARAMETER
! CHARACTER
! DIMENSION, IN
! DIMENSION, OUT
! DIMENSION, PARAMETER
! DIMENSION
! INTEGER, IN
! N :: numero de massas as quais compoem a serpentina

```

```

! P :: ponto o qual sofrera o puxao, lida de arquivo externo
! INTEGER, OUT
! S :: tamanho da ponta, lida de arquivo externo e adaptada
!   :: por esta SUB-ROTINA
! INTEGER, PARAMETER
! INTEGER
! DOUBLE, IN
! DOUBLE, OUT
! DOUBLE, PARAMETER
! DOUBLE
INTEGER, INTENT(IN) :: N, P
INTEGER, INTENT(OUT) :: S

! PONTA SAI DA EXTREMIDADE INFERIOR
IF (P-S < 1) THEN
  S = P-1

! PONTA SAI DA EXTREMIDADE SUPERIOR
ELSE IF (P+S > N) THEN
  S = N-P

! SE S < N/2, QUANDO P < N/2, P+S < N
!   -> PRIMEIRO IF PODE OCORRER, SEGUNDO NAO.
! SE S < N/2, QUANDO P > N/2, P-S > 1 (POIS P E S SAO INTEIROS)
!   -> SEGUNDO IF PODE OCORRER, PRIMEIRO NAO.
! ASSIM, S < S_max <= N/2 GARANTE EFICIENCIA DO CRITERIO
! (SE S < N/2, QUANDO P = N/2, NENHUM DOS DOIS IF'S OCORREM).
END IF

END SUBROUTINE S_adaptar

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
! SUB-ROTINA QUE CONFERE DETALHES ESSENCIAIS AO FUNCIONAMENTO DO PROGRAMA !
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
SUBROUTINE check_operacional(N, MAT_write, P, Q, S, S_max, &
& T, tp, alphax, alphay, h, FLAG)

IMPLICIT NONE
! DECLARACAO DE VARIAVEIS
! CHARACTER, IN
! CHARACTER, OUT
! CHARACTER, PARAMETER
! CHARACTER
! DIMENSION, IN
! DIMENSION, OUT
! DIMENSION, PARAMETER
! DIMENSION
! INTEGER, IN
! N :: numero de massas as quais compoem a serpentina

```

```

! MAT_write :: UNIT para o arquivo_write
! P :: ponto o qual sofrera o puxao, lida de arquivo externo
! Q :: ponto de travamento, lida de arquivo externo
! S :: tamanho da ponta, lida de arquivo externo
! S_max :: tamanho maximo da ponta, fazer menor que N/2
! T :: tempo total da dinamica, lida de arquivo externo
! tp :: tempo de puxao, lida de arquivo externo
! INTEGER, OUT
! FLAG :: indicador que determina se simulacao continua ou nao
! INTEGER, PARAMETER
! INTEGER
! DOUBLE, IN
! alphax :: constante de mola divida por constante de dissipacao,
!           :: na direcao x
! alphay :: o mesmo, para direcao y, e tambem lida de arquivo externo
! DOUBLE, OUT
! DOUBLE, PARAMETER
! DOUBLE

! INTEGER, OUT

! INTEGER, IN
INTEGER, INTENT(IN) :: N, MAT_write, P, Q, S, S_max, T, tp
INTEGER, INTENT(OUT) :: FLAG
DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: alphax, alphay, h

! ESTABILIDADE DO ALGORITMO
IF (h * alphax > .5 .OR. h * alphay > .5) THEN
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), " alpha > M/2. Mude M ou h."
  FLAG = 1
END IF

! TEMPO DE PUXAO MAIOR QUE TEMPO TOTAL
IF (tp < 0 .OR. tp > T) THEN
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "T e tp incompativeis."
  FLAG = 1
END IF

! Q E P FORA DO NUMERO DE MASSAS
IF (Q < 0 .OR. Q > N .OR. P < 0 .OR. P > N) THEN
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Q ou P incompativel."
  FLAG = 1
END IF

! S NEGATIVO NAO PODE
IF (S < 0) THEN
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "S negativo."
  FLAG = 1
END IF

```

