



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DAS PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS E DO ESPECTRO RAMAN DE NANOFLOCOS
DE GRAFENO OXIDADOS E COM DEFEITOS DE BORDA**

Damon Ferreira Farias

Instituto de Física
Universidade Federal da Bahia
Salvador - BA, 2015.



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DAS PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS E DO ESPECTRO RAMAN DE NANOFLOCOS
DE GRAFENO OXIDADOS E COM DEFEITOS DE BORDA**

Damon Ferreira Farias

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, sob orientação do Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Salvador – BA, 2015

FARIAS, Damon Ferreira

Estudos de Primeiros Princípios das Propriedades Eletrônicas e do Espectro Raman de Nanoflocos de Grafeno Oxidados e com Defeitos de Borda/Damon Ferreira Farias - Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2015.

155 páginas

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia.

Orientador: Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

1. PAHs
2. Nanoflocos de Grafeno
3. Defeitos de borda
4. Óxido de Grafeno

UFBA / IF/2015

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	8
ABSTRACT	9
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO	10
1.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	13
1.2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	15
CAPÍTULO 2- O PROBLEMA QUÂNTICO MOLECULAR	16
2.1 O PROBLEMA MOLECULAR.....	17
2.1.1 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.....	19
2.2 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK.....	21
2.2.1 CORRELAÇÃO ELETRÔNICA.....	28
2.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	29
2.3.1 OS TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN.....	30
2.3.2 AS EQUAÇÕES DE KOHN-SHAN.....	35
2.3.3 MÉTODOS DE APROXIMAÇÃO PARA A ENERGIA DE TROCA E CORRELAÇÃO	41
2.3.4 VANTAGENS E LIMITAÇÕES DA DFT	44
2.4 FUNÇÕES DE BASE	45
2.5 TEORIA DA ESPECTROSCOPIA MOLECULAR VIBRACIONAL RAMAN E INFRAVERMELHO	48
2.5.1 MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO E ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.....	49
2.5.2 DESCRIÇÃO DO ESPALHAMENTO RAMAN	52
2.5.3 A ATIVIDADE NO ESPECTRO RAMAN	55
2.5.4 TAXAS DE DESPOLARIZAÇÃO DA LUZ.....	57
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
3.1 ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ESPECTROSCÓPICAS DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	60
3.2 Estudos das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Espectroscópica de PAHs OXIDADOS.....	74
3.3 DEFEITOS TIPO <i>ARMCHAIR</i> (AGNR) E <i>ZIGUEZAGUE</i> (ZGNR).....	99

3.3.1 ESTABILIDADE E ESTRUTURA ELETRÔNICA DO CIRCUM-OVALENO COM DEFEITOS DE BORDA TIPO AGNR E ZGNR	102
3.3.2 DISTRIBUIÇÃO DA DENSIDADE DE SPIN EM SISTEMAS TIPO <i>ARMCHAIR</i> E ZIGUEZAGUE	114
3.4 APLICAÇÕES DE ÓXIDOS DE GRAFENO	118
3.4.1 ÓXIDO DE FERRO MOLECULAR (Fe_3O_4).....	126
3.4.2 Fe_3O_4 e $\text{LiFe}_3\text{O}_4^+$ DEPOSITADO EM ÓXIDO DE GRAFENO	132
<i>CAPÍTULO 4- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</i>	151
<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</i>	154

AGRADECIMENTOS

A Deus, por dar sentido em minha vida e pela paz que excede todo entendimento!

Agradeço em especial à minha mãe Alcione, pelo grande amor e pelo apoio incondicional. Aos meus irmãos Ila e Delton (in memoriam). Ao meu pai, por te me proporcionado tudo que estava o seu alcance. Aos meus avôs Francisco e Rosa, pela grande importância que tem em minha vida. Agradeço de coração à minha tia Fátima por estar sempre me ajudando de alguma maneira.

Agradeço a minha namorada Maria Erisfagna por ser essa pessoa admirável, obrigado por estar presente em minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto Rivelino, pela confiança, incentivo, disponibilidade de sempre e simplicidade.

Quero agradecer a todos aqueles que me incentivaram durante minha graduação, em especial ao professor Marcos Ribeiro e Carlos Wagner pela confiança depositada em mim.

Agradeço a Maria Isabel, Alexsandro, Vitor, Antonio Neto, com quem aprender os primeiros passos no uso do software Gaussian 03.

Agradeço aos leitores da lista de Química Computacional (www.ccl.net) por toda a ajuda.

Agradeço a Pós-Graduação do Instituto de Física da UFBA pelo pleno conhecimento adquirido.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo-(CENAPAD) pelo suporte tecnológico na execução dos cálculos.

E finalmente agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Nesta dissertação, empregamos a teoria do funcional da densidade (DFT) para investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e de espalhamento Raman para pequenos flocos de grafeno, modelados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs). Estes sistemas têm sido empregados com sucesso na literatura para tal finalidade. Também, modelamos óxidos de grafeno (GOs) a partir dos PAHs, estudando, primeiramente, a estabilidade e a reatividade de alguns GOs puros. Em seguida, fizemos alguns modelos de PAHs com deficiência de hidrogênio (defeitos de borda) para simular efeitos de borda (*armchair* e *zigzag*) em pequenos pedaços de grafeno com diferentes multiplicidades de spin. Finalmente, estudamos a estabilidade, energética e estrutura eletrônica de GOs adsorvidos com óxido de ferro (Fe_3O_4), bem como a viabilidade do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ como eletrodo para baterias de íon de lítio. Esta última etapa é essencial para complementarmos o entendimento de potenciais materiais nanoestruturados para o armazenamento de energia. Nossos cálculos foram realizados usando o funcional B3LYP combinado com o conjunto de funções-base 6-31G(d,p) para os átomos leves e incluindo potenciais de caroço (ECP) para os átomos de ferro, utilizando o programa Gaussian 03. Todas as estruturas foram totalmente otimizadas, juntamente com cálculos de frequência na aproximação harmônica para verificação dos pontos de energia mínima. Adicionalmente, determinamos seus espectros Raman, bem como as taxas de despolarização da luz associadas ao espalhamento Raman. Discutimos nossos resultados com base nas propriedades eletrônicas dos sistemas estudados.

ABSTRACT

In this master thesis, we employ density functional theory (DFT) to investigate the structural, electronic and Raman scattering properties for small graphene flakes, modeled by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). These systems have been successfully used in the literature for this purpose. In addition, we have modeled graphene oxides (GOs) from PAHs, by studying, first, the stability and reactivity of some pure GOs. Hence, we have considered some models of PAHs with hydrogen deficiency (edge defects) to simulate edge effects (armchair and zigzag) on small pieces of graphene with different spin states. Finally, we have studied the stability, energetics and electronic structure of GOs adsorbed with iron oxide (Fe_3O_4), as well as the feasibility of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ as an electrode for lithium ion batteries. This step is essential to supplement our understanding about potential nanostructured materials for energy storage. Our calculations were performed using the B3LYP hybrid functional, combined with the 6-31G(d,p) basis set applied to the light atoms, and including effective potential core (ECP) to the iron atoms, using the Gaussian 03 program. All structures were fully optimized along with frequency calculations in the harmonic approximation to verify the minimum energy points. Moreover, we have determined their Raman spectra as well as depolarization ratios of the Raman scattered light. We have discussed our results based on the electronic properties of the studied systems.

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

O carbono é um dos elementos químicos mais importantes da tabela periódica, por ser a base fundamental que dá origem a diversas moléculas orgânicas importantes para a vida e estar presente em vários compostos usados na fabricação de combustíveis, vestimentas e ferramentas. As formas alotrópicas do carbono – diamante, grafite, carbono coloidal, fulerenos, nanotubos e o grafeno – possuem muitas propriedades físicas e químicas diferentes e de grande interesse. Algumas destas diferentes formas alotrópicas de carbono são mostradas na figura 1.1. Dentre essas formas alotrópicas, o grafite tem se destacado por permitir a retirada de uma única monocamada (grafeno) [1-14]. Do ponto de vista da estrutura eletrônica, podemos tratar as diferentes formas alotrópicas como moléculas ou sistemas estendidos [15].

O grafeno é formado por uma única camada de grafite e foi obtido experimentalmente em 2004 [16] como uma forma bi-dimensional do carbono, a qual exhibe muitas propriedades extraordinárias, como seu espectro eletrônico [16], transporte eletrônico [17], alto módulo de Young [18], excelente condutividade térmica [19], alta qualidade cristalina [20] e, recentemente, foi caracterizado como o material mais fino já sintetizado [21]. No grafeno, as propriedades eletrônicas, a estabilidade térmica e a grande área superficial são fundamentais para o sucesso do material [22]. Além disso, essas propriedades podem ser drasticamente modificadas pela adsorção ou substituição de diversos dopantes, visando várias aplicações do grafeno e de seus derivados [23]. Desta forma, pode-se acarretar uma maior compatibilidade e seletividade com determinados sistemas biológicos, bem como utilizar o grafeno para ancorar outros átomos ou moléculas [24]. Também podemos utilizar o grafeno em diversas aplicações tecnológicas, tais como dispositivos eletrônicos de alta mobilidade [25], dispositivos ópticos [26], geração e armazenamento de energia [27] e materiais híbridos [28].

O grafeno foi isolado pela primeira vez através da esfoliação mecânica de *Highly Oriented Pyrolytic Graphite* - HOPG [29], usando-se uma fita adesiva. Esse método permite a obtenção de grafeno de alta qualidade estrutural e eletrônica. O

óxido de grafeno, GO, é geralmente obtido através da utilização de fortes tratamentos ácido/base [24-28,30-37], resultando na adição de oxigênio nas formas de epóxido e derivados hidroxilados ou de grupos carboxílicos, nas bordas das folhas de grafeno [38]. O GO é sintetizado de forma não-estequiométrica e é higroscópico, com uma quantidade incerta, mas variável de moléculas de água intercaladas entre as camadas de carbono oxidado [39-41]. Apesar de sintetizado pela primeira vez há 150 anos [42], o GO permanece ainda hoje um sistema material evasivo cujas propriedades são difíceis de controlar.

Controlar a estrutura química do óxido de grafeno é crucial para, por exemplo, a abertura de um gap para permitir as aplicações em eletrônica [14,30], ou para calibrar seus efeitos catalíticos [27,43] e propriedades mecânicas [27-28,44]. A maioria dos esforços para controlar o GO baseia-se em tratamentos térmicos, químicos e de pós-síntese [45-52], favorecendo a ocorrência de mecanismos de redução, i.e., a perda do teor de oxigênio no material.

Além disso, estudos demonstraram que o grafeno pode ser cortado em tamanhos e formatos diversos, abrindo as portas para a fabricação de nanodispositivos, tais como anéis quânticos [51], pontos quânticos [52,53] e nanofitas [54-56].

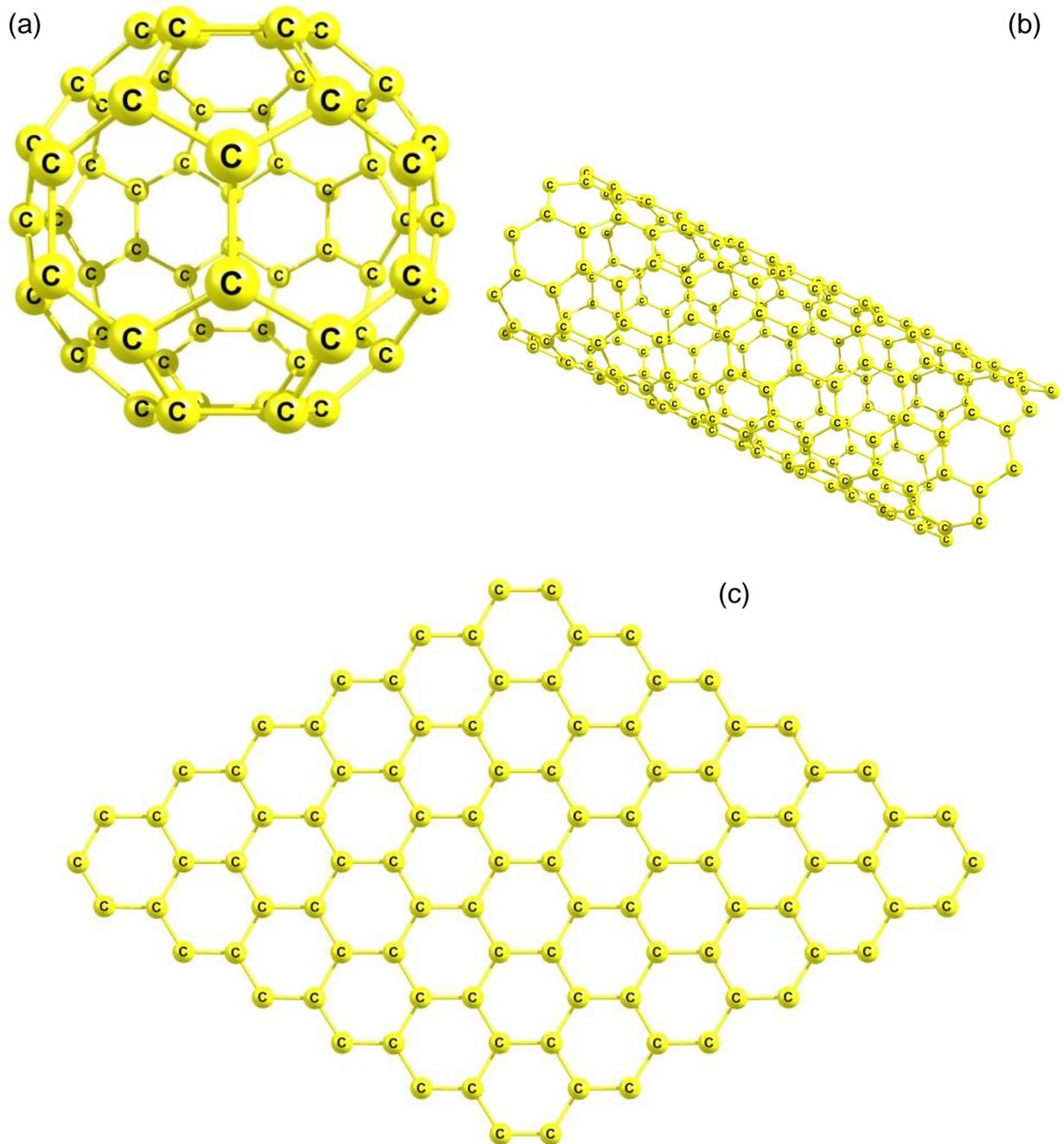


Figura 1.1: (a) O fulereno C_{60} , formado teoricamente por uma folha de grafeno curvada quando pentágonos são introduzidos na rede de hexágonos; (b) o nanotubo, formado por uma folha de grafeno enrolada, (c) o grafeno, uma folha parecida com um favo de mel, com um átomo de carbono nos vértices dos hexágonos.

1.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) são uma classe de moléculas aromáticas consistindo apenas de átomos de carbono (C) e de hidrogênio (H). Eles também podem ser vistos como pequenos pedaços de grafeno. Alguns PAHs, comumente estudados, são descritos no capítulo 3 dessa dissertação. Na prática, os PAHs são formados durante a queima incompleta de materiais contendo carbono, como o carvão, petróleo, gás, ou várias formas de lixo [57]. A formação de uma molécula de PAH com tamanho controlado, forma, estrutura de borda e substituintes é possível por meio da química orgânica sintética [58].

Com base nas características espectrais em infravermelhos (IV) os PAHs foram também identificados no meio interestelar (ISM) e nas regiões associadas com a formação de novos astros [59-60]. Uma vez que são moléculas muito estáveis e abundantes no ISM, os PAHs foram propostos como possíveis materiais de partida para a síntese das primeiras formas de vida, tais como aminoácidos e ácidos ribonucléicos (RNA) [61,62].

No ISM, PAHs foram também propostos como catalisadores para a formação de hidrogênio molecular, pois se acredita que as rotas catalíticas que envolvem moléculas maiores ou superfícies dos grãos são necessárias para explicar a abundância observada de H₂ [61].

1.2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está organizada, juntamente com a presente introdução, em quatro capítulos, resumidos brevemente nos parágrafos abaixo.

No CAPÍTULO 2, discutimos o problema molecular e apresentamos uma breve introdução dos métodos de aproximação relevantes para os cálculos de estrutura eletrônica. Em particular, daremos ênfase na teoria do funcional da densidade. Adicionalmente, discutimos o espectro vibracional e o espalhamento Raman.

No CAPÍTULO 3, primeiramente fizemos uma descrição das propriedades eletrônicas e espectroscópicas dos PAHs puros para posteriormente adicionarmos e/ou substituímos os grupo funcionais, tipo epóxido, hidroxila e carbonila, para observar os efeitos na geometria, no tamanho e nas propriedades eletrônicas e espectroscópicas dos PAHs dopados. Também, consideramos alguns modelos de PAHs com deficiência de hidrogênio (defeitos de borda), a fim de simular efeitos de borda em pequenos pedaços de grafeno (nanografeno). Além disso, analisamos as propriedades eletrônicas dos sistemas para diferentes multiplicidades de spin. Na última seção, foram avaliadas as interações de duas estruturas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ (I, II) isolados e na presença do íon de lítio.

Por fim, no CAPÍTULO 4, apresentamos as conclusões e perspectivas do trabalho.

CAPÍTULO 2- O PROBLEMA QUÂNTICO MOLECULAR

A nossa compreensão sobre as propriedades da matéria é fundamentalmente alicerçada no comportamento estrutural da matéria conhecida e nas suas respostas quando em interação com um meio externo. Entretanto, para compreendermos a matéria em sua essência, temos que partir para o nível atômico [63-64]. A mecânica newtoniana não é capaz por si só de descrever o comportamento da matéria em nível molecular; sendo assim, uma nova teoria foi desenvolvida para esclarecer os questionamentos relacionados às menores partículas da matéria. É a mecânica quântica que fornece a base de sustentação para o entendimento das propriedades dos átomos e moléculas.