```

! S MAIOR QUE TAMANHO LIMITE DA PONTA
IF (S > S_max) THEN
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "S maior que o permitido."
  FLAG = 1
END IF

! Q DENTRO DA PONTA
IF (P-S-1 < Q .AND. Q < P+S+1) THEN
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Q incompativel."
  FLAG = 1
END IF

END SUBROUTINE check_operacional

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!!          PROGRAMA PARA SIMULACAO DA EQUACAO ELASTODINAMICA          !!
!!    MODELANDO FENOMENOLOGIA DE SERPENTINA SOBRE SUBSTRATO DE QUARTZO    !!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
PROGRAM puxao_inin_der

IMPLICIT NONE
! DECLARACAO DE VARIAVEIS
! CHARACTER, PARAMETER
! arquivo_inin :: o mesmo, para arquivo com condicao inicial
! arquivo_read :: o mesmo, para parametros de entrada
! CHARACTER
! arquivo_derivada :: nome do arquivo de saida com valores
!                   :: de velocidade da serpentina
! arquivo_posicao :: o mesmo, para perfil espacial da serpentina
! arquivo_strain :: o mesmo, para valores de deformacao na serpentina
! arquivo_write :: o mesmo, para arquivo auxiliar
! DATA :: data, no sentido estrito, lida de arquivo externo
! DIMENSION, PARAMETER
! DIMENSION
! V, DOUBLE :: vetor de posicao das massas que constituem a serpentina
! Vf, DOUBLE :: o mesmo, para velocidade das massas
! INTEGER, PARAMETER
! LEN1 :: tamanho dos nomes de arquivo_inin e arquivo_read
! LEN2 :: o mesmo, para arquivo_derivada, _posicao, _strain, _write
! LEN3 :: o mesmo, para DATA
! M :: numero de pontos da malha do intervalo temporal [0,1]
! MAT_derivada :: UNIT para o arquivo_derivada
! MAT_inin :: o mesmo, para arquivo_inin
! MAT_posicao :: o mesmo, para arquivo_posicao
! MAT_read :: o mesmo, para arquivo_read
! MAT_strain :: o mesmo, para arquivo_strain

```

```

! MAT_write :: o mesmo, para arquivo_write
! N :: numero de massas as quais compoem a serpentina
! NMAX :: tamanho computacional dos vetores
! S_max :: tamanho maximo da ponta, fazer menor que N/2
! INTEGER
! C :: amplificacao do atrito estatico em y = 0, lida
!   :: de arquivo externo
! FLAG :: indicador para conferencias operacionais
! i :: variavel para soma
! j :: o mesmo
! ios :: IOSTAT
! P :: ponto o qual sofrera o puxao, lida de arquivo externo
! Q :: ponto de travamento, lida de arquivo externo
! S :: tamanho da ponta, lida de arquivo externo
! T :: tempo total da dinamica, lida de arquivo externo
! tint :: tempo de interrupcao da dinamica, lida de arquivo externo
! tp :: tempo de puxao, lida de arquivo externo
! DOUBLE, PARAMETER
! lzero :: comprimento natural das molas
! DOUBLE
! alphax :: constante de mola divida por constante de dissipacao,
!         :: na direcao x
! alphay :: o mesmo, para direcao y, e tambem lida de arquivo externo
! eme :: M real, para dar h
! epsx :: condicao de parada na direcao x, lida de arquivo externo
! epsy :: o mesmo, para direcao y
! h :: passo de tempo = 1/M
! velx :: velocidade de puxao na direcao x, lida de arquivo externo
! vely :: o mesmo, para direcao y
INTEGER, PARAMETER :: LEN1 = 13, LEN2 = 24, LEN3 = 11
INTEGER, PARAMETER :: MAT_derivada = 17, MAT_inin = 18      ! NUNCA UNIT = 6
INTEGER, PARAMETER :: MAT_posicao = 19, MAT_write = 20      ! NUNCA UNIT = 6
INTEGER, PARAMETER :: MAT_strain = 21, MAT_read = 22       ! NUNCA UNIT = 6
INTEGER, PARAMETER :: M = 100000, N = 25000, NMAX = 2 * N, S_max = N/100
INTEGER :: C, FLAG, i, j, ios, P, Q, S, T, tint = 0, tp
CHARACTER(LEN=LEN1), PARAMETER :: arquivo_inin = "inin.txt"
CHARACTER(LEN=LEN1), PARAMETER :: arquivo_read = "read_inin.txt"
CHARACTER(LEN=LEN2) :: arquivo_derivada, arquivo_posicao
CHARACTER(LEN=LEN2) :: arquivo_strain, arquivo_write
CHARACTER(LEN=LEN3) :: DATA
DOUBLE PRECISION, PARAMETER :: lzero = 1
DOUBLE PRECISION :: alphax, alphay, eme, epsx, epsy, h, velx, vely
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NMAX) :: V, Vf, Vinin

! LENDO OS PARAMETROS DE ENTRADA
! FORMATO DE LEITURA: DATA, alphax, alphay, epsx, epsy,
!                   : C, P, Q, S, T, tp, velx, vely
702 FORMAT(A11/, F10.3/, F10.3/, F6.4/, F6.4/, &
           & I6/, I6/, I6/, I4/, I10/, I5/, F7.3/, F7.3)

```



```
! ABRINDO ARQUIVO COM PARAMETROS DE ENTRADA
OPEN (UNIT = MAT_read, FILE = arquivo_read, STATUS = "OLD", &
      & IOSTAT = ios, ACTION = "READ")
IF (ios /= 0) THEN
  PRINT*, "Erro no OPEN read.txt."
  GOTO 334
END IF

! LENDO ARQUIVO COM PARAMETROS DE ENTRADA
READ (UNIT = MAT_read, FMT = 702, IOSTAT = ios), DATA, alphax, alphay, &
      & epsx, epsy, C, P, Q, S, &
      & T, tp, velx, vely

IF (ios /= 0) THEN
  PRINT*, "Erro no READ read.txt."
  GOTO 334
END IF

! PARTICAO EM DOUBLE
eme = M
h = 1/eme

! ABRINDO ARQUIVO DE APOIO
arquivo_write = "pxin_log_//DATA//".txt"
OPEN (UNIT = MAT_write, FILE = arquivo_write, STATUS = "NEW", &
      & IOSTAT = ios, ACTION = "READWRITE")
IF (ios == 0) THEN
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A, TR3, A)'), &
        & "Consegui, apoio.", arquivo_write
ELSE
  PRINT*, "Nome nao eh NEW."
  GOTO 334
END IF

! ALGUMAS CONFERENCIAS
FLAG = 0
CALL check_operacional(N, MAT_write, P, Q, S, S_max, &
                      & T, tp, alphax, alphay, h, FLAG)
IF (FLAG == 1) THEN
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), &
        & "Conferencias operacionais mal-sucedidas."
  GOTO 217
ELSE
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), &
        & "Conferencias operacionais bem-sucedidas."
END IF

! CORRIGINDO TAMANHO DA PONTA CASO PONTO DE PUXAO ESTEJA PROXIMO
! DOS LIMITES DA SERPENTINA
```

```

CALL S_adaptar(N, P, S)

! CRIANDO ARQUIVO DE POSICAO
arquivo_posicao = "pxin_pos_//DATA//".dat"
WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A, TR3, A)'), "Arquivo dados:", &
& arquivo_posicao
OPEN (UNIT = MAT_posicao, FILE = arquivo_posicao, STATUS = "NEW", &
& IOSTAT = ios, ACTION = "READWRITE")
IF (ios == 0) THEN
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Consegui, posicao."
ELSE
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Nao consegui criar o arquivo &
& de posicao. Tente de novo."

  GOTO 217
END IF

! CRIANDO ARQUIVO DE STRAIN
arquivo_strain = "pxin_str_//DATA//".dat"
WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A, TR3, A)'), "Arquivo strain:", &
& arquivo_strain
OPEN (UNIT = MAT_strain, FILE = arquivo_strain, STATUS = "NEW", &
& IOSTAT = ios, ACTION = "READWRITE")
IF (ios == 0) THEN
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Consegui, strain."
ELSE
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Nao consegui criar o arquivo &
& de strain. Tente de novo."