A física atômica e molecular teve um grande desenvolvimento, desde o surgimento da mecânica quântica e tem conseguido grande sucesso na descrição de átomos, moléculas, agregados atômicos e moleculares, nanoestruturas e sólidos. Mas isso ocorreu paralelamente ao desenvolvimento na área computacional com o surgimento de novos *software* e *hardware*, evento este ocorrido a partir da segunda metade do século 20 [65].

Na maioria dos sistemas físicos, a possibilidade de se obter a solução exata da equação de Schrödinger é bastante desafiadora. Para a grande maioria dos problemas existentes na natureza, as respectivas equações de Schrödinger não podem ser resolvidas exatamente devido a sua complexidade matemática, sendo assim, necessário desenvolver métodos de aproximação para procurar expressões aproximadas das funções de onda e dos níveis de energia de um sistema. Potenciais envolvendo mais de duas partículas que interagem uma com a outra já se tornam problemas grandes e a equação já não pode ser resolvida exatamente [66].

2.1 O PROBLEMA MOLECULAR

Nosso principal interesse é encontrar soluções da equação de Schrödinger independente do tempo e sem a inclusão explícita do spin.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},\vec{R}) = E\Psi(\vec{r},\vec{R}) \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano para um sistema de M núcleos e N elétrons, $\Psi(\vec{r},\vec{R})$ é a função de estado do sistema, $\vec{r} = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ e $\vec{R} = (R_1, R_2, \dots, R_M)$ são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Um sistema de coordenadas molecular é mostrado na figura (1.2). A distância entre o elétron i e o núcleo A é $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$; e a distância entre o elétron i e j é $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, e a distância entre o núcleo A e B é $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$. Em unidades atômicas, o Hamiltoniano de N elétrons e M núcleos é

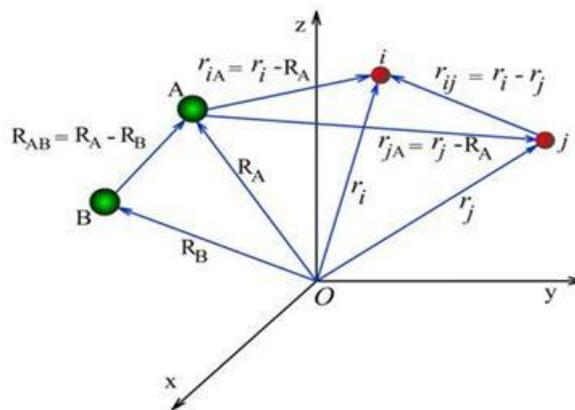


Figura 1.2: Sistema de coordenadas de dois núcleos e dois elétrons: i, j = elétrons; A, B = núcleos.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

Na equação acima, M_A é a razão entre a massa do núcleo de A para a massa de um elétron, e Z_A é o número atômico do núcleo A. O operador laplaciano ∇_i^2 e ∇_A^2 envolve a diferenciação com respeito às coordenadas i do elétron e A do núcleo. O primeiro termo na equação (2.2) é o operador para a energia cinética dos elétrons; o segundo termo é o operador para a energia cinética dos núcleos; o terceiro termo representa a atração de Coulomb entre elétrons e núcleos; os quarto e quinto termos representam a repulsão entre elétrons e entre os núcleos, respectivamente [67].

2.1.1 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A primeira aproximação para resolver a equação 2.2 é conhecida como separação de Born-Oppenheimer [68]. Devido à grande diferença entre as massas do elétron e do núcleo, podemos considerar que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons e podem ser considerados fixos, assim o núcleo pode ser tratado adiabaticamente, levando a separação das coordenadas eletrônicas e nuclear na função de onda de muitos corpos - aproximação de Born-Oppenheimer. Dentro desta aproximação, a função de estado eletrônica e a respectiva energia dependem parametricamente das posições dos núcleos [68-69]. A aproximação de Born-Oppenheimer permite reescrever o Hamiltoniano do sistema (2.2) da seguinte forma

$$\hat{H}_{ele} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

As funções de onda deste Hamiltoniano eletrônico, determinadas a partir da solução da equação de Schrödinger, dependem explicitamente das coordenadas eletrônicas e são parametrizadas pelas coordenadas nucleares:

$$\hat{H}_{ele} \Psi_{ele}(\vec{r}_i; \vec{R}_A) = E_{ele} \Psi_{ele}(\vec{r}_i; \vec{R}_A) \quad (2.4)$$

A solução da equação (2.4), para diferentes configurações nucleares, permite-nos obter o que se conhece por superfície de energia potencial, e que corresponde ao potencial onde os núcleos se movem. Consequentemente, diferentes posições nucleares definem a energia de diferentes geometrias moleculares e a estrutura que corresponde à configuração nuclear com a energia mais baixa caracteriza a geometria de equilíbrio nessa superfície, ou seja, um ponto de mínimo.

Através da equação (2.3), a energia total será dada por

$$E_{tot} = E_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.5)$$

onde E_{tot} é a energia eletrônica total que fornece um potencial para o movimento nuclear. Apesar da aproximação de Born-Oppenheimer ser de grande utilidade na descrição de um sistema de muitos corpos, não há soluções exatas para o problema eletrônico. As equações (2.3) e (2.5) constituem o problema eletrônico.

Resolvido o problema eletrônico, é possível resolver posteriormente para o movimento dos núcleos sob as mesmas premissas usadas para formular o problema eletrônico. À medida que os elétrons se movem muito mais rápido do que os núcleos é uma aproximação razoável em (2.2) para substituir as coordenadas eletrônicas pelos seus valores médios, calculados sobre a função de onda eletrônica. Isto gera então um hamiltoniano nuclear para o movimento dos núcleos no domínio médio dos elétrons,

$$\begin{aligned} H_{nuc} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{\vec{R}_A\}) \end{aligned} \quad (2.6)$$

A energia total fornece um potencial de movimento nuclear. Esta função constitui uma superfície de energia potencial. Assim, os núcleos movem-se em uma

superfície de energia potencial resolvendo o problema eletrônico. As soluções para a equação de Schrödinger nuclear,

$$H_{nucl}\psi_{nucl} = E\psi_{nucl} \quad (2.7)$$

descreve a vibração, rotação e translação de uma molécula,

$$\psi_{nucl} = \psi_{nucl}(\{\vec{R}_A\}) \quad (2.8)$$

e E , é a aproximação de Born-Oppenheimer para a energia total de (2.1), inclui a energia eletrônico, vibracional, rotacional e translacional. A aproximação que corresponde à função de onda total de (2.1) é,

$$\psi(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_a\}) = \psi_{elec}(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_A\})\psi_{nucl}(\{\vec{R}_A\}) \quad (2.9)$$

A descrição do movimento nuclear envolve a escolha de coordenadas apropriadas [69]. A utilização de funções-base apropriadas para cada problema e o desenvolvimento de métodos que permitem realizar o cálculo com uma boa precisão são fundamentais.

2.2 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK

O método de Hartree-Fock, em estrutura eletrônica, busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo, numa molécula ou em um sólido considerado apenas um determinante de Slater. Para obter a melhor aproximação possível nessa forma monodeterminal é preciso desenvolver um critério de escolha das funções de estado de uma partícula, isto é, do spin-orbitais, que comporão o determinante de Slater. Esse critério é obtido usando o método variacional [69]. A ideia é então procurar soluções para a equação (2.1) que descreve o movimento eletrônico e pode ser escrita, como:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Vamos primeiramente analisar a função de onda eletrônica Ψ . Essa é uma função que depende das coordenadas dos n elétrons pertencentes ao sistema. Contudo, temos que levar em consideração alguns fatores. Para refletir esse comportamento, a função de onda Ψ deve ser anti-simétrica com respeito à troca de quaisquer dois elétrons. Essa propriedade é conhecida como princípio de Pauli. A consequência direta desse fato é o princípio de exclusão de Pauli que diz que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado [66,70]. Isso mostra que um simples produto das funções ψ , que seria a maneira mais óbvia de se escrever a função Ψ . Contudo, as soluções das equações de Hartree não são anti-simétricas com relação à permutação dos elétrons. Assim, essas soluções não podem representar sistemas fermiônicos sem alguns ajustes. Sistemas fermiônicos devem obedecer ao princípio da exclusão de Pauli. Tanto Fock [74-76] quanto Slater [70] sugeriram um método para corrigir as equações de Hartree, isto é, para um conjunto de n elétrons, a função de onda anti-simétrica pode ser escrita na forma de um determinante normalizado,

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \cdots & \psi_n(n) \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \begin{cases} \psi_i = \phi_i \alpha \\ \psi_i = \phi_i \beta \end{cases}$$

As funções ψ no determinante de Slater são ortonormais e representam os spins-orbitais. Estes são chamados dessa forma, pois é um produto de uma função orbital ϕ por uma função de spin (α ou β).

Podemos utilizar qualquer número de determinantes para escrever Ψ . A aproximação mais simples é optar em escrever a função eletrônica como um único determinante de Slater. Dessa forma, cada estado eletrônico é representado por uma única configuração.

$$\Psi \approx \Phi \quad (2.12)$$

Uma consequência relevante dessa aproximação é que o método Hartree-Fock não levará em consideração o efeito de correlação eletrônica, ou seja, o movimento de um elétron é independente do movimento dos outros.

É interessante também notar que com essa definição de Ψ temos que

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (2.13)$$

Precisamos agora determinar as funções ϕ do determinante de Slater Φ . Assim podemos obter a função Ψ_i para cada estado e a energia eletrônica correspondente E_i as equações de Hartree-Fock nos dão a possibilidade de obter os resultados para todos esses estados e são derivadas utilizando o princípio variacional. Vamos utilizar o método Hartree-Fock para determinar a energia e a função de onda para o estado fundamental.

A ideia então é minimizar a energia e assim determinar as funções ϕ_i do estado fundamental aproximado por (2.12). Este estado representa a melhor aproximação para a energia E_0 com apenas um determinante.

O operador \hat{H} em (2.6) pode ser escrito como

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_i \sum_{j>i} g_{ij} + V_{NN} \quad (2.14)$$

sendo

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A'} \frac{Z_{A'}}{|\vec{R}_{A'} - \vec{r}_i|} \quad (2.15)$$

e

$$g_{ij} = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.16)$$

O termo \vec{V}_{NN} depende exclusivamente das coordenadas dos núcleos sendo então uma constante (V_{NN}). O operador \hat{h}_i é um operador de uma partícula, pois é uma soma de operadores dependentes das coordenadas de apenas um elétron. Dessa forma ele atua somente sobre uma função orbital ϕ . Este operador é uma combinação de operadores dependentes das coordenadas de dois elétrons e por isso um operador de duas partículas.

A expressão para a energia pode ser escrita como:

$$W = \sum_i \langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle + V_{NN} \quad (2.17)$$

em que

$$\langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle = \langle \phi_i(i) | \hat{h}_i | \phi_i(i) \rangle \quad (2.18)$$

$$\langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i \rangle = J_{ij} - K_{ij} \quad (2.19)$$

$$\langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l \rangle = \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \vec{g}_{ij} | \phi_k(i) \phi_l(j) \rangle \quad (2.20)$$

O método variacional é então aplicado para (2.17). É fundamental que seja mantido o vínculo de que as funções ϕ_i devem ser ortonormais.

O processo de minimização nos leva a uma equação de autovalores. Esses autovalores são agrupados numa matriz. Como consequência do processo, segue que a matriz dos autovalores é hermiteana e pode ser diagonalizada através de uma transformação unitária [71]. A equação transformada é conhecida como equação canônica de Hartree-Fock.

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.21)$$

com

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j \hat{J}_j - \hat{K}_j \quad (1.22)$$

$$\hat{J}_j \phi_i(i) = \langle \phi_j(j) | g_{ij} | \phi_j(j) \rangle \phi_i(i) \quad (1.23)$$

$$\hat{K}_j \phi_i(i) = \langle \phi_j(j) | g_{ij} | \phi_j(i) \rangle \phi_i(j) \quad (1.24)$$

sendo ε_i a energia do orbital molecular ϕ_i .

O termo \hat{F} (2.22) é denominado operador de *Fock*. \hat{J} é chamado de operador de *Coulomb* e representa a repulsão coulombiana entre duas densidades de carga. Já \hat{K} é conhecido como operador de *exchange*. Este operador não possui um significado físico clássico como \hat{J} . O operador de *exchange* está relacionado com as modificações na energia associadas aos efeitos da correlação entre spins [66]. Pode se observar que os termos J_{ij} e K_{ij} em (2.19) são valores esperados desses operadores.

A resolução da equação (2.21) consiste então em encontrar as autofunções ϕ do operador \hat{F} e seus respectivos autovalores ε_i . Porém, podemos perceber pela definição (1.22) que \hat{F} depende das funções ϕ através dos operadores \hat{J} (2.23) e \hat{K} (2.24). Devido a essa dependência, (2.21) é resolvida iterativamente num processo autoconsistente.

A expressão da energia eletrônica obtida pelo método Hartree-Fock pode ser escrita em função da energia dos orbitais ε_i

$$E_{HF} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle + V_{NN} \quad (2.25)$$

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle \quad (2.26)$$

Pela expressão (2.25) podemos ver que a energia não é simplesmente a soma das energias de cada orbital molecular, possuindo um termo negativo de correção.

Entretanto, a aplicação inicial do método se restringia apenas aos átomos. Apenas em nível atômico as equações de Hartree-Fock podiam ser resolvidas numericamente. Modificações no procedimento de Hartree-Fock para descrever as moléculas foram propostos por Roothaan [72].

A proposta de Roothaan consistia em combinar orbitais atômicos que, para o caso de sistemas com muitos elétrons, são funções aproximadas, para formar os orbitais moleculares. Este procedimento é conhecido como “Combinação Linear de Orbitais Atômicos” (*Linear Combination of Atomic Orbitals* - LCAO). A sugestão de Roothaan não foi à criação das combinações lineares dos orbitais atômicos, mas a sua utilização nas equações de Hartree-Fock [72].

O bom desempenho de um cálculo em nível HF depende da escolha apropriada dos conjuntos de base. A energia eletrônica obtida é variacional e o aumento da qualidade das funções de base (ver secção 2.4) torna os resultados cada vez mais precisos, até que se atinja o limite Hartree-Fock. Pelo princípio variacional, para um dado sistema, a energia no limite Hartree-Fock (E_{HF}) é sempre maior que a energia exata (E), obtida pela resolução da equação de Schrödinger não relativística, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Esta diferença de energia é conhecida como energia de correlação eletrônica (E_{corr}).

O método HF tem um papel muito importante na química quântica, não somente por seus resultados, mas por ser o fundamento para posteriores aproximações, que incluem efeitos de correlação eletrônica. Os métodos que incluem a energia de correlação eletrônica são chamados de métodos pós-HF no qual se destaca: *Møller-Plesset* [73] *Perturbation Theory (MPn)* [77], *Configuration Interaction (CI)* [78] e *Coupled Cluster (CC)* [79].

2.2.1 CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

Como dito anteriormente, tratar o estado fundamental de um sistema de elétrons considerando apenas um determinante de Slater origina uma diferença entre a energia exata (não relativística) e a energia encontrada pelo método HF. Usualmente definimos a energia de correlação eletrônica como: $E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}$.

Essa diferença decorre, pois, no método proposto por Hartree-Fock, a interação elétron-elétron ocorre de forma média, ou como uma interação autoconsistente. Assim, o método negligencia o fato de cada elétron participar do potencial que dá origem ao movimento de todos os elétrons.

Dentro desse contexto, surge um tratamento alternativo que busca obter a solução exata do sistema diretamente, sem ter a necessidade de uma partição entre o campo médio e a sua correção. Com a teoria do funcional da densidade, discutida mais adiante, buscamos obter a densidade eletrônica exata e a partir daí a energia exata, sem passar por uma solução de partículas independentes [69].

O método possui outra imprecisão associada à expansão em um conjunto de funções-base finito. Um conjunto de funções-bases completas deve possuir um número infinito de funções, o que torna impossível de ser usado em um cálculo real [80].

Uma segunda via para a obtenção de energias exatas é baseada na teoria do funcional da densidade de KS. A seguir apresentaremos mais detalhes sobre a DFT.

2.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) oferece uma abordagem alternativa para o tratamento do problema de muitos corpos, com a energia total E do sistema passando a ser escrita como um funcional da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, e, portanto passa-se a ter $E[\rho(\vec{r})]$. A vantagem está no fato de que a densidade eletrônica depende somente de três variáveis as coordenadas espaciais de cada ponto. Além disto, é uma quantidade mais simples de ser interpretada e menos abstrata que a função de onda do sistema. A DFT é um método auto-consistente, que atualmente pode ser considerado como sendo o método mais bem sucedido em cálculos de primeiros princípios na Física do Estado Sólido devido a sua elevada eficiência computacional e aos bons resultados fornecidos quando comparadas com medidas experimentais [81-82].

A DFT foi estabelecida a partir de dois trabalhos, de K. Hohenberg e W. Kohn em 1964 [83] e de W. Kohn e J. Sham em 1965 [84]. O ponto de partida para o seu desenvolvimento foi o método de Thomas-Fermi [69,85-86], da década de 20, que é um dos primeiros métodos propostos para resolver problemas de muitos elétrons. Sua importância para a formulação da DFT se deve ao fato de que foi neste método que, pela primeira vez, a energia do sistema foi escrita em termos da densidade eletrônica $E[\rho]$.

Existem vários motivos para utilizar a teoria do funcional da densidade. O DFT inclui correlação eletrônica em sua base teórica, em contraste com o método de função de onda, que precisa levar em conta a correlação por meio de adições (MP2,

CI, CC) à teoria ab initio HF, o que aumenta muito a complexidade do modelo e o custo computacional; ou por parametrização, como ocorre em método semi-empírico. Por ter intrinsecamente correlação eletrônica, o DFT pode calcular geometrias e energias relativas com precisão comparável a cálculos MP2, aproximadamente no mesmo tempo necessário para realizar um cálculo HF. Além disso, os mesmos resultados obtidos em cálculos ab initio podem ser atingidos com bases bem menores com DFT. O DFT ainda faz uso da densidade eletrônica, que pode ser medida e facilmente visualizada [87-88].