  GOTO 217
END IF

! CRIANDO ARQUIVO DE DERIVADA
arquivo_derivada = "pxin_der_//DATA//".dat"
WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A, TR3, A)'), "Arquivo derivada:", &
& arquivo_derivada
OPEN (UNIT = MAT_derivada, FILE = arquivo_derivada, STATUS = "NEW", &
& IOSTAT = ios, ACTION = "READWRITE")
IF (ios == 0) THEN
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Consegui, derivada."
ELSE
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Nao consegui criar o arquivo &
& de derivada. Tente de novo."

  GOTO 217
END IF

! ABRINDO CONDICAO INICIAL
WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A, TR3, A)'), "Arquivo condicao inicial:", &
& arquivo_inin
OPEN (UNIT = MAT_inin, FILE = arquivo_inin, &
& STATUS = "OLD", IOSTAT = ios, ACTION = "READ")

```

```
IF (ios == 0) THEN
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Consegui, inin."
ELSE
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Nao consegui abrir arquivo com &
& condicao inicial. Tente de novo."

  GOTO 217
END IF

! LENDO A CONDICAO INICIAL
717 FORMAT(F22.15)
READ (UNIT = MAT_inin, FMT = 717, IOSTAT = ios), (Vinin(j), j=1, NMAX)
IF (ios /= 0) THEN
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Erro no READ inin.txt."
  GOTO 217
END IF

! CONDICOES INICIAIS
V = Vinin
CALL fedo_2D(Vf, V, N, NMAX, alphax, alphay, lzero)

! SUB-ROTINA A QUAL GERA A DINAMICA E ESCREVE ARQUIVOS DE SAIDA
CALL principal(arquivo_derivada, arquivo_posicao, arquivo_strain, &
& arquivo_write, V, Vf, C, LEN2, N, NMAX, M, MAT_derivada, &
& MAT_posicao, MAT_strain, MAT_write, P, Q, S, T, tint, tp, &
& alphax, alphay, epsx, epsy, h, lzero, velx, vely)

! SUB-ROTINA A QUAL ESCREVE ARQUIVO AUXILIAR
CALL escreve_apoio(arquivo_write, DATA, LEN2, LEN3, C, N, M, MAT_write, &
& P, Q, S, T, tint, tp, alphax, alphay, epsx, epsy, &
& h, lzero, velx, vely)

! SE CHEGOU ATE AQUI, PROGRAMA CONCLUIU-SE
GOTO 120

! PROGRAMA TEVE ALGUM ERRO
217 WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Pronto, nem tudo bem."
  WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A)'), "Algum erro essencial &
& ao funcionamento do programa."

! PROGRAMA ACABOU BEM
120 WRITE (UNIT = MAT_write, FMT = '(A, TR3, A)'), "Pronto, bom!", &
& arquivo_write

! COLOCANDO O ENDFILE
ENDFILE(UNIT = MAT_write)

334 tint = -1

END PROGRAM puxao_inin_der
```



## Referências Bibliográficas

- [1] JÓRIO, A., DRESSELHAUS, M., SAITO, R., DRESSELHAUS, G. F. *Raman spectroscopy in graphene related systems*. Wiley-VCH, Alemanha, 1ª edição (2011)
- [2] SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, Reino Unido, 1ª edição (1998)
- [3] REICH, S., THOMSEN, C., MAULTZSCH, J. *Carbon nanotubes. Basic concepts and physical properties*. Wiley-VCH, Alemanha, 1ª edição (2003)
- [4] JÓRIO, A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. (Editores) *Carbon nanotubes. Advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*. Springer-Verlag, Alemanha, 1ª edição (2008)
- [5] FEYNMAN, R. P., LEIGHTON, R. B., SANDS, M. *The Feynman lectures on physics, volume I*. Addison-Wesley Publishing Company, Estados Unidos, 1ª edição (1963)
- [6] FERRARO, J. R., NAKAMOTO, K., BROWN, C. W. *Introductory Raman spectroscopy*. Academic Press, Estados Unidos, 2ª edição (2003)
- [7] SALA, O. *Fundamentos de espectroscopia Raman e no infra-vermelho*. Editora Unesp, Brasil, 2ª edição (2008)
- [8] PELLETIER, M. J. (Editor) *Analytical applications of Raman spectroscopy*. Blackwell Science, Reino Unido, 1ª edição (1999)
- [9] DE TOLEDO PIZA, A. F. R. *Mecânica Quântica*. Edusp, Brasil, 2ª edição (2009)
- [10] LANDAU, L. D., LIFSHITZ, E. M. *Course of theoretical physics, volume 7. Theory of elasticity*. Pergamon Press, Reino Unido, 3ª edição (1986)

- [11] MARSDEN, J. E., HUGHES, T. J. R. *Mathematical foundations of elasticity*. Dover, Estados Unidos (1994), republicação integral e corrigida da versão originalmente lançada pela Prentice Hall, Estados Unidos (1983)
- [12] ASHCROFT, N. W., MERMIM, N. D. *Solid state physics*. Brooks/Cole Cengage Learning, Estados Unidos, 1<sup>a</sup> edição (1976)
- [13] ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, Estados Unidos, 3<sup>a</sup> edição (2011)
- [14] BORN, M., HUANG, K. *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford University Press, Reino Unido, 1<sup>a</sup> edição (1964)
- [15] JONES, W., MARCH, N. H. *Theoretical solid state physics, volume I*. Dover, Estados Unidos, 1<sup>a</sup> edição (1985)
- [16] ZIMAN, J. M. *Principles of the theory of solids*. Cambridge University Press, Reino Unido, 1<sup>a</sup> edição (1964)
- [17] MANDEL, L. WOLF, E. *Optical coherence and quantum optics*. Cambridge University Press, Reino Unido, 1<sup>a</sup> edição (1995)
- [18] CALVINO, I. *Por que ler os clássicos?* Companhia das Letras, Brasil, 1<sup>a</sup> edição (1993)
- [19] GOLDSTEIN, H., POOLE, C., SAFKO, J. *Classical mechanics*. Addison Wesley, Estados Unidos, 3<sup>a</sup> edição (2002)
- [20] BARATA, J. C. A. *Curso de física-matemática*. Livro online, versão de 11 de outubro de 2012, 2069 páginas: [http://denebola.if.usp.br/jbarata/Notas\\_de\\_aula/capitulos.html](http://denebola.if.usp.br/jbarata/Notas_de_aula/capitulos.html) (acessado em 07 de novembro de 2012)
- [21] MEYER, E., OVERNEY, R. M., DRANSFEL, K., GYALOG, T. *Nanoscience, friction and rheology on the nanometer scale*. World Scientific, Singapura, 1<sup>a</sup> edição (2002)
- [22] ELLIS, T. M. R., PHILIPS, I. R., LAHEY, T. M. *Fortran 90 programming*. Addison-Wesley Publishing Company, Reino Unido, 1<sup>a</sup> edição (1994)
- [23] KOONIN, S. E., MEREDITH, D. C. *Computational physics, Fortran version*. Addison-Wesley Publishing Company, Estados Unidos, 1<sup>a</sup> edição (1990)

- [24] BURDEN, R. L., FAIRES, J. D. *Numerical analysis*. Thomson Brooks/Cole, Estados Unidos, 8<sup>a</sup> edição (2005)
- [25] LEITE, C. F. *Estudo de elétrons e fônons em nanotubos de carbono por espalhamento Raman*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais (2005)
- [26] CANCELO, L. G. O. L. *Raman spectroscopy of nanographites*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais (2006)
- [27] MACIEL, I. O. *Estudo de dopagem em nanotubos de carbono por espectroscopia Raman*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais (2009)