2.3.1 OS TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN

Em 1964 Hohenberg e Kohn [83] estabeleceram dois teoremas, baseados nos quais a DFT foi construída:

Primeiro Teorema:

Para um dado sistema de partículas interagindo sob a ação de um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, este é determinado de forma única (a menos de uma constante aditiva) pela densidade de partículas no estado fundamental $\rho(\vec{r})$. A função de onda do estado fundamental e daí todas as propriedades deste estado são funcionais desta densidade eletrônica.

Temos que o valor esperado no estado fundamental de um certo observável é um funcional único da densidade eletrônica no estado fundamental:

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho] \quad (2.27)$$

Demonstração:

Seja ψ a função de onda do estado fundamental de um sistema, caracterizado pelo hamiltoniano \hat{H} , com um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Temos $\rho(\vec{r})$ como sendo a densidade de carga do estado fundamental (não degenerado) para um sistema de N elétrons.

Assim o hamiltoniano deste sistema será:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext} \quad (2.28)$$

sendo \hat{T} o operador energia cinética, \hat{U} o operador energia de interação elétron-elétron e \hat{V}_{ext} é o operador energia de interação elétron-núcleo.

O valor esperado para a energia total, E, do sistema no estado fundamental será pois dada por:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.29)$$

O que leva a:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.30)$$

Sabemos que:

$$\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = \sum_1^N \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_N \psi(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \psi^*(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N) \quad (2.31)$$

e, fazendo uso da propriedade da função delta de Dirac, podemos reescrever a expressão (2.31) da seguinte forma:

$$\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = \sum_1^N \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_N \psi(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N) \int d\vec{r} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) v(\vec{r}_i) \psi^*(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N) \quad (2.32)$$

ou

$$\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = \underbrace{\int v(\vec{r}_i) d\vec{r} \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_{i-1} \cdots \int d\vec{r}_{i+1} \cdots \int d\vec{r}_N \psi^* \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \psi}_{= \rho(\vec{r})} \quad (2.33)$$

Deste modo, podemos escrever:

$$\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.34)$$

Logo:

$$E = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle \quad (2.35)$$

Suponhamos existir outro potencial externo, $v'(\vec{r})$, resultando em \hat{H} e em um estado ψ' . Por hipótese, consideremos que os dois potenciais levem a mesma densidade $\rho(\vec{r})$, ou seja,

$$E' = \int \rho(\vec{r}) v'(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} | \psi' \rangle \quad (2.36)$$

Assumimos que ψ' não degenerada e então, usando o princípio variacional teremos:

$$E < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \int \rho(\vec{r}) v'(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} | \psi' \rangle = E' + \int \{v(\vec{r}) - v'(\vec{r})\} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.37)$$

Da mesma forma, para a energia E' temos:

$$E' < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) v'(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle = E + \int \{v'(\vec{r}) - v(\vec{r})\} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.38)$$

somando-se as duas últimas equações chegamos a uma inconsistência

$$E + E' < E + E' \quad (2.39)$$

Então, como por hipótese assumimos a mesma densidade para os diferentes potenciais, obtemos um absurdo decorrente do fato que $\psi \neq \psi'$. Para evitar este absurdo, podemos concluir que a unicidade da densidade eletrônica exige considerar que $\psi = \psi'$.

Concluindo, o primeiro teorema nos diz que a densidade eletrônica do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda associada ao mesmo sistema.

Segundo Teorema:

No caso em que o observável \hat{O} ser o hamiltoniano \hat{H} , o funcional energia total do estado fundamental é da forma:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.40)$$

o que leva a

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.41)$$

onde o funcional densidade de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ é universal para qualquer sistema de muitos elétrons. $E[\rho]$ alcança o seu valor mínimo, igual à energia total do sistema no estado fundamental, para a densidade eletrônica deste estado correspondente ao potencial externo V_{ext} .

Demonstração:

Seja $\rho(\vec{r})$ a densidade eletrônica de um determinado estado ψ ; não necessariamente a densidade proveniente de $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}$ que é $\rho_0(\vec{r})$. Então, teremos:

$$\rho(\vec{r}) \neq \rho_0(\vec{r}) \Rightarrow \psi \neq \psi_0 \rightarrow E > E_0 \quad (2.42)$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) \Rightarrow \psi = \psi_0 \rightarrow E = E_0 \quad (2.43)$$

Dito de outra forma, o segundo teorema expressa que $E[\rho]$ é um funcional de $\rho(\vec{r})$, cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental. Considerando a equação (2.30) do enunciado do teorema teremos:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.44)$$

$$E[\rho] = \underbrace{\langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.45)$$

ou

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.46)$$

Na equação acima, $F_{HK}[\rho]$ é o funcional de Hohenberg-Kohn, que é um funcional universal, válido para qualquer sistema coulombiano. No entanto, o termo $\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle$ depende especificamente do sistema que está sendo estudado.

Analogamente:

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle \quad (2.47)$$

Aplicando o teorema variacional a equação acima obtém-se:

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (2.48)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.49)$$

$$F_{HK}[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.50)$$

Neste segundo teorema, o funcional de Hohenberg-Kohn F_{HK} não contém informações a respeito dos núcleos e das suas posições. Além disto, como F_{HK} não é conhecido é necessária mais alguma discussão para conseguir resolver esta parte do problema.

2.3.2 AS EQUAÇÕES DE KOHN-SHAN

Como já comentado, Hohenberg e Kohn não provêm um procedimento prático para a construção do funcional $F_{HK}[\rho]$. Esta situação muda drasticamente com a introdução do esquema de Kohn-Sham em 1965 [84]. O principal feito deste modelo foi a introdução da idéia dos orbitais mono- eletrônicos, os quais podem ser construídos rigorosamente. Neste trabalho eles propuseram reescrever o termo F_{HK} da seguinte forma:

$$F_{HK}[\rho] = \underbrace{T_0[\rho] + V_c[\rho]}_{T[\rho]} + \underbrace{V_H[\rho] + V_x[\rho]}_{U[\rho]} \quad (2.51)$$

na equação 2.51, a energia cinética $T[\rho]$ possui o termo $T_0[\rho]$, que é definido como o funcional energia cinética para os elétrons na condição deles serem não interagentes. O outro termo, V_c , descreve a energia de correlação eletrônica. O potencial elétron- elétron, $U[\rho]$, por sua vez, também pode ser escrito como uma soma de dois termos: $V_H[\rho]$, que é a contribuição coulombiana e o segundo termo, $V_x[\rho]$, é a interação eletrônica de troca (exchange). Rearrmando a equação 2.51, podemos unir o segundo e o quarto termo do segundo membro da expressão 2.51 em um único termo, que conhecemos como o funcional de troca e correlação (exchange-correlation)

$$V_{xc} = V_c + V_x \quad (2.52)$$

Assim, podemos escrever que:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.53)$$

O funcional, correspondente ao primeiro termo do segundo membro da equação acima, está associado com um sistema de elétrons não interagentes, devido ao termo $T_0[\rho]$ não corresponder a energia cinética do sistema real. O termo $V_{xc}[\rho]$ na equação 2.53 possui todas as informações excluídas dos outros termos.

O correspondente hamiltoniano de Kohn e Sham da equação 2.53 será:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc}[\rho] + \hat{V}_{ext}[\rho] \quad (2.54)$$

Desta forma, podemos reescrever a equação correspondente ao funcional da energia da seguinte forma:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.55)$$

Para calcularmos a energia do estado fundamental procedemos a minimização da energia $E[\rho(\vec{r})]$, em relação a densidade de carga eletrônica $\rho(\vec{r})$, $\delta E[\rho(\vec{r})] = 0$ com o vínculo da conservação do número de elétrons. Assim:

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N = 0 \quad (2.56)$$

onde N é o número total de elétrons do sistema. Introduzimos o multiplicador de Lagrange γ junto como o vínculo da conservação do número de partículas do sistema e encontramos a equação variacional

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \gamma \left[\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \right] \right\}_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.57)$$

Substituindo a energia $E[\rho]$, dada pela equação 2.55, na equação 2.57, temos:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} - \gamma \left[\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N \right] \right\}_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.58)$$

O processo de minimização leva a expressão

$$\frac{T_0[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \gamma = 0 \quad (2.59)$$

Escrevendo $T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\vec{r}$, onde os termos ϕ_i representam as funções de onda de um elétron. A densidade eletrônica num certo ponto, $\rho_0(\vec{r})$, correspondente ao estado fundamental de um sistema contendo N elétrons é expressa como a superposição das contribuições dos vários estados e, assim sendo:

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.60)$$

As funções $\phi_i(\vec{r})$ são as funções de onda de uma partícula, correspondendo as N soluções de mais baixa energia.

Da equação (2.59) podemos definir um potencial efetivo expresso por:

$$V_{ef}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.61)$$

onde é definido o potencial, que mais tarde chamaremos de potencial de troca e correlação, dado pela derivada do funcional:

$$E_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial V_{xc}[\rho_0]}{\partial \rho_0} \quad (2.62)$$

Portanto, a equação para determinar as funções $\phi_i(\vec{r})$ de um sistema de N elétrons interagentes fica expressa por:

$$\left[\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.63)$$

As expressões 2.59, 2.61 e 2.63 são conhecidas como as equações de Kohn-Sham. As funções $\phi_i(\vec{r})$ são os orbitais de Kohn-Sham e as energias ε_i são os correspondentes autovalores de Kohn-Sham.

A equação 2.63 não pode ser resolvida sem o conhecimento prévio da função $\phi_i(\vec{r})$ pois, para construir, $V_{ef}(\vec{r})$, é preciso conhecer $\rho_0(\vec{r})$ que, por sua vez, depende dos $\phi_i(\vec{r})$. Assim, trata-se de um problema onde a solução é a priori necessária. Isto pode ser contornado mediante uma busca auto-consistente, partindo-se de uma solução tentativa inicial.

Na DFT, o procedimento necessário para a determinação da densidade de carga no estado fundamental compreende várias etapas. i) inicialmente é proposto um valor, $\rho_i(\vec{r})$, para a densidade no estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$; ii) constroi-se em seguida o potencial efetivo $V_{ef}(\vec{r})$ e iii) resolve-se a equação (2.63) para determinar as funções $\phi_i(\vec{r})$; iv) com estas funções, determina-se uma nova densidade $\rho_{i+1}(\vec{r})$; e v) compara-se a nova densidade com a densidade anterior, $\rho_i(\vec{r})$. Se $\rho_{i+1}(\vec{r}) \approx \rho_i(\vec{r})$, então $\rho_{i+1}(\vec{r})$ é aceita como a densidade procurada. Caso contrário, o ciclo recomeça utilizando, como nova densidade inicial, a última densidade calculada $\rho_{i+1}(\vec{r})$, como a densidade inicial e assim por diante, até que a convergência seja alcançada (ver figura 1.3).

Após a determinação autoconsistente de $\rho_0(\vec{r})$, a energia total do estado fundamental pode ser obtida em função dos autovalores ε_i .

A energia do estado fundamental pode ser obtida a partir da expressão (2.63). Assim, podemos escrever

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = T_0[\rho_0] + \int \rho_0 V_{ef}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.64)$$

Substituindo o valor de $V_{ef}(\vec{r})$ dado em 2.61 na equação 2.55 para $\rho = \rho_0$, temos

$$E[\rho_0] = T_0[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r})d\vec{r} \left[V_{ef}(\vec{r}) - \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' - E_{xc}(\rho_0(\vec{r})) \right] \quad (2.65)$$

A expressão (2.65) mostra que a energia do estado fundamental não é simplesmente a soma dos autovalores de Kohn-Sham.

A DFT é, em princípio, um procedimento exato no que se refere aos cálculos propostos dentro das aproximações outras já assumidas, como a aproximação de Bohr Oppenheimer. Quando aplicada a sistemas reais, mais algumas aproximações devem ser usadas com o objetivo de tratar o termo associado ao potencial de troca e correlação. Este não possui uma forma universal. As aproximações mais conhecidas para este termo são a aproximação da densidade local, LDA (Local Density Approximation) e a aproximação do gradiente generalizado, GGA (Generalized Gradient Approximation).

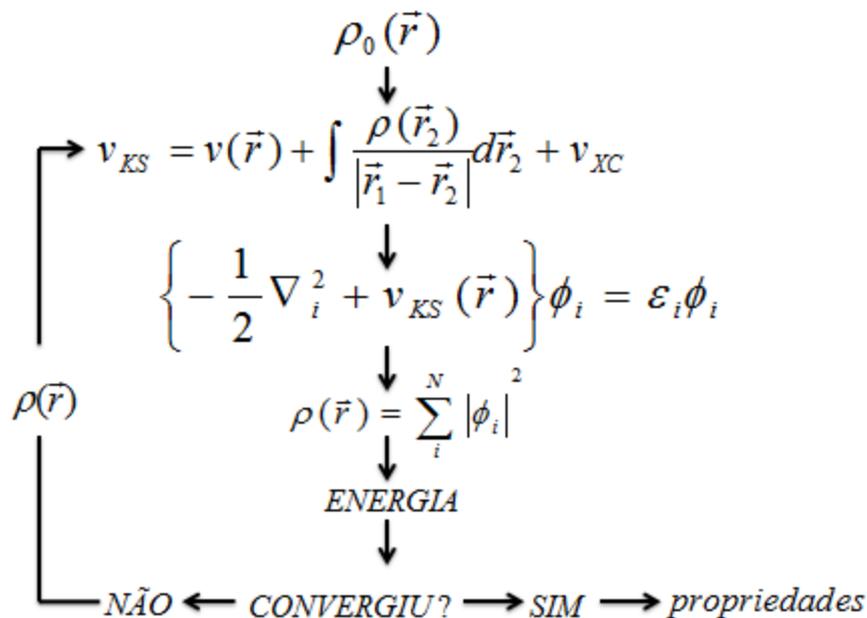


Figura 1.3: ciclo de autoconsistência.

2.3.3 MÉTODOS DE APROXIMAÇÃO PARA A ENERGIA DE TROCA E CORRELAÇÃO

A introdução do efeito de correlação eletrônica no modelo do gás uniforme de elétrons, leva à aproximação conhecida como aproximação local da densidade (LDA - *Local Density Approximation*), que é uma representação simples do potencial de correlação e troca com caráter local [89]. A energia de correlação e troca total é obtida integrando a densidade de energia de correlação e troca ponderada pela densidade local em todo o espaço:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\mathbf{r}) dr \quad (2.66)$$

onde ϵ_{XC} é a energia de correlação e troca por partícula do gás de elétrons de densidade ρ associada ao potencial LDA.

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{XC}(\mathbf{r})[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.67)$$

O funcional LDA sofre sérios problemas quando aplicados a sistemas reais de interesse que não se comportam como átomos homogêneos [80]. A não homogeneidade da densidade eletrônica em um sistema finito pode ser avaliada através de seu gradiente. Assim, na tentativa de melhorar a aproximação LDA, introduziram-se as correções não-locais (NL).

$$E_{XC}^{NL-LDA}[\rho] = E_{XC}^{LDA}[\rho] + F_X[\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta, \dots] \quad (2.68)$$

O último termo da expressão (2.68) é um funcional conhecido como componente não homogênea da energia de troca. Para um gás homogêneo, a correção não-local é nula, $F_X = 0$.

Por outro lado, os métodos de aproximação de gradiente generalizados (GGA) levam em consideração que os sistemas moleculares pouco se assemelham com um gás de elétrons inertes; e por isso, inclui o gradiente da densidade de carga total e não somente as energias de correlação e troca que dependem da densidade (no caso dos LDA) [69].

A aproximação GGA tem o funcional da forma:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (2.69)$$

Os métodos GGA podem ser separados em dois grandes grupos: um que se baseiam em procedimentos de ajustes numéricos desenvolvidos por Becke [90]; e outro que leva em consideração relações importantes da mecânica quântica, como a aproximação da densidade local de spin, desenvolvido por Perdew [80]. Como exemplo de funcionais de troca que seguem o primeiro grupo temos: Becke88 (B),

Perdew-Wang (PW) e Perdew-Wang modificado (mPW). Já os que seguem o segundo grupo temos: Becker86(B86), Perdew 86 (P), Perdew-Burker-Ernzerhof (PBE) e Perdew-Burker-Ernzerhof modificado (mPBE). Para o funcional de correlação temos como exemplo: Becke 88 (B88), Perdew 86, Perdew-Wang 91 (PW91) e Lee Yang Parr (LYP) [80,91].

Também existe a possibilidade de se combinar os funcionais de *exchange – correlação* com o termo de *exchange* do método Hartree-fock numa abordagem híbrida. Isso ocorre por exemplo no funcional B3LYP [90].

Os funcionais de troca que se baseiam na ideia de Becker normalmente tornam as energias de atomização e barreiras de reação para moléculas mais precisas. No entanto, não são tão bons para propriedades em estado sólido. Enquanto que o grupo proposto por Perdew normalmente tem alguns problemas em competir com os funcionais desenvolvidos para a determinação das energias de atomização e barreiras de reação para moléculas, mas são relativamente melhores na predição de propriedades em estado sólido [80].

A precisão dos métodos GGA não é suficiente para uma descrição verdadeira de muitos aspectos químicos das moléculas. Embora estes métodos forneçam resultados confiáveis em ligações do tipo covalente, iônica, metálica e pontes de hidrogênio, eles geralmente falham nas interações de van der Waals.

Em seguida, descreverei brevemente o funcional DFT empregados no presente estudo para os cálculos de otimização de geometria.

- B3LYP

Um dos funcionais mais populares, o B3LYP (Becke Three-parameter Lee-Yang-Parr) [90] é um funcional híbrido no qual a energia de troca, nesse caso do funcional de correlação de Becke (E_x^{B88}), é combinada com a energia exata (E_x^{HF}) fornecida pela teoria Hartree-Fock. Juntamente com os funcionais de troca e de correlação, definem este funcional híbrido três parâmetros ajustados para resultarem em boas energias de atomização, potencial de ionização, afinidade e energia total atômica. Este funcional é dado por:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP}$$

Os parâmetros a, b e c são determinados ajustando dados experimentais e são tipicamente a = 0,20; b = 0,70 e c = 0,81. Na equação acima, E_x é o funcional de troca da aproximação da densidade de spin local (Local-Spin-Density Approximation) [93] e E_c^{LSDA} seu funcional de correlação e E_c^{LYP} é o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr [91-92].

2.3.4 VANTAGENS E LIMITAÇÕES DA DFT

Existem vários motivos para utilizar a teoria do funcional da densidade. O DFT inclui correlação eletrônica em sua base teórica, em contraste com o método de função de onda, que precisa levar em conta a correlação por meio de adições (MP2,

CI, CC) à teoria *ab initio* HF, o que aumenta muito a complexidade do modelo e o custo computacional; ou por parametrização, como ocorre em métodos semi-empíricos. Por ter intrinsecamente correlação eletrônica, o DFT pode calcular geometrias e energias relativas com precisão comparável a cálculos MP2, aproximadamente no mesmo tempo necessário para realizar um cálculo HF. Além disso, os mesmos resultados obtidos em cálculos *ab initio* podem ser atingidos com bases bem menores com DFT. Cálculos com a mesma acurácia dos pós-HF podem ser realizados em moléculas maiores do que permitem os métodos *ab initio*. O DFT ainda faz uso da densidade eletrônica, que pode ser medida e facilmente visualizada [87-88].

O DFT também possui algumas desvantagens. O exato funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho_0]$, um dos termos na expressão do DFT para a energia, é desconhecido, e não se sabe como sistematicamente melhorar as aproximações para ele. Em contraste, energias *ab initio* podem ser sistematicamente melhoradas usando conjuntos de bases maiores e expandindo o método de correlação: MP2, MP3... A exatidão dos DFTs está sendo gradualmente aprimorada através da modificação dos funcionais, não de acordo com alguma predição teórica, mas com experiência e intuição e através de comparações dos cálculos com valores experimentais. Como não se trata de um método puramente teórico, é necessária certa cautela ao aplicar DFT a moléculas muito novas. Os funcionais são apenas aproximados, e o DFT como é usado hoje não é variacional, ou seja, a energia calculada pode ser menor que a energia real [87-88].

2.4 FUNÇÕES DE BASE

Uma das aproximações usadas em essencialmente todos os métodos computacionais é a introdução de um conjunto base. Expandir uma função desconhecida, como um orbital molecular (OM), em um conjunto de funções conhecidas não é uma aproximação se o conjunto base for completo. Entretanto, um conjunto base completo significa que um número infinito de funções precisa ser usado, o que é impossível em termos práticos. Um OM desconhecido pode ser imaginado como uma função num sistema de coordenadas infinito gerado pelo conjunto base completo. Quando um conjunto base finito é usado, apenas as componentes do OM ao longo destes eixos de coordenadas correspondentes às funções de base selecionadas podem ser representadas. Quanto menor o conjunto base, menos fiel é a representação. O tipo das funções de base usadas também influencia na exatidão. Quanto melhor uma única função-base é para representar a função desconhecida, menos funções de base serão necessárias para atingir um dado nível de precisão. Sabendo que o esforço computacional dos métodos ab initio é formalmente proporcional à quarta potência do número de bases utilizadas, é de suma importância reduzir ao máximo o conjunto de bases sem comprometer a qualidade dos resultados [87].

Quando cálculos moleculares são realizados, é comum utilizar uma base composta por um número finito de orbitais moleculares, centrados em cada núcleo atômico. Inicialmente, esses orbitais atômicos eram tipicamente orbitais de Slater [88], que correspondem a um conjunto de funções que decai exponencialmente à medida que aumenta a distância do núcleo. Mais tarde, Frank Boys percebeu que esses orbitais de Slater poderiam ser aproximados como combinações lineares de orbitais gaussianos [88]. Como é mais fácil calcular a sobreposição e outras integrais com bases gaussianas, isso levou à significativa melhoria no desempenho computacional.

Hoje, há centenas de conjuntos de base compostas de orbitais gaussianos. Os menores deles são conhecidos como conjuntos de bases mínimos, compostos do menor número de bases requerido para representar todos os elétrons de um átomo. A adição mais comum aos conjuntos de bases mínimas são as funções de polarização, que permitem maior assimetria do orbital em relação ao núcleo. Isso é importante quando se considera a reprodução precisa da ligação entre átomos,

porque a presença dos átomos ligados faz com que o ambiente energético dos elétrons se torne assimétrico [93].

As ligações em uma molécula são constituídas majoritariamente pelos elétrons de valência dos átomos que a compõe. Por causa disso, é comum representar orbitais atômicos de valência por mais de uma função de base e cada uma dessas funções de valência pode ser composta por uma combinação linear fixa de funções gaussianas primitivas (funções de base contraídas). Quando apenas uma única função ou contração é utilizada para representar os orbitais de valência, a base é dita single zeta. Quando duas funções ou contrações são usadas para o mesmo propósito, a base é dita dupla zeta. De maneira análoga, quando três ou mais funções são usadas, a base é dita tripla, quádrupla zeta e assim por diante [94]. Em cálculos quânticos, quanto maior o número de bases utilizado para representar a valência dos átomos, melhor será a representação da função de onda molecular [94].

Neste trabalho foi empregado a base 6-31G(d,p). Essa base será apresentada sucintamente a seguir:

- Base 6-31G(d,p)

Essa base é uma base de desdobramento triplo dos orbitais de valência, em que os orbitais internos (core) são uma contração de 6 orbitais primitivos do tipo gaussiano (PGTO – Primitive Gaussian Type Orbitals) e os de valência são desdobrados em três funções, representadas por 3 e 1 PGTOs [87,95].

2.5 TEORIA DA ESPECTROSCOPIA MOLECULAR VIBRACIONAL RAMAN E INFRAVERMELHO

Pesquisas espectroscópicas têm como objetivo o estudo estrutural e de propriedades físicas da matéria, mais especificamente, seus arranjos atômicos, as moléculas. Porém, moléculas grandes têm dimensões pequenas demais para serem vistas diretamente. Para contornar essa impossibilidade empregam-se os métodos espectroscópicos, com os quais se podem realizar medições de propriedades físicas de moléculas indiretamente, através do comportamento molecular sob a influência de radiação eletromagnética [96]. Essa influência é realizada por transferência de energia, que leva a molécula a exibir certo comportamento, e que dois parâmetros principais governam: energia incidente e características próprias à molécula.

Para cada método espectroscópico há um método de transferência de energia à molécula e detecção do comportamento da molécula. No caso da espectroscopia vibracional Raman, a molécula recebe energia de modo a fazê-la mudar seu modo vibracional. A detecção das mudanças na molécula é feita pela detecção de radiação eletromagnética (na região do visível, luz, ou infravermelho próximo) espalhada pela molécula [96].

Ressalta-se que se está lidando com objetos microscópicos, de dimensões cuja descrição é mais bem realizada pela mecânica quântica, que envolve núcleos atômicos, elétrons e seus movimentos relativos uns com os outros. Contudo, de maneira a se estudar apenas as vibrações das moléculas, podem-se realizar algumas aproximações que tornem possível uma descrição com um mínimo de mecânica quântica, mantendo-se assim um modelo semi-clássico [96].

2.5.1 MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO E ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Os movimentos nucleares de uma molécula podem ser divididos em modos vibracionais e rotacionais. Por exemplo, uma molécula diatômica vibra cem vezes durante uma rotação, então é possível realizar uma separação desses movimentos de forma aproximada [69], utilizando o hamiltoniano nuclear descrito na expressão (2.9) da aproximação de Born-Oppenheimer. Além disso, o uso de coordenadas apropriadas, coordenadas internas, para descrever o movimento nuclear, reduz o problema de $3M$ coordenadas (M é o número de átomos) para $3(M - 1)$ já que três coordenadas ficam associadas ao movimento de translação do centro de massa [69].

Cada molécula não linear possui $3N - 6$ graus internos de liberdade (ou movimento) e correspondem a $3N - 6$ modos vibracionais normais independentes ($3N - 5$ para moléculas lineares). Em cada modo vibracional normal, todos os átomos na molécula oscilam com a mesma frequência e todos passam simultaneamente por suas posições de equilíbrio [97-100]. As amplitudes vibracionais relativas dos átomos individuais podem ser diferentes, em intensidade e direção, porém o centro de gravidade da molécula não se move (não efetua nenhum movimento de rotação) [97-100].

O princípio da absorção no infravermelho está relacionado com os movimentos vibratórios (ou oscilatórios) das moléculas. Uma molécula pode absorver a energia que recebe de uma radiação incidente desde que o comprimento de onda desta radiação seja concordante com a frequência natural em que ocorre uma determinada vibração fundamental da molécula. Essas frequências dependem do tipo de ligação química entre os átomos, das massas dos átomos, da geometria molecular, entre outros [97-100].

Portanto, a frequência de absorção depende da vibração molecular, já a intensidade da absorção depende da variação do momento dipolar, pois a vibração

molecular dependerá de quão efetivamente o fóton de radiação infravermelha pode ser transferido para a molécula.

$$\mu_{fi} = \int \psi_f \mu \psi_i d\tau \quad (2.70)$$

onde ψ_f e ψ_i são as funções de onda do estado final e inicial e μ é o operador do momento de dipolo elétrico da molécula. Durante a vibração $\left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_0 \neq 0$ onde r representa uma coordenada normal e a derivada é sobre a posição de equilíbrio [97-100].

Isso acontece porque o campo elétrico da radiação exerce forças sobre as cargas do dipolo molecular originando oscilações com a mesma frequência que a do fóton. O campo elétrico oscilante do fóton exercerá forças tendendo a alterar a distribuição entre os núcleos de cargas positivas e negativas induzindo assim um momento de dipolo da molécula oscilante com a frequência do fóton [97-100].

Sabendo que o comprimento de onda da radiação infravermelha é muito maior do que o tamanho da maioria das moléculas, o campo elétrico do fóton pode ser considerado uniforme em relação à molécula. O campo elétrico do fóton, em determinadas frequências de oscilação forçada, poderá ativar uma vibração nuclear. O campo elétrico do fóton poderá ativar mais facilmente essa vibração quanto maior for à mudança do momento dipolar [97-100].

O dipolo depende da coordenada intermolecular (R) que se altera durante a vibração. Durante essa vibração o deslocamento x , em relação ao ponto de equilíbrio R_0 é muito pequeno. Então, durante a transição vibracional, podemos expandir o dipolo elétrico $\mu = \mu(R) = \mu(R_0 + x)$. Como o dipolo elétrico é dado por

$$\mu_{v'v} = \langle v' | \hat{\mu} | v \rangle \quad (2.71)$$

onde v' e v são os níveis vibracionais envolvidos na transição, a expansão fica:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dR}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \mu}{dR^2}\right)_0 x^2 + \dots \quad (2.72)$$

Com $\mu_0 = \mu(R_0)$ o momento de dipolo permanente e as derivadas são consideradas na posição de equilíbrio. Com o auxílio da expressão (2.71) podemos reescrever a expressão (2.72) da seguinte forma:

$$\mu_{v'v} = \mu_0 \langle v' | v \rangle + \left(\frac{d\mu}{dR} \right)_0 \langle v' | x | v \rangle + \dots \quad (2.73)$$

Da expressão (2.73) tiramos algumas conclusões a cerca da atividade vibracional:

- Temos como desígnio básico a mudança do momento dipolar para haver absorção de radiação no infravermelho uma vez que $\langle v' | v \rangle = 0$ (pela ortogonalidade dos estados vibracionais). Ou seja, $\mu_{v'v} \approx \left(\frac{d\mu}{dR} \right)_0 \langle v' | x | v \rangle$.

- A transição vibracional para ser ativa requer que $\left(\frac{d\mu}{dR} \right)_0 \neq 0$.

- A transição vibracional será nula se não houver variação da coordenada internuclear com a variação do dipolo elétrico, mesmo que $\langle v' | x | v \rangle \neq 0$.

2.5.2 DESCRIÇÃO DO ESPALHAMENTO RAMAN

Considerando a radiação monocromática incidente em uma molécula como descrita pelo seu campo elétrico

$$\vec{E} = E_0 \cos(2\nu t) \quad (2.74)$$

Este campo interagirá com a molécula ocasionando-a um momento de dipolo induzido. A suscetibilidade de o momento de dipolo da molécula ser variado por um campo elétrico externo é denominado de polarizabilidade, α . Esta relaciona o campo elétrico incidente ao vetor do momento de dipolo induzido,

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2.75)$$

Este vetor oscila no tempo com uma sobreposição de frequências, do campo externo e da molécula [98-99]. Em uma consideração harmônica, pode-se aproximar α por uma expansão em série de Taylor truncada no segundo termo em função de uma coordenada normal de vibração da molécula,

$$\vec{Q} = Q_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.76)$$

tem-se,

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dQ}\right)_0 Q + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\alpha}{dQ^2}\right)_0 Q^2 + \dots \quad (2.77)$$

Substituindo (2.74), (2.76) e (2.77) em (2.75) o vetor de momento induzido resulta,

$$\vec{P} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2}\left(\frac{d\alpha}{dQ}\right)_0 Q_0 E_0 \{\cos[2\pi(\nu - \nu_0)t] + \cos[2\pi(\nu + \nu_0)t]\} \quad (2.78)$$

O primeiro termo contém somente a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). No segundo termo aparecem radiações espalhadas com frequências $(\nu - \nu_0)$ (espalhamento Raman Stokes) e $(\nu + \nu_0)$ (espalhamento Raman anti-Stokes). Para os dois últimos terem contribuição é necessário que $\left(\frac{d\alpha}{dQ}\right)_0 \neq 0$, ou seja, haja variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio [98-100].

O elemento α é denominado tensor de polarizabilidade (ou tensor Raman). Trata-se de uma matriz simétrica 3X3 (a_{ij}), que descreve a transição vibracional da molécula. Matricialmente, a expressão do momento de dipolo induzido pode ser escrita como

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.79)$$

Os potenciais de ligação molecular são curvas como vista acima, e essas curvas graduadas em subníveis energéticos, os subníveis de energia vibracional, com espaçamento $E=h\nu$. Durante o efeito Raman, o processo de absorção e emissão (espalhamento) de energia por radiações são realizadas por meio de fótons, ocorrendo transições entre níveis vibracionais. O esquema da figura 2.1 ilustra a ideia. Se fótons emitidos tiverem a mesma energia dos absorvidos, denomina-se o processo de espalhamento elástico de luz, caso tenham energia diferente, denomina-se espalhamento inelástico de luz.

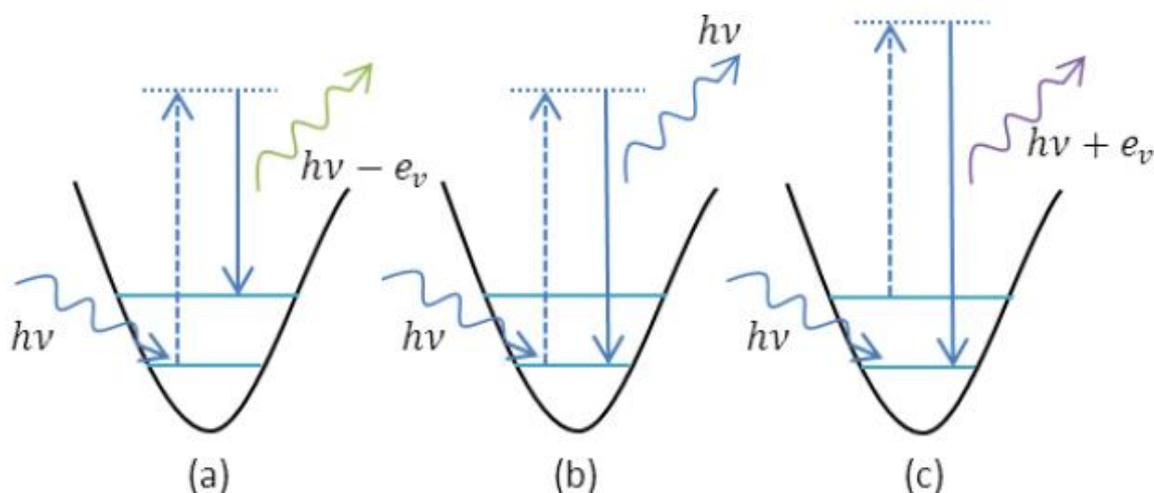


Figura 2.1: Poços de potencial para cada tipo de espalhamento da luz.

Na figura 2.1 vê-se o esquema de uma secção do potencial com três níveis, o fundamental, um excitado e o estado virtual no qual a molécula reside durante a excitação da fonte laser. O diagrama **(a)** ilustra o efeito Raman-Stokes, onde a energia $h\nu$ do fóton incidente eleva a molécula a um nível vibracional virtual, e quando a molécula retorna a um nível estacionário ela emite um fóton com a energia excedente; como o nível inicial é de maior energia que o inicial, a energia do fóton emitido será menor do que o absorvido, sendo a diferença igual à diferença de energia entre esses níveis. No diagrama **(b)** tem-se o espalhamento Rayleigh, o qual consiste em absorção e emissão de fótons de mesma energia. Em **(c)** representa-se o Raman-anti-Stokes. Neste, a molécula já estando em um nível energético excitado absorve energia de um fóton, e ao retornar do estado virtual estaciona em um estado de menor energia que o inicial, emitindo um fóton com a energia do incidente acrescida da diferença entre o nível inicial e final. Nos dois casos de espalhamento Raman, o termo e_v é a energia vibracional da molécula [98].

2.5.3 A ATIVIDADE NO ESPECTRO RAMAN

De modo mais descritivo, a atividade Raman é regida pelo tensor de polarizabilidade. Normalmente o tensor de polarizabilidade é representado por uma matriz simétrica, ou seja, na matriz, há igualdade dos elementos acima da diagonal principal com os elementos abaixo desta. E quando pelo menos um dos elementos do tensor for diferente de zero haverá atividade Raman.

Correspondendo ao momento de transição de dipolo, podemos introduzir para a polarizabilidade a expressão [98],

$$\alpha_{mn} = \int \psi_m \alpha \psi_n d\tau \quad (2.80)$$

Substituindo (2.77) em (2.80), na aproximação considerada, podemos escrever:

$$(\alpha_{ij})_{mm} = (\alpha_{ij})_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 \int \psi_m Q \psi_n d\tau \quad (2.81)$$

Para o espalhamento Raman, a ortogonalidade entre as funções da primeira integral à direita faz com que esse termo seja zero; caso contrário, serão funções do mesmo estado vibracional, e conseqüentemente tratar-se-á de espalhamento Rayleigh. No segundo termo tem-se que a derivada deve ser diferente de zero, situação que há variação da polarizabilidade com a vibração. Sendo assim, a expressão para a atividade em Raman é

$$(\alpha_{ij})_{if} = \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 \int \psi_i Q \psi_f d\tau \quad (2.82)$$

Na quantização da energia, seus estados são descritos por funções de onda escritas em função de coordenadas normais, ou seja, $\psi(Q_a)$. Transições entre dois estados quaisquer, cujos números quânticos, anterior e posterior, sejam i e f , respectivamente, são dadas considerando-se os componentes do tensor de polarizabilidade. Isto é expresso por

$$(\alpha_{ij})_{if} = \int \psi_i(Q_a) \psi_f(Q_a) dQ_a \quad (2.83)$$

Esta expressão determina a atividade de um modo normal cuja coordenada normal é Q_i . Outra maneira de se expressar essa integral é pela notação de Dirac, na qual se tem

$$(\alpha_{ij})_{if} = \langle \psi_i(Q_a) | \alpha_{ij} | \psi_f(Q_a) \rangle \quad (2.84)$$

No qual o operador α_{ij} atua sobre $\psi_f(Q_a)$ e é representado na base $\psi_i(Q_a)$, resultando na amplitude de probabilidade de uma superposição dos dois modos, de se encontrar $\psi_i(Q_a)$ no nível $\psi_f(Q_a)$.

2.5.4 TAXAS DE DESPOLARIZAÇÃO DA LUZ

Nos espectros Raman, pode-se obter medidas de polarização da radiação espalhada, ou melhor, do fator de despolarização, mesmo no estado líquido. Com estas medidas podem-se distinguir quais as bandas que pertencem à espécie totalmente simétrica, para amostras líquidas ou em solução [98,101].

O tensor de polarizabilidade apresenta uma propriedade importante, certas combinações de seus componentes permaneceram inalteradas quando se efetua

uma mudança (rotação) de seus eixos principais em relação a um sistema fixo de referência. Estas combinações são denominadas invariantes do tensor, existindo duas destas grandezas: o invariante do valor médio (ou isotrópico), $\bar{\alpha}'$, e o invariante anisotrópico, $(\Delta\alpha')^2$, definidos por [98]:

$$\bar{\alpha}' = \frac{1}{3}[\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz}] \quad (2.84)$$

e

$$(\Delta\alpha')^2 = \frac{1}{2}[(\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy})^2 + (\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz})^2 + (\alpha'_{zz} - \alpha'_{xx})^2] + 6[(\alpha'_{xy})^2 + (\alpha'_{xz})^2 + (\alpha'_{yz})^2] \quad (2.85)$$

A intensidade total do espalhamento Raman, relativa às componentes polarizadas envolvidas nos graus de depolarização serão proporcionais (entre outros fatores) ao número de moléculas espalhadas na amostra, sendo as taxas de despolarização da luz natural e polarizadas dadas por:

$$\begin{cases} \rho_n = \frac{6(\Delta\alpha')^2}{45(\bar{\alpha}')^2 + 7(\Delta\alpha')^2} \\ \rho_p = \frac{3(\Delta\alpha')^2}{45(\bar{\alpha}')^2 + 4(\Delta\alpha')^2} \end{cases} \quad (2.86)$$

$$\rho_{p//} = 1$$

O valor de $\Delta\alpha'$ evidentemente é nulo para o caso de moléculas isotrópicas e o valor de $\bar{\alpha}'$ por sua vez pode ser positivo, negativo ou nulo por ser uma derivada tomada em torno da posição de equilíbrio. Isto significa que em certas circunstâncias $\bar{\alpha}'$ e $\Delta\alpha'$ poderão se anular simultaneamente, proibindo o espalhamento Raman.

A expressão, $\rho_{p//} = 1$, não é aplicável a espécies isotrópicas; o valor da unidade é a razão das duas intensidades, cada uma das quais é proporcional a $(\Delta\alpha')^2$ e portanto $\rho_{p//}$ é zero quando $(\Delta\alpha')$ for zero.

É interessante obter também a taxa de despolarização para a luz circularmente polarizada [102-103]. Esta taxa é definida pela expressão:

$$\rho_c = \frac{\rho_n}{1 - \rho_n} \quad (2.87)$$

Quando $\bar{\alpha}'$ se anular sem que $(\Delta\alpha')^2$ se anule o valor de ρ_n poderá chegar a $\frac{6}{7}$ e o valor de $\rho_{p\perp}$ poderá chegar a $\frac{3}{4}$. Então pode-se escrever:

$$\begin{cases} 0 \leq \rho_n \leq \frac{6}{7} \\ 0 \leq \rho_p \leq \frac{3}{4} \end{cases} \quad (2.88)$$

Quando $\rho_n = \frac{6}{7}$, a linha Raman é descrita como despolarizada. Uma linha para a qual $\rho_n < \frac{6}{7}$ é dita polarizada [102-103].

A intensidade total do espalhamento Raman, isto é, a soma das intensidades das componentes plano-polarizadas, é proporcional a

$$A_n = 45(\bar{\alpha}')^2 + 13(\Delta\alpha')^2 \quad (2.89)$$

para a luz incidente natural.

Quando a luz é polarizada em um plano perpendicular ao plano de espalhamento a intensidade total é proporcional a

$$A_{p\perp} = 45(\bar{\alpha}')^2 + 7(\Delta\alpha')^2 \quad (2.90)$$

Finalmente, se a luz é polarizada no plano do espalhamento a intensidade total é proporcional a

$$A_{p\parallel} = 6(\Delta\alpha')^2 \quad (2.91)$$

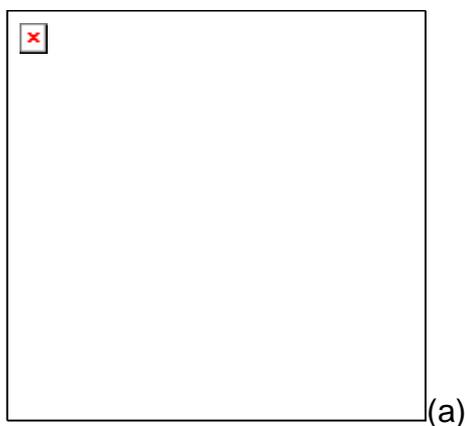
neste caso, uma vez que a taxa de despolarização é igual a unidade, a luz espalhada é não polarizada.

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ESPECTROSCÓPICAS DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Como definido na seção 1.1, os PAHs são uma classe de moléculas aromáticas consistindo apenas de átomos de carbono (C) e de hidrogênio (H) e podem ser vistos como um pequeno pedaço de grafeno. Nessa seção estudamos a estabilidade e a reatividade de vários modelos de PAHs, bem como as propriedades eletrônicas e espectroscópicas.

Na figura 3.1, tem-se as representações das estruturas estudadas. Nossos cálculos foram realizados usando o funcional B3LYP combinado com o conjunto de funções-base 6-31G(d,p), utilizando o Gaussian 03.



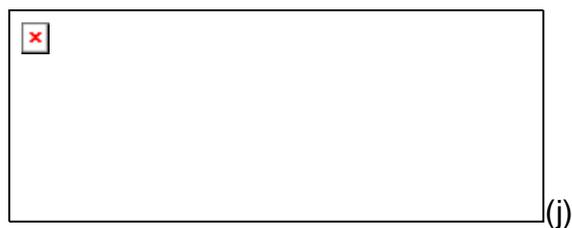
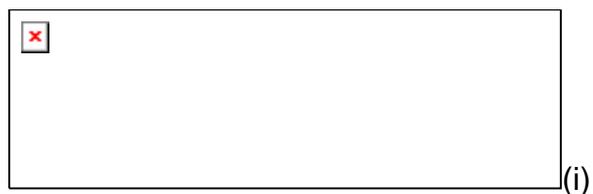
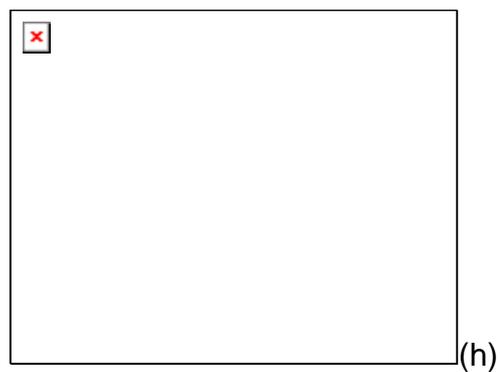
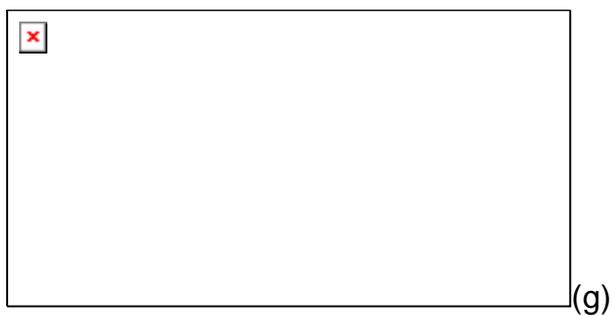
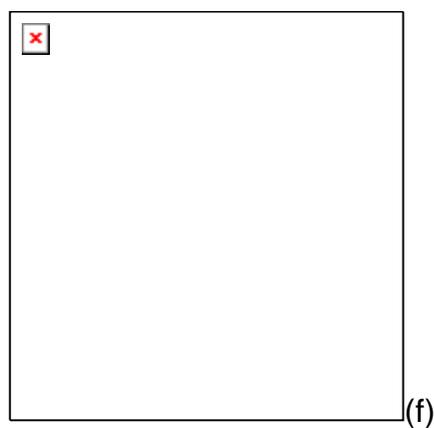
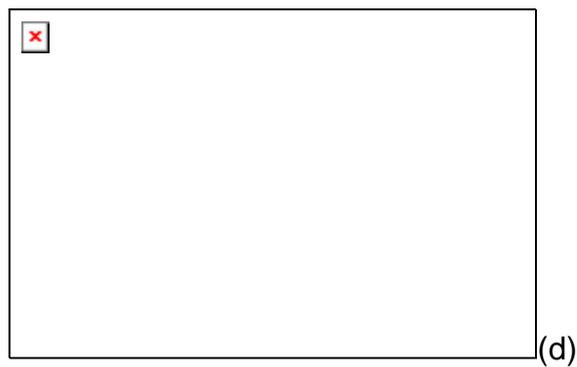
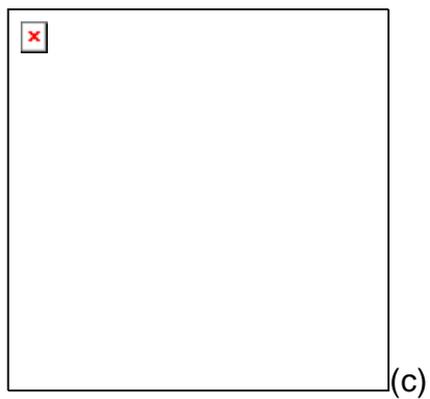


Figura 3.1.1: estruturas otimizadas: (a) $C_{24}H_{12}$, (b) $C_{66}H_{20}$, (c) $C_{28}H_{14}$, (d) $C_{40}H_{16}$, (e) $C_{38}H_{16}$, (f) $C_{54}H_{18}$, (g) $C_{48}H_{20}$, (h) $C_{32}H_{14}$, (i) $C_{50}H_{24}$, (j) $C_{40}H_{20}$.

Na figura 3.1.2 reportamos os espectros Raman para os sistemas estudados, o que pode nos dar maiores informações vibracionais dos sistemas.

Na figura 3.1.2 (a), observa-se claramente intensidades em $312,9 \text{ cm}^{-1}$, $431,4 \text{ cm}^{-1}$, $1029,7 \text{ cm}^{-1}$, $1106,5 \text{ cm}^{-1}$, $1189,9 \text{ cm}^{-1}$, $1293,3 \text{ cm}^{-1}$, $1385,9 \text{ cm}^{-1}$, $1597,1 \text{ cm}^{-1}$, $1664,1 \text{ cm}^{-1}$ e $3199,7 \text{ cm}^{-1}$.

Em (a), vemos que o modo vibracional mais característico do bisantene [108] (figura 3.1.2 (a)) ocorre em $1597,1 \text{ cm}^{-1}$, no qual observamos deformação angular simétrico nas ligações C-C-C com intensidade de $3687,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Os modos vibracionais em $312,9 \text{ cm}^{-1}$, $431,4 \text{ cm}^{-1}$ e $1664,1 \text{ cm}^{-1}$ temos estiramento simétrico nas ligações C-C com intensidade $118,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, $89,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $2006,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. Os modos em $1029,7 \text{ cm}^{-1}$, $1106,5 \text{ cm}^{-1}$, $1189,9 \text{ cm}^{-1}$ e $1385,9 \text{ cm}^{-1}$ apresentam deformação angular simétrico nas ligações C-C-C com intensidade $189,4 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, $151,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, $517,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $3447,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente, e os modos em $1295,3 \text{ cm}^{-1}$ e $3199,7 \text{ cm}^{-1}$ temos estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade $1777,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $1120,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente.

Na figura 3.1.2 (b), observa-se claramente intensidades em $268,7 \text{ cm}^{-1}$, $303,0 \text{ cm}^{-1}$, $832,1 \text{ cm}^{-1}$, $980,0 \text{ cm}^{-1}$, $1285,3 \text{ cm}^{-1}$, $1369,1 \text{ cm}^{-1}$, $1531,7 \text{ cm}^{-1}$, $1639,6 \text{ cm}^{-1}$ e $3195,2 \text{ cm}^{-1}$.

Em (b), vemos que o modo vibracional mais característico do circum-antraceno [108] (figura 3.1.2 (b)) ocorre em $1369,1 \text{ cm}^{-1}$, no qual, apresenta deformação angular simétrico nas ligações C-C-C concentrada no centro com uma intensidade de $3590,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Para os modos vibracionais em $268,7 \text{ cm}^{-1}$ e $303,0 \text{ cm}^{-1}$ temos deformação angular simétrico fora do plano nas ligações C-C-C com intensidade de $5,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $7,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, os modos em $1531,7 \text{ cm}^{-1}$ e $1639,6 \text{ cm}^{-1}$ apresentam deformação angular simétrico nas ligações C-C-C concentrado nos anéis do centro com intensidade de $793,4 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $2944,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. Nos modos vibracionais em $1285,3 \text{ cm}^{-1}$ e $3195,2 \text{ cm}^{-1}$ temos estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade $452,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $1924,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente e os modos $832,1 \text{ cm}^{-1}$ e $980,0 \text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento simétrico nas ligações C-C e estiramento simétrico nas ligações C-H fora do plano, com intensidade $45,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $3,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente.

Na figura 3.1.2 (c), observa-se claramente intensidades em $1249,8\text{ cm}^{-1}$, $1372,2\text{ cm}^{-1}$, $1567,1\text{ cm}^{-1}$, $1668,2\text{ cm}^{-1}$, $3194,7\text{ cm}^{-1}$ e $3195,6\text{ cm}^{-1}$.

Em (c), vemos que o modo vibracional mais característico do $\text{C}_{38}\text{H}_{16}$ [108] (figura 3.1.2 (c)) ocorre em $1372,2\text{ cm}^{-1}$, no qual, apresenta estiramento simétrico nas ligações C-C concentrado nos anéis do centro com uma intensidade de $5232,4\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Para o modo vibracional em $1567,1\text{ cm}^{-1}$ temos estiramento simétrico nas ligações C-C concentrado nos anéis do centro com uma intensidade de $69,4\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, no modo em $1668,2\text{ cm}^{-1}$ temos estiramento assimétrico nas ligações C-C com intensidade de $221,8\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, no modo em $1249,8\text{ cm}^{-1}$ temos estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade de $1,7\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e nos modos em $3194,7\text{ cm}^{-1}$ e $3195,6\text{ cm}^{-1}$ temos estiramento simétrico nas ligações C-H nas bordas, com intensidade de $578,0\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $986,3\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente.

Na figura 3.1.2 (d), observa-se claramente intensidades em $1154,4\text{ cm}^{-1}$, $1309,7\text{ cm}^{-1}$, $1374,6\text{ cm}^{-1}$, $1507,5\text{ cm}^{-1}$, $1679,7\text{ cm}^{-1}$ e $3194,5\text{ cm}^{-1}$.

Em (d), vemos que o modo vibracional mais característico do circum-coroneno [109] (figura 3.1.2 (d)) ocorre em $1309,7\text{ cm}^{-1}$, no qual, apresenta estiramento assimétrico nas ligações C-C com uma intensidade de $4651,7\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Para os modos vibracionais em $1374,6\text{ cm}^{-1}$ e $1507,5\text{ cm}^{-1}$ temos estiramento simétrico nas ligações C-C concentradas no centro com intensidade $3939,7\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $1428,6\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. No modo em $1679,7\text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento assimétrico nas ligações C-C com intensidade $1290,2\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e o modo em $3194,5\text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade $2243,4\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$.

Na figura 3.1.2 (e), observa-se claramente intensidades em $1231,2\text{ cm}^{-1}$, $1353,7\text{ cm}^{-1}$, $1491,0\text{ cm}^{-1}$, $1540,9\text{ cm}^{-1}$, $1649,5\text{ cm}^{-1}$ e $3194,7\text{ cm}^{-1}$.

Em (e), vemos que o modo vibracional mais característico do circum-ovaleno [105,108] (figura 3.1.2 (e)) ocorre em $1353,7\text{ cm}^{-1}$, no qual, observamos deformação angular assimétrico nas ligações C-C-C com uma intensidade de $13428,0\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Para os modos vibracionais em $1491,0\text{ cm}^{-1}$, $1540,9\text{ cm}^{-1}$ e $1649,6\text{ cm}^{-1}$ apresentam deformação angular simétrico nas ligações C-C-C com intensidade $1259,0\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$

881,2 Å⁴/u.m.a e 6430,3 Å⁴/u.m.a, respectivamente e os modos em 1231,2 cm⁻¹ e 3194,7 cm⁻¹ apresentam estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade 666,2 Å⁴/u.m.a e 2793,5 Å⁴/u.m.a, respectivamente.

Na figura 3.1.2 (f), observa-se claramente intensidades em 1263,3 cm⁻¹, 1381,0 cm⁻¹, 1496,0 cm⁻¹, 1631,3 cm⁻¹ e 3195,2 cm⁻¹.

Em (f), vemos que o modo vibracional mais característico do C₄₈H₂₀ [107,109] (figura 3.1.2 (f)) ocorre em 1631,3 cm⁻¹, no qual, apresenta deformação angular simétrico nas ligações C-C-C com intensidade de 29830,1 Å⁴/u.m.a. Para os modos vibracionais em 1263,3 cm⁻¹ e 1381,4 cm⁻¹ observamos estiramento assimétrico nas ligações C-C e estiramento simétrico nas ligações C-C concentradas no centro com intensidade 4460,2 Å⁴/u.m.a e 10880,4 Å⁴/u.m.a, respectivamente, o modo em 1496,0 cm⁻¹ apresenta estiramento simétrico nas ligações C-C com intensidade 2145,2 Å⁴/u.m.a e o modo em 3195,2 cm⁻¹ apresenta estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade 2316,2 Å⁴/u.m.a.

Na figura 3.1.1 (g), observa-se claramente intensidades em 578,5 cm⁻¹, 1102,0 cm⁻¹, 1281,5 cm⁻¹, 1401,7 cm⁻¹, 1584,5 cm⁻¹ e 3235,6 cm⁻¹.

Em (g), vemos que o modo vibracional mais característico do C₅₀H₂₄ [107,109] (figura 3.1.2 (g)) ocorre em 1584,5 cm⁻¹, no qual, apresenta deformação angular simétrico nas ligações C-C-C com intensidade de 411909,2 Å⁴/u.m.a. O modo em 578,5 cm⁻¹ apresenta estiramento simétrico nas ligações C-C com intensidade 1036,1 Å⁴/u.m.a. O modo em 1401,7 cm⁻¹ apresenta deformação angular simétrico nas ligações C-C-C com intensidade 26126,7 Å⁴/u.m.a. Para os modos vibracionais em 1102,0 cm⁻¹ e 1281,5 cm⁻¹ observamos estiramento simétrico nas ligações C-C com intensidade 30052,5 Å⁴/u.m.a e 392849,7 Å⁴/u.m.a, respectivamente, e o modo em 3235,6 cm⁻¹ apresenta estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade 838,2 Å⁴/u.m.a.

Na figura 3.1.2 (h), observa-se claramente intensidades em 561,1 cm⁻¹, 1086,7 cm⁻¹, 1292,5 cm⁻¹, 1402,0 cm⁻¹, 1594,2 cm⁻¹ e 3234,1 cm⁻¹.

Em (h), vemos que o modo vibracional mais característico do C₄₀H₂₀ (figura 3.1.2 (h)) ocorre em 1594,2 cm⁻¹, no qual, apresenta deformação angular simétrico

nas ligações C-C-C com uma intensidade de $129800,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Para os modos vibracionais em $1402,0 \text{ cm}^{-1}$ e $1086,7 \text{ cm}^{-1}$ observamos estiramento assimétrico nas ligações C-C com intensidade $15717,8 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $7509,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. Os modos em $561,1 \text{ cm}^{-1}$ e $1292,5 \text{ cm}^{-1}$ apresentam estiramento simétrico nas ligações C-C e estiramento simétrico nas ligações C-C concentradas nos anéis do centro com intensidade $1458,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $76137,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, e o modo em $3234,1 \text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade $369,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$.

Na figura 3.1.2 (i), observa-se claramente intensidades em $324,1 \text{ cm}^{-1}$, $481,0 \text{ cm}^{-1}$, $586,1 \text{ cm}^{-1}$, $924,1 \text{ cm}^{-1}$, $1066,3 \text{ cm}^{-1}$, $1288,2 \text{ cm}^{-1}$, $1395,8 \text{ cm}^{-1}$, $1511,4 \text{ cm}^{-1}$, $1650,3 \text{ cm}^{-1}$ e $3195,1 \text{ cm}^{-1}$.

Em (i), vemos que o modo vibracional mais característico do ovaleno [107,109] (figura 3.1.2 (i)) ocorre em $3195,3 \text{ cm}^{-1}$, no qual, observamos estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade de $1638,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Para os modos em $324,1 \text{ cm}^{-1}$, $481,0 \text{ cm}^{-1}$, $586,1 \text{ cm}^{-1}$ e $924,1 \text{ cm}^{-1}$ temos estiramento simétrico nas ligações C-C com intensidade $30,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, $3,34 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, $14,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $39,3 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. Os modos em $1288,2 \text{ cm}^{-1}$ e $1511,4 \text{ cm}^{-1}$ apresentam estiramento simétrico nas ligações C-C concentradas nos anéis do centro com intensidade $660,4 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $111,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. O modo em $1395,8 \text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento assimétrico nas ligações C-C com intensidade $1576,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, e os modos em $1066,6 \text{ cm}^{-1}$ e $1650,3 \text{ cm}^{-1}$ apresentam deformação angular simétrico nas ligações C-C-C com intensidade $43,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $1143,8 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente.

Na figura 3.1.2 (j), observa-se claramente intensidades em $301,9 \text{ cm}^{-1}$, $369,7 \text{ cm}^{-1}$, $486,7 \text{ cm}^{-1}$, $673,4 \text{ cm}^{-1}$, $857,4 \text{ cm}^{-1}$, $1010,9 \text{ cm}^{-1}$, $1250,4 \text{ cm}^{-1}$, $1491,8 \text{ cm}^{-1}$, $1386,0 \text{ cm}^{-1}$, $1665,8 \text{ cm}^{-1}$ e $3195,8 \text{ cm}^{-1}$.

Em (j), vemos que o modo vibracional mais característico do coroneno [104-108, 110-111] (figura 3.1.2 (j)) ocorre em $3195,8 \text{ cm}^{-1}$, no qual, observamos estiramento simétrico nas ligações C-H com uma intensidade de $1290,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Os modos vibracionais em $301,9 \text{ cm}^{-1}$, $673,4 \text{ cm}^{-1}$ e $857,4 \text{ cm}^{-1}$ apresentam deformação angular simétrico nas ligações C-C-C fora do plano com intensidade $7,5$

$\text{Å}^4/\text{u.m.a}$, $9,2 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ e $9,1 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. Os modos em $1010,9 \text{ cm}^{-1}$ e $1665,8 \text{ cm}^{-1}$ apresentam deformação angular simétrico nas ligações C-C-C com intensidade $8,9 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ e $196,1 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. Os modos em $486,7 \text{ cm}^{-1}$, $369,7 \text{ cm}^{-1}$ e $1386,0 \text{ cm}^{-1}$ apresentam estiramento simétrico nas ligações C-C com intensidade $96,9 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$, $16,6 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ e $1145,0 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente, e os modos em $1491,8 \text{ cm}^{-1}$ e $1250,4 \text{ cm}^{-1}$ apresentam estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade $26,0 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ e $46,6 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente.

Tabela 3.1.1: Intensidade Raman ($\text{Å}^4/\text{u.m.a}$), frequência (cm^{-1}) e taxas de despolarização reportada para a incidência de luz planar e natural calculada com B3LYP/ 6-31G(d, p).

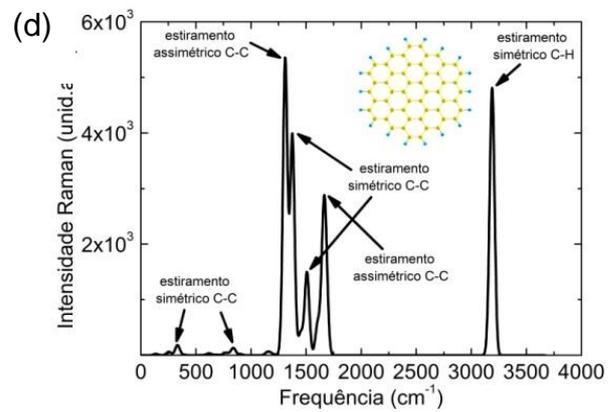
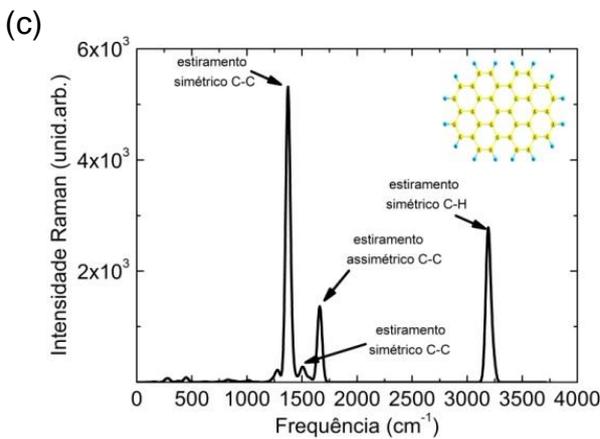
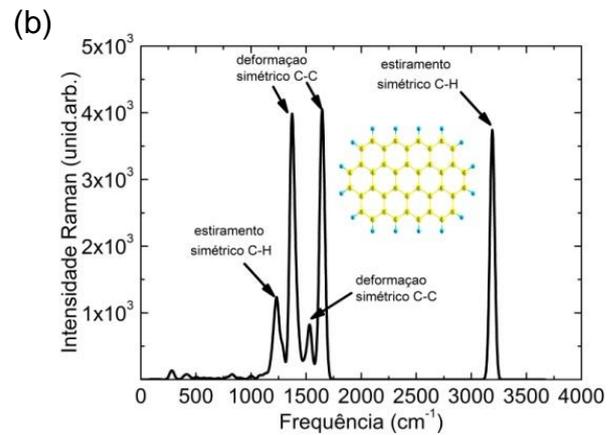
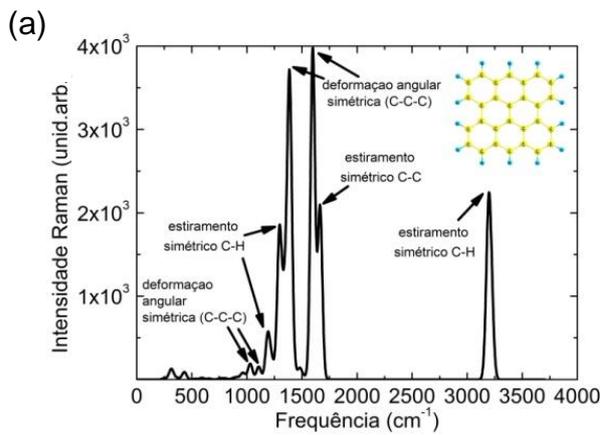
Sistema	A	ρ_p	ρ_n	$\nu_{C-H}^{\text{simétrico}}$	$\nu_{C-C}^{\text{simétrico}}$	$\nu_{C-C}^{\text{assimétrico}}$	$\delta_{C-C-C}^{\text{simétrico}}$	$\delta_{C-C-C}^{\text{assimétrico}}$
C₂₄H₁₂	1290,7	0,1093	0,1971	3195,8				
C₂₈H₁₄	3687,5	0,5248	0,6883				1597,1	
C₃₂H₁₄	1638,6	0,1112	0,2002	3195,3				
C₄₀H₂₀	129800,9	0,3548	0,5238				1594,2	
C₃₈H₁₆	5232,4	0,1825	0,3087		1372,2			
C₄₀H₁₆	3590,7	0,1418	0,2483				1369,1	
C₅₀H₂₄	411909,2	0,3470	0,5153				1584,6	
C₄₈H₂₀	29830,1	0,3388	0,5061				1631,3	
C₅₄H₁₈	4651,7	0,1256	0,2232			1309,7		
C₆₆H₂₀	13428,0	0,1249	0,2221					1353,7

Analizamos o espalhamento de luz e avaliamos as taxas de despolarização e as intensidades do espectro Raman. As análises dessas propriedades inelásticas dependem de cada modo vibracional do sistema em questão. Assim, exibimos o grau de despolarização da luz incidente planar e natural (ρ_p e ρ_n , respectivamente) listada na tabela 3.1.1.

Apresentamos as taxas de despolarização Raman calculadas para os modos de estiramento mais característicos dos sistemas estudados. Como pode ser observado na tabela 3.1.1, a taxa de despolarização mais significativa aparece no C₂₈H₁₄, com uma intensidade Raman de $3687,5 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. No entanto, a taxa de

despolarização menos significativa ocorre no $C_{24}H_{12}$ com uma intensidade Raman de $1290,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$.

Reportamos ainda a observação em que todos os picos de maiores intensidades ativos no Raman para todos os sistemas analisados os modos vibracionais variam de $1309,7 \text{ cm}^{-1} - 3195,8 \text{ cm}^{-1}$.



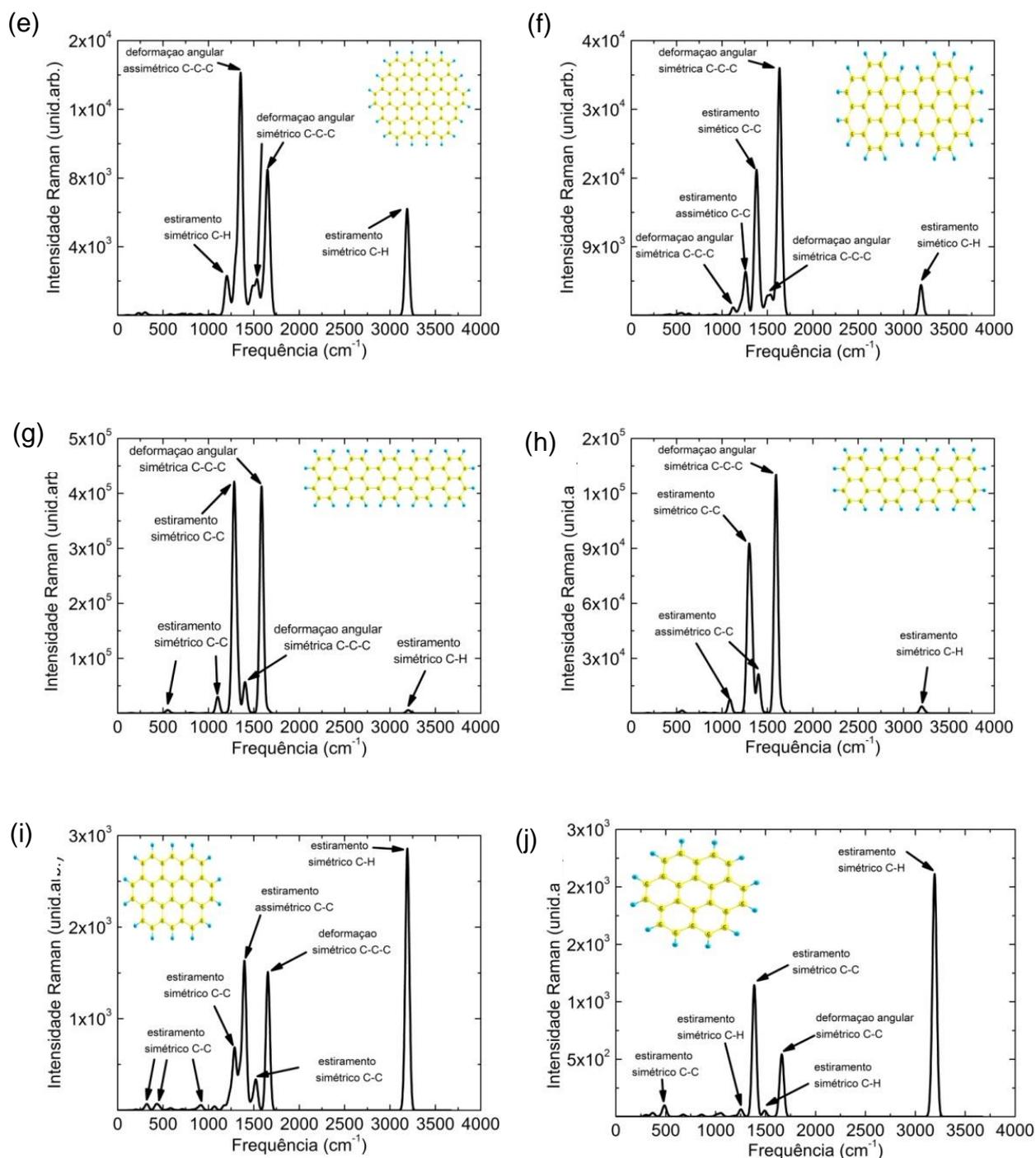
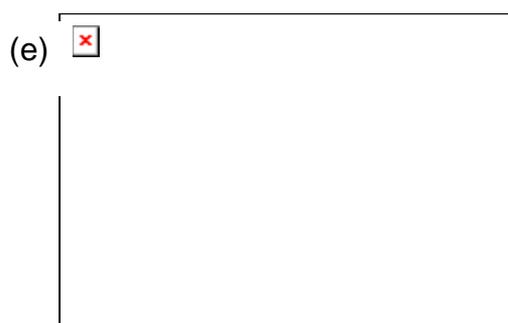
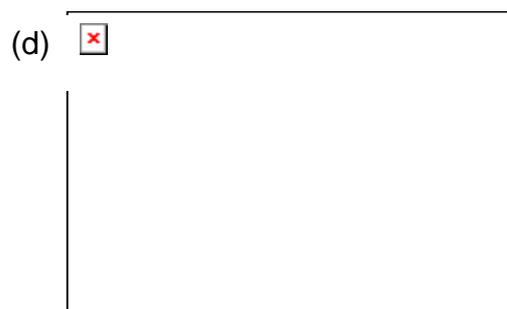
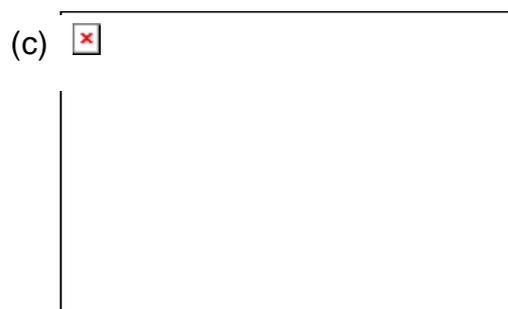
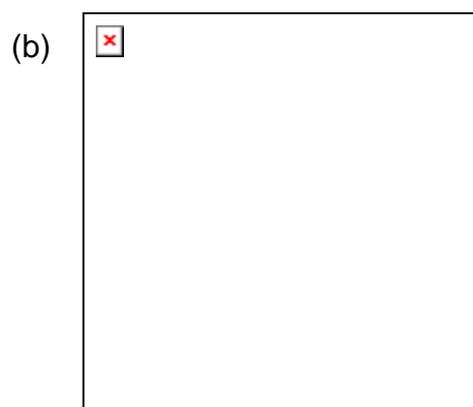
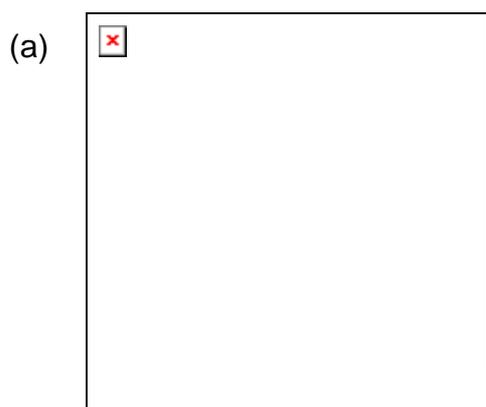


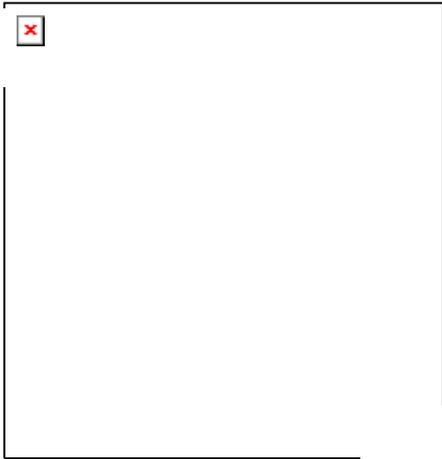
Figura 3.1.2: espectro Raman: (a) $C_{28}H_{14}$, (b) $C_{40}H_{16}$, (c) $C_{38}H_{16}$, (d) $C_{54}H_{18}$, (e) $C_{66}H_{20}$, (f) $C_{48}H_{20}$, (g) $C_{50}H_{24}$, (h) $C_{40}H_{20}$, (i) $C_{32}H_{14}$, (j) $C_{24}H_{12}$, calculados com B3LYP/ 6-31G(d, p).

Na figura 3.1.3, mostramos os orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) que permitem a visualização de dois principais níveis: o primeiro, comumente conhecido como o mais alto orbital molecular ocupado (do inglês: “Highest Occupied Molecular Orbital” – HOMO) e o outro, designado como o mais

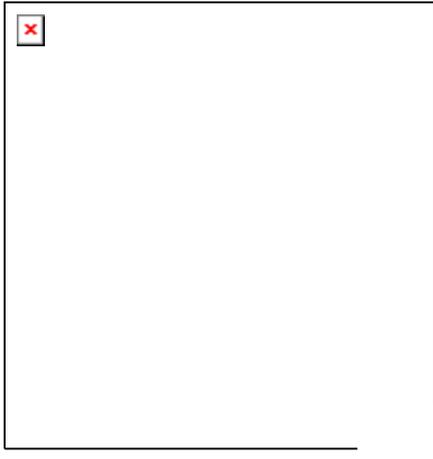
baixo orbital molecular desocupado (do inglês: “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*” - LUMO). Percebemos que os orbitais moleculares HOMO e LUMO de todos os sistemas estão homogeneamente distribuídos sobre a superfície, com exceção do circum-ovaleno (figura 3.1.3 (i) e (j)) com densidades eletrônicas mais concentradas nas bordas.



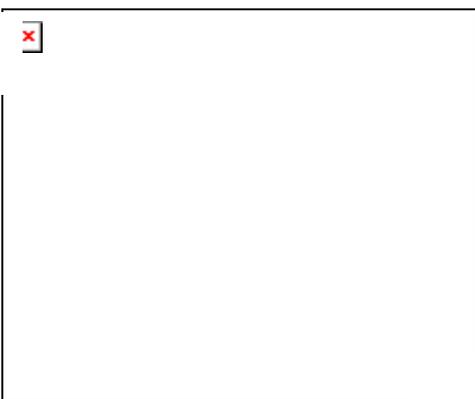
(g)



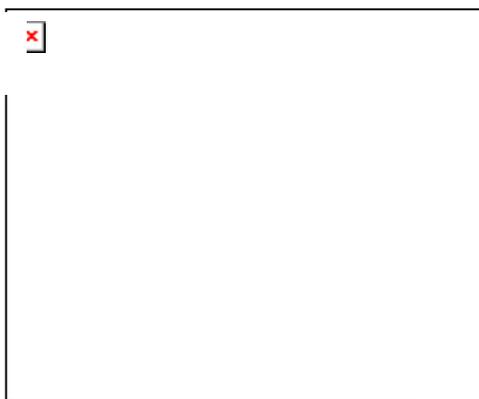
(h)



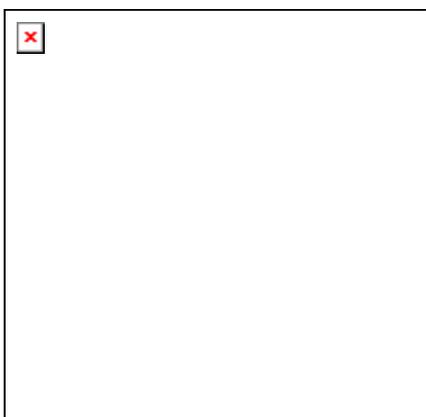
(i)



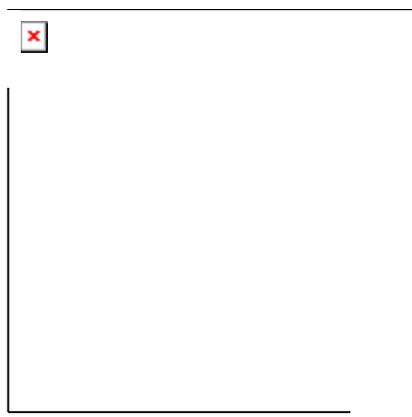
(j)



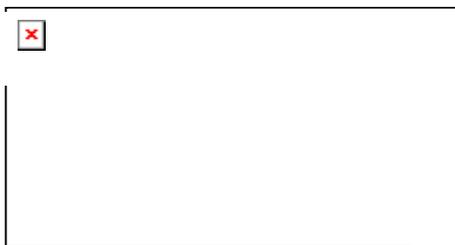
(l)



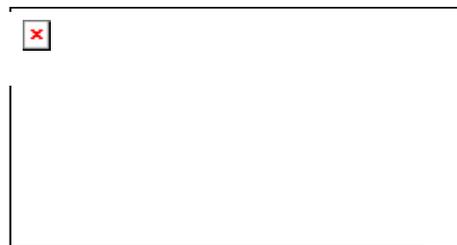
(m)



(n)



(o)



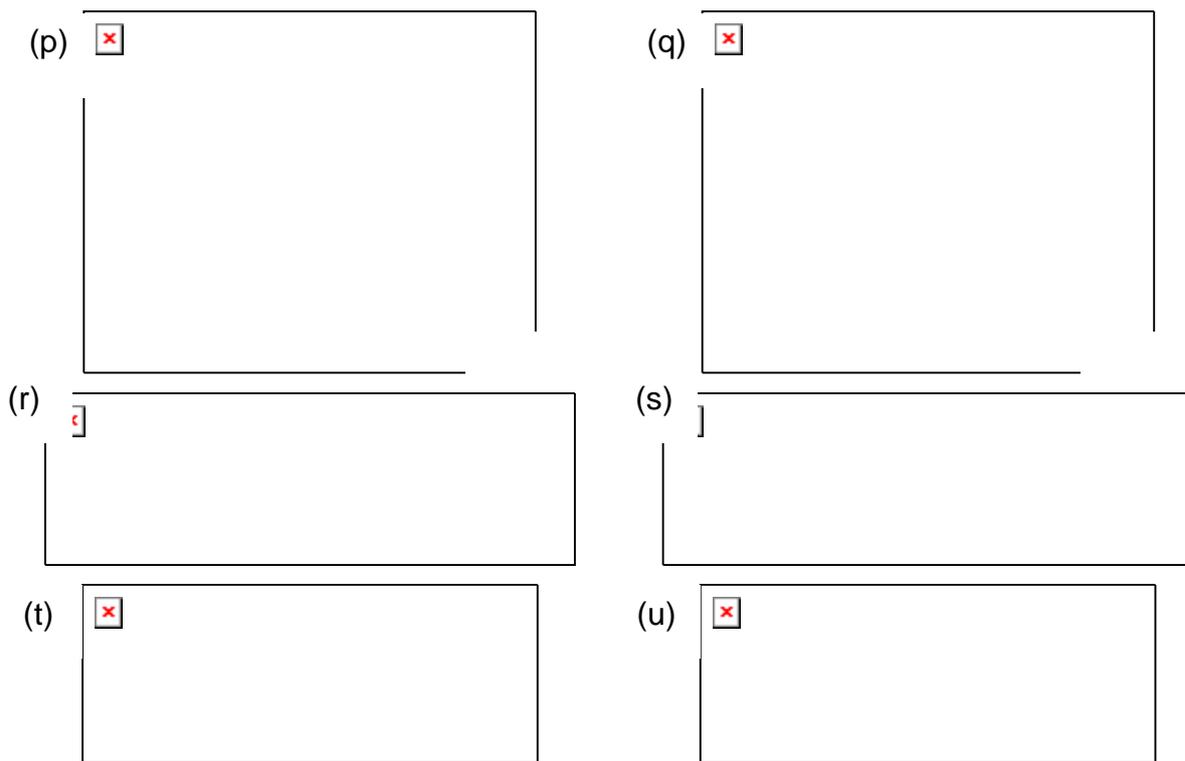


Figura 3.1.3 – orbitais moleculares utilizando o funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p). (a) HOMO e (b) LUMO, para o sistema $C_{28}H_{14}$, (c) HOMO e (d) LUMO, para o sistema $C_{40}H_{16}$, (e) HOMO e (f) LUMO, para o sistema $C_{38}H_{16}$, (g) HOMO e (h) LUMO, para o sistema $C_{54}H_{18}$, (i) HOMO e (j) LUMO, para o sistema $C_{66}H_{20}$, (l) HOMO e (m) LUMO, para o sistema $C_{24}H_{12}$, (n) HOMO e (o) LUMO, para o sistema $C_{48}H_{20}$, (p) HOMO e (q) LUMO, para o sistema $C_{32}H_{14}$, (r) HOMO e (s) LUMO, para o sistema $C_{50}H_{24}$, (t) HOMO e (u) LUMO, para o sistema $C_{40}H_{20}$. As isosuperfícies foram plotadas com 0,03 u.a.

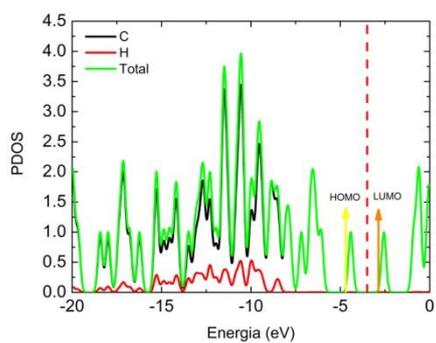
Tabela 3.1.2 - Propriedades eletrônicas das estruturas calculadas no nível B3LYP/6-31G(d,p).

Sistema	Energia (u.a)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
C ₂₄ H ₁₂	-922,100585015	-5,77	-1,77	4,00
C ₂₈ H ₁₄	-1075,73841259	-4,71	-2,91	1,80
C ₃₂ H ₁₄	-1228,27209042	-5,26	-2,34	2,91
C ₄₀ H ₂₀	-1536,77478077	-4,70	-2,92	1,78
C ₃₈ H ₁₆	-1458,20365618	-5,44	-2,12	3,31
C ₄₀ H ₁₆	-1534,43741095	-4,91	-2,76	2,14
C ₅₀ H ₂₄	-1920,37208560	-4,57	-3,06	1,50
C ₄₈ H ₂₀	-1841,80503037	-5,18	-2,48	2,70
C ₅₄ H ₁₈	-2069,37091074	-5,24	-2,43	2,81
C ₆₆ H ₂₀	-2528,03803094	-4,89	-2,83	2,06

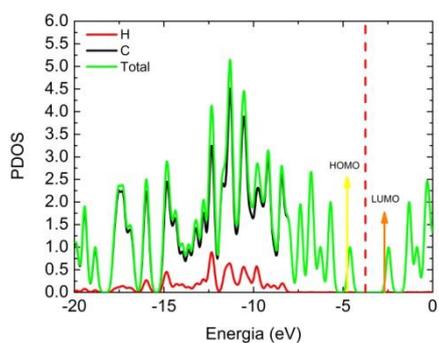
Os valores de energia de HOMO são importantes parâmetros para analisar a reatividade das estruturas químicas, no qual os maiores valores de HOMO e os menores valores de LUMO representam facilidade para doar elétrons [112].

A partir da tabela 3.1.2 observamos que o sistema com maior energia HOMO e menor energia LUMO é o Coroneno (C₂₄H₁₂), o que implicam dizer que esse sistema é um bom doador de elétrons [113]. Também observamos que o efeito do tamanho esta diretamente relacionada com as propriedades estudadas. Por exemplo, o gap do sistema diminui com o aumento do tamanho.

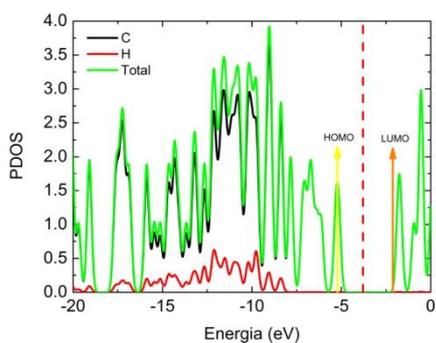
Na figura 3.1.4 reportamos os gráficos da PDOS para os sistemas estudados, e vemos que o átomo de carbono é quem mais exerce influência sobre todos os outros átomos, ou seja, a quantidade de átomos de carbono é superior a quantidade de átomos de hidrogênio, resultando em uma maior influência do carbono. Também vemos que o carbono influencia mais na região HOMO.



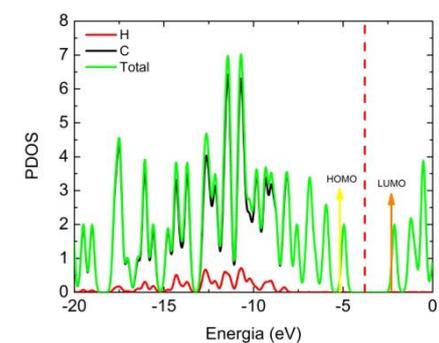
(a)



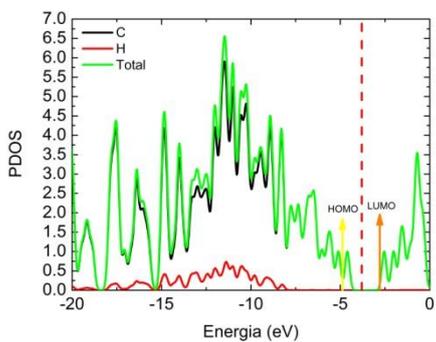
(b)



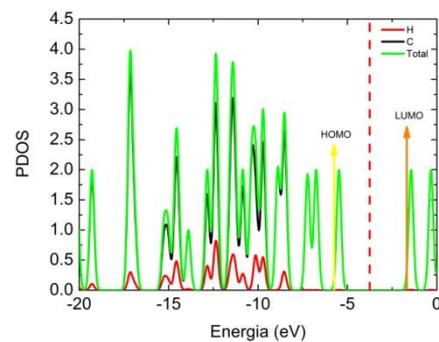
(c)



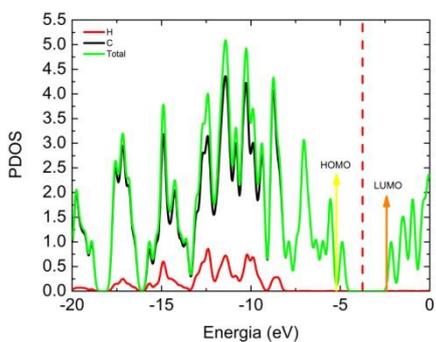
(d)



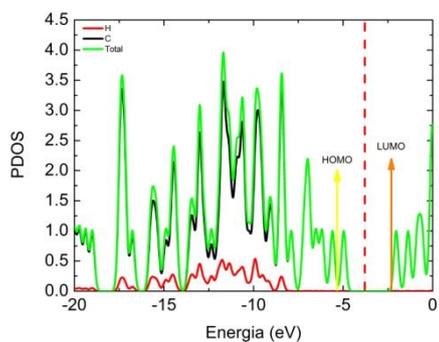
(e)



(f)



(g)



(h)

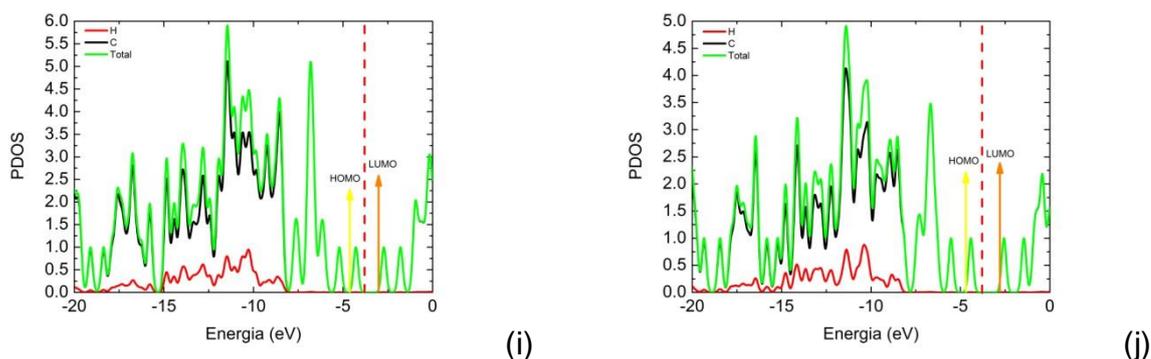


Figura 3.1.4: Densidade de estados parcial (PDOS): (a) $C_{28}H_{14}$, (b) $C_{40}H_{16}$, (c) $C_{38}H_{16}$, (d) $C_{54}H_{18}$, (e) $C_{66}H_{20}$, (f) $C_{24}H_{12}$, (g) $C_{48}H_{20}$, (h) $C_{32}H_{14}$, (i) $C_{50}H_{24}$, (j) $C_{40}H_{20}$.

3.2 ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ESPECTROSCÓPICA DE PAHS OXIDADOS

Na seção anterior estudamos as propriedades moleculares de alguns sistemas, como por exemplo, o coroneno, ovaleno, circum-coroneno, circum-ovaleno, entre outros. Esses sistemas estudados (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - PAHs) podem ser vistos como um pequeno pedaço de grafeno. Por isso, podemos modelar flocos e óxidos de grafeno a partir dessas moléculas. Aqui iremos nos dedicar aos sistemas nas formas em que eles aparecem comumente em óxidos de grafeno [114-115].

Nessa seção estudaremos agora duas das estruturas anteriores o coroneno e o circum-ovaleno (ver figura 3.1 (a) e (b)), a fim de estudar o efeito da adição desses substituintes na estrutura eletrônica do sistema e do seu tamanho.

Tanto para o coroneno quanto para o circum-ovaleno modificados quimicamente, estudamos as propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas utilizando o seguinte esquema:

- i) Substituição de um átomo de hidrogênio (H) por uma dupla O (=O) que dá origem a uma cetona – sistema 1 (figura 3.2.1 (a)).

- ii) Substituição de um átomo de hidrogênio (H) por uma hidroxila (OH) – sistema 2 (figura 3.2.1 (b)).
- iii) Adição de uma estrutura tipo epóxido – sistema 3 (figura 3.2.1 (c)).
- iv) Adição de um OH na superfície – sistema 4 (figura 3.2.1 (d)).
- v) Sistema de referência – sistema 5 (ver figura seção 3.1).

Note que os sistemas 1 e 4 são dubletos e os sistemas 2 e 3 são singletos. Usaremos a seguinte nomenclatura: sistemas 1, 2, 3 e 4 são para o coroneno modificado e sistemas 1', 2', 3', 4' são para o circum-ovaleno modificado (discutiremos com mais detalhes posteriormente).

Para os sistemas estudados (ver figura 3.2.1), verificamos que quando substituímos (sistemas 1 e 2) e adicionamos (sistemas 3 e 4) os grupos funcionais ao coroneno e o circum-ovaleno, observamos que suas estruturas sofrem alterações significativas em torno do carbono ao qual o grupo funcional foi ligado. Como consequência, modificações espectroscópicas são esperadas para esses sistemas. Em particular, verificamos isso nos espectros vibracionais calculados, especificamente no espectro Raman. Também estudamos as propriedades eletrônicas desses sistemas em termos de tamanho. Verificamos que aumentando o tamanho do sistema ocorre uma diminuição da diferença de energia HOMO-LUMO (E_g), mesmo nos sistemas modificados quimicamente.

A seguir, discutiremos os resultados obtidos para os sistemas modificados (modelos de óxidos de grafeno) baseados nas análises de suas propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas calculados no nível B3LYP/6-31G(d,p), em comparação com os sistemas de referência.

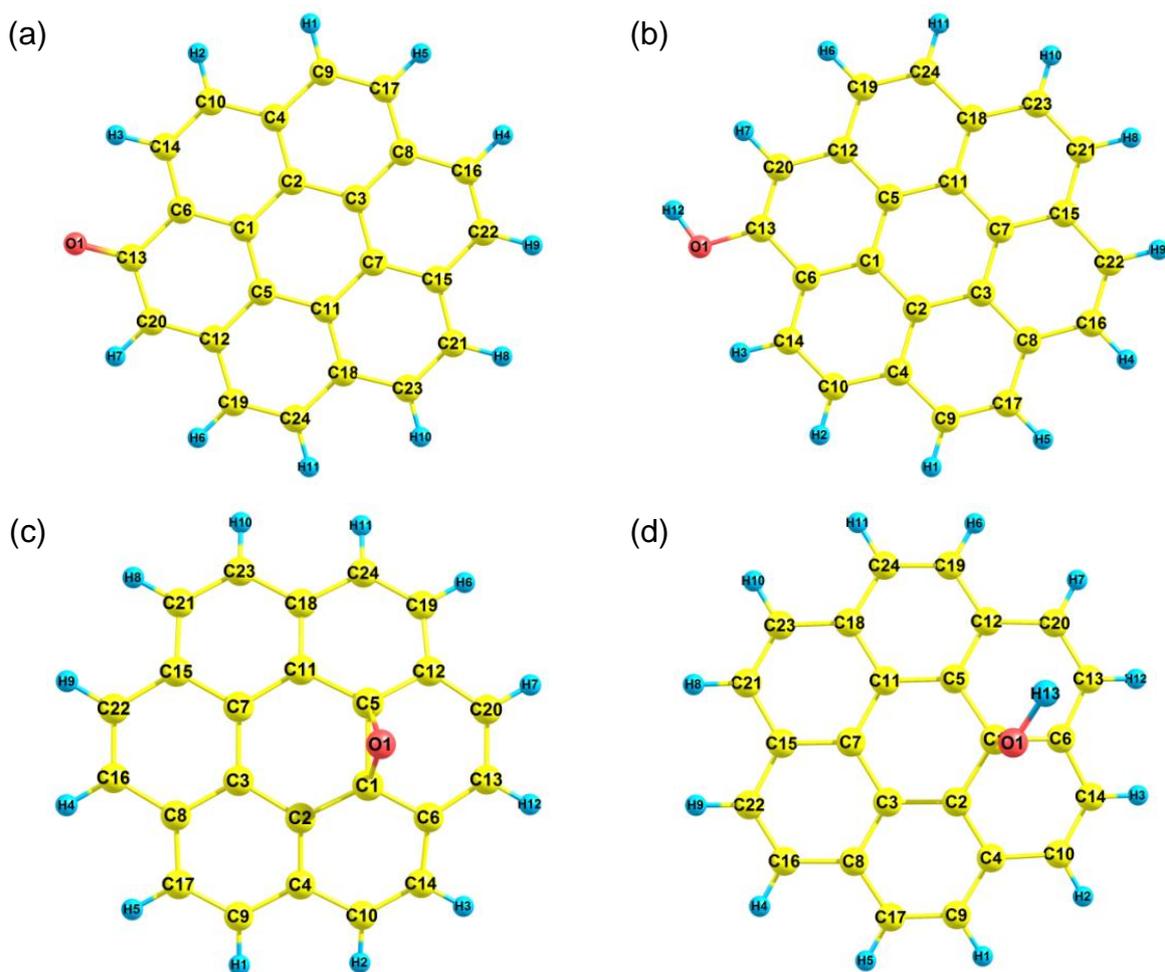


Figura 3.2.1: Estruturas dos sistemas modificados quimicamente: (a) sistema 1, (b) sistema 2, (c) sistema 3 e (d) sistema 4, obtidas no nível de cálculo B3LYP/6-31G (d, p). Em azul representamos os átomos de hidrogênio, em amarelo os átomos de carbonos e em vermelho os átomos de oxigênios.

No sistema apresentado na figura 3.2.1 (a), observamos que o oxigênio gera uma distorção na estrutura do coroneno puro e a distância entre o carbono (C13) e o carbono (C20) é de 1,445 Å e a distância entre o carbono (C13) e o carbono (C6) é 1,480 Å. Isto leva a um aumento das distâncias entre os carbonos vizinhos o que corresponde a 0,073 Å e 0,056 Å, respectivamente, em relação ao sistema puro (v. figura 3.1(a)).

Na figura 3.2.1 (b), observamos que a hidroxila gera uma distorção na estrutura do coroneno puro e a distância entre o carbono (C13) e o carbono (C20) é de 1,445 Å e a distância entre o carbono (C13) e o carbono (C6) é 1,480 Å. Isto leva

a um aumento das distâncias entre os carbonos vizinhos o que corresponde a 0,004 Å e 0,007 Å, respectivamente, em relação ao sistema puro (v. figura 3.1(a)).

Na figura 3.2.1 (c), observamos que a adição do epóxido gera uma distorção na estrutura do coroneno puro e a distância entre os carbonos (C1-C5), (C5-C11) e (C1-C2) é de 1,427 Å e (C5-C12) e (C1-C6) é de 1,422 Å. Isto leva a um aumento das distâncias entre os carbonos vizinhos o que corresponde a 0,153 Å, 0,040 Å, 0,040 Å, 0,046 Å e 0,045 Å, respectivamente, em relação ao sistema puro (v. figura 3.1(a)).

Na figura 3.2.1 (d), observamos que a adição da hidroxila gera uma distorção na estrutura do coroneno puro e a distância entre os carbonos (C1-C5), (C1-C6) e (C1-C2) é de 1,427 Å, 1,422 Å, 1,427 Å, respectivamente. Isto leva a um aumento das distâncias entre os carbonos vizinhos o que corresponde a 0,084 Å, 0,045 Å e 0,040 Å, respectivamente, em relação ao sistema puro (v. figura 3.1(a)).

Na figura 3.2.1 apresentamos os espectros Raman calculados para os sistemas 1-4. Em todos os casos observamos modos ativos específicos no Raman dos grupos funcionais (substituídos/adicionados). Por exemplo, na figura 3.2.1 (a), observa-se claramente intensidades em 364,7 cm⁻¹, 480,1 cm⁻¹, 1239,1 cm⁻¹, 1371,4 cm⁻¹, 1559,2 cm⁻¹, 1649,8 cm⁻¹ e 3198,4 cm⁻¹, correspondendo aos modos vibracionais C-C, C-O, C-C-C e C-H. Também alguns dos modos característicos do sistema de referência são significativamente alterados.

Em (a), percebemos que o modo vibracional mais característico do sistema 1 (figura 3.2.2 (a)) ocorre em 1371,4 cm⁻¹, no qual, observamos estiramento simétrico nas ligações C-C com uma intensidade de 676,3 Å⁴/u.m.a. Para os modos vibracionais em 1649,8 cm⁻¹ apresentam deformação angular simétrica nas ligações C-C-C no plano com uma intensidade de 410,5 Å⁴/u.m.a. O modo em 3198,4 cm⁻¹ apresenta estiramento simétrico nas ligações C-H do lado direito do sistema com uma intensidade de 486,2 Å⁴/u.m.a, no modo vibracional em 1559,2 cm⁻¹ apresenta estiramento simétrico na ligação C-O com uma intensidade de 78,8 Å⁴/u.m.a, e nos modos vibracionais em 364,7 cm⁻¹ e 480,1 cm⁻¹ apresentam estiramento simétrico nas ligações C-C com intensidade 25,6 Å⁴/u.m.a, e 40,2 Å⁴/u.m.a, e no modo 1239,1 cm⁻¹ estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade de 83,6 Å⁴/u.m.a.

Quando comparamos o espectro Raman do sistema 5 com o espectro do sistema 1 (ver figura 3.2.2 (a)), percebemos que, o modo vibracional mais característico, além de sofrer um deslocamento para baixas frequências ($\sim 14,5 \text{ cm}^{-1}$) também ocorreu uma diminuição da intensidade de $1145,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $676,3 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $1559,2 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para altas frequências ($\sim 67,4 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo um aumento da intensidade de $26,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $78,8 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo em $1649,8 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para baixas frequências ($\sim 16,0 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo um aumento da intensidade de $196,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $410,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, o modo em $3198,4 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para altas frequências ($\sim 2,6 \text{ cm}^{-1}$) e uma diminuição da intensidade de $1290,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $486,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Nos modos em $364,7 \text{ cm}^{-1}$ e $480,1 \text{ cm}^{-1}$ sofreram deslocamentos para baixas frequências ($\sim 4,99 \text{ cm}^{-1}$) e ($\sim 6,57 \text{ cm}^{-1}$), com um aumento da intensidade de $16,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $25,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e uma diminuição da intensidade de $96,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $40,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente, e no modo em $1239,1 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para baixas frequências ($\sim 11,3 \text{ cm}^{-1}$) com um aumento da intensidade de $46,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $83,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$.

Na figura 3.2.2 (b), observa-se claramente intensidades em $369,3 \text{ cm}^{-1}$, $484,3 \text{ cm}^{-1}$, $666,5 \text{ cm}^{-1}$, $859,7 \text{ cm}^{-1}$, $1053,3 \text{ cm}^{-1}$, $1248,2 \text{ cm}^{-1}$, $1386,9 \text{ cm}^{-1}$, $1491,5 \text{ cm}^{-1}$, $1665,7 \text{ cm}^{-1}$, $3194,5 \text{ cm}^{-1}$ e $3824,0 \text{ cm}^{-1}$, correspondendo aos modos vibracionais C-C, O-H, C-C-C e C-H.

Em (b), vemos que o modo vibracional mais característico do sistema 2 (figura 3.2.2 (b)) ocorre em $1386,9 \text{ cm}^{-1}$, no qual, observamos estiramento simétrico nas ligações C-C com uma intensidade de $1074,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Para o modo vibracional em $1665,7 \text{ cm}^{-1}$ apresenta deformação angular simétrica nas ligações C-C-C no plano com uma intensidade de $176,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. No modo em $3194,5 \text{ cm}^{-1}$ observa-se estiramento simétrico nas ligações C-H do lado direito do sistema e uma intensidade de $802,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, no modo vibracional em $3824,0 \text{ cm}^{-1}$ (surgimento do novo modo vibracional) apresenta estiramento simétrico na ligação O-H e uma intensidade de $270,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Nos modos em $484,3 \text{ cm}^{-1}$ e $369,3 \text{ cm}^{-1}$ observa-se estiramento simétrico nas ligações C-C com intensidade de $56,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $16,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. O modo $1491,5 \text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade de $24,4 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Para os modos $666,5 \text{ cm}^{-1}$ e $859,7 \text{ cm}^{-1}$

apresentam deformação angular simétrica fora do plano com intensidade de 8,8 Å⁴/u.m.a, para ambos, e os modos 1053,3 cm⁻¹ e 1248,3 cm⁻¹ apresentam estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade de 24,2 Å⁴/u.m.a e 25,6 Å⁴/u.m.a.

Quando comparamos o espectro Raman do sistema 5 com o espectro do sistema 2 (ver figura 3.2.2 (b)), percebemos que, o modo vibracional mais característico do sistema 2, além de sofrer um deslocamento para altas frequências (~0,9 cm⁻¹) também ocorre uma diminuição da intensidade de 1145,0 Å⁴/u.m.a para 1074,6 Å⁴/u.m.a. O modo vibracional em 1665,7 cm⁻¹ sofreu deslocamento para altas frequências (~0,1 cm⁻¹) ocorrendo uma diminuição da intensidade de 196,5 Å⁴/u.m.a para 176,0 Å⁴/u.m.a. O modo em 3194,5 cm⁻¹ sofreu deslocamento para altas frequências (~1,3 cm⁻¹) ocorrendo uma diminuição da intensidade de 1290,7 Å⁴/u.m.a para 802,7 Å⁴/u.m.a. Os modos em 369,3 cm⁻¹ e 484,3 cm⁻¹ sofreram deslocamentos para baixas frequências (~0,43 cm⁻¹) e (~2,44 cm⁻¹) ocorrendo uma diminuição da intensidade de 16,6 Å⁴/u.m.a para 16,5 Å⁴/u.m.a e um aumento de intensidade de 56,5 Å⁴/u.m.a para 96,9 Å⁴/u.m.a, respectivamente. Os modos em 666,5 cm⁻¹ e 859,7 cm⁻¹ sofreram deslocamentos para baixas frequências (~6,84 cm⁻¹) e (~2,28 cm⁻¹) ocorrendo uma diminuição da intensidade de 9,2 Å⁴/u.m.a para 8,8 Å⁴/u.m.a e de 9,1 Å⁴/u.m.a para 8,8 Å⁴/u.m.a, respectivamente. Os modos em 1053,3 cm⁻¹ e 1248,2 cm⁻¹ sofreram deslocamentos para baixas frequências (~42,4 cm⁻¹) e (~2,2 cm⁻¹) ocorrendo um aumento da intensidade de 8,9 Å⁴/u.m.a para 24,2 Å⁴/u.m.a e uma diminuição de intensidade de 46,6 Å⁴/u.m.a para 25,6 Å⁴/u.m.a, respectivamente e o modo em 1491,5 cm⁻¹ sofreu deslocamento para baixas frequências