- [28] ARAÚJO, P. A. T. *Study of electrostatic shielding and environmental interactions in carbon nanotubes by resonant Raman spectroscopy*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais (2010)
- [29] SOARES, J. S. *Estudo da interação de nanotubos de carbono com substrato de quartzo cristalino*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais (2011)
- [30] SOUZA, M. *Ressonância simples versus dupla ressonância nos modos tangenciais de nanotubos de carbono*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais (2003)
- [31] MAXIMIANO, R. V. *Espectroscopia de campo-próximo em sistemas bi-dimensionais*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais (2012)
- [32] IJIMA, S., ICHIHASHI, T. *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. *Nature*, 363, pp. 603 - 605 (1993), DOI:10.1038/363603a0
- [33] MOORE, G. E. *Cramming more components onto integrated circuits*. *Electronics*, 38, 8 (1965)
- [34] FEYNMAN, R. P. *A space-time approach to non-relativistic Quantum Mechanics*. *Reviews of Modern Physics*, 20, p. 367 - 387 (1948)
- [35] GEBLINGER, N., *et al.* *Self-organized carbon nanotube serpentines*. *Nature Nanotechnology*, 3, 4, pp. 195 - 200 (2008)
- [36] WHITESIDES, G. M., GRZYBOWSKI, B. *Self-assembly at all scales*. *Science*, 295, pp. 2418 - 2421 (2002)

- [37] YARDEN, T. S., JOSELEVICH, E. *“Drawing with nanotubes”: creating nanowires with complex geometries by pulsed electrodeposition on self-organized carbon nanotube patterns*. Nano Letters, 10, pp. 4742 - 4749 (2010), DOI: 10.1021/nl103270s
- [38] WANG, M. C. P., GATES, B. D. *Direct assembly of nanowires*. Materials Today, 12, 5, pp. 34 - 43 (2009)
- [39] SOUZA FILHO, A. G., *et al.* *Strain-induced interference effects on the resonance Raman cross section of carbon nanotubes*. Physical Review Letters, 95, p. 217403 (2005)
- [40] MARTYNIUK, M., *et al.* *Stress in low-temperature plasma enhanced chemical vapour deposited silicon nitride thin films*. Smart Materials and Structures, 15, pp. S29 - S38 (2006)
- [41] SOARES, J. S., *et al.* *Modulating the electronic properties along carbon nanotube via tube-substrate interaction*. Nano Letters, 10, pp. 5043 - 5048 (2010)
- [42] DUAN, X., *et al.* *Resonant Raman spectroscopy of individual strained single-wall carbon nanotubes*. Nano Letters, 7, 7, pp. 2116 - 2121 (2007)
- [43] RAMAN, C. V. *A New Radiation*. Indian Journal of Physics, 2, pp. 387 - 398 (1928)
- [44] SATIO, R., *et al.* *Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes*. Advances in Physics, 60, 3, pp. 413 - 550 (2011)
- [45] REICH, S., *et al.* *Shear strain in carbon nanotubes under hydrostatic pressure*. Physical Review B, 61, 20, pp. R13389 - R13392 (2000)
- [46] LEEUW, T. K., *et al.* *Strain measurements on individual single-walled carbon nanotubes in polymer host: structure-dependent spectral shifts and load transfer*. Nano Letters, 8, 3, pp. 826 - 831 (2008)
- [47] CHANG, C. W., *et al.* *Solid-state thermal rectifier*. Science, 314, pp. 1121 - 1124 (2006)
- [48] PEREIRA, E. *Graded anharmonic crystals as genuine thermal diodes: analytical description of rectification and negative differential thermal resistance*. Physical Review E, 82, p. 040101(R) (2010)
- [49] PEREIRA, E. *Sufficient conditions for thermal rectification in general graded materials*. Physical Review E, 83, 031106 (2011)



- [50] WANG, J., *et al.* *Thermal retification in graded materials*. Physical Review E, 86, p. 010101(R) (2012)
- [51] LUDVIG, P., *et al.* *Using converter dust to produce low cost cementitious composites by in situ carbon nanotube and nanofiber synthesis*. Materials, 4, pp. 575 - 584 (2011), DOI: 10.3390/ma4030575
- [52] QU, L., *et al.* *Carbon nanotube arrays with strong shear binding-on and easy normal lifting-off*. Science, 322, pp. 238 - 242 (2008)
- [53] VEEDU, V., *et al.* *Multifunctional composites using reinforced laminae with carbon-nanotube forests*. Nature Materials, 5, pp. 457 - 462 (2006)
- [54] HALL, L. J., *et al.* *Sign change of Poisson's ratio for carbon nanotube sheets*. Science, 25, 320, pp. 504 - 507 (2008)
- [55] MICHELL, J. H. *On the direct determination of stress in an elastic solid, with application to the theory of plates..* Proc. London. Math. Soc. 31 (1) 100-124 (1899)
- [56] SMEKAL, A. *Zur Quantentheorie der Dispersion*. Naturwissenschaften, 11, 43, pp. 873 - 875 (1920), DOI: 10.1007/BF01576902.
- [57] LU, W., LIEBER, C. M. *Nanoelectronics from the bottom up*. Nature Materials, 6, pp. 842 - 850 (2007)
- [58] ISMACH, A., *et al.* *Atomic-step-templated formation of single wall carbon nanotube patterns*. Angewandte Chemie International Edition, 43, pp. 6140 - 6143 (2004), DOI: 10.1002/anie.200460356
- [59] ISMACH, A., *et al.* *Carbon nanotube graphoepitaxy: highly oriented growth by faceted nanosteps*. Journal of the American Chemical Society, 127, 33, pp. 11554 - 11555 (2005), DOI: 10.1021/ja052759m
- [60] ISMACH, A., JOSELEVICH, E. *Orthogonal self-assembly of carbon nanotube crossbar architectures by simultaneous graphoepitaxy and field-directed growth*. Nano Letters, 6, 8, pp. 1706 - 1710 (2006), DOI: 10.1021/nl0610026
- [61] CRONIN, S. B., *et al.* *Raman spectra of atomic-force-microscope modified single-wall nanotubes*. Physical Review Letters, 93, 16, p. 167401 (2004)
- [62] WU, G., *et al.* *Raman modes of the deformed single-wall carbon nanotubes*. Physical Review B, 72, p. 115411 (2005)

- [63] SON, H., *et al.* *Strain and friction induced by van der Waals interaction in individual single walled carbon nanotubes.* Applied Physics Letters, 90, p. 253113 (2007)
- [64] LUDVIG, P., *et al.* *Using converter dust to produce low cost cementitious composites by in situ carbon nanotube and nanofiber synthesis.* Materials, 4, pp. 575 - 584 (2011), DOI: 10.3390/ma4030575
- [65] YANG, L., HAN, J. *Electronic structure of deformed carbon nanotubes.* Physical Review Letters, 85, 1, pp. 154 - 157 (2000)
- [66] HADJIEV, V. G., *et al.* *Buckling instabilities of octadecylamine functionalized carbon nanotubes embedded in epoxy.* Composites Science and Technology, 66, pp. 128 - 136 (2006)
- [67] COX, H. L., *et al.* *The elasticity and strength of paper and other fibrous materials.* British Journal of Applied Physics, 3, pp. 72 - 79 (1952)
- [68] HAQUE, A., RAMASETTY, A. *Theoretical study of stress transfer in carbon nanotube reinforced polymer matrix composites.* Composite Structures, 71, pp. 68 - 77 (2005)
- [69] YAKOBSON, B. I., *et al.* *Atomistic theory of mechanical relaxation in fullerene nanotubes.* Carbon, 38, pp. 1675 - 1680 (2000)
- [70] FRANKLAND, S. J. V., *et al.* *Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces.* Journal of Physical Chemistry B, 106, pp. 3046 - 3048 (2002)
- [71] STEINER, M., *et al.* *How does the substrate affect the Raman and excited spectra of a carbon nanotube?* Applied Physics A, 96, pp. 271 - 282 (2009)
- [72] WHITTAKER, J. D., *et al.* *Measurement of the adhesion force between carbon nanotubes and a silicon dioxide substrate.* Nano Letters, 6, 5, pp. 935 - 957 (2006)
- [73] McELROY, K., *et al.*, *The effect of contact length on adhesion between carbon nanotubes on silicon dioxide.* Applied Physics Letters, 91, p. 233119 (2007)
- [74] HUNT., M. R. C., CLARK, S. J. *Extraordinarily long-ranged structural relaxation in defective achiral Carbon Nanotubes.* Physical Review Letters, 109, p. 265502 (2012)

- [75] Tutorial da empresa National Instruments sobre o uso de calibradores de deformação por resistência de circuito: <http://www.ni.com/white-paper/3642/en> (acessado em 17 de setembro de 2012)
- [76] Entrevista com Charles Lieber pela Science Watch: [http://archive.sciencewatch.com/july-aug2003/sw\\_july-aug2003\\_page3.htm](http://archive.sciencewatch.com/july-aug2003/sw_july-aug2003_page3.htm) (acessado em 12 de agosto de 2012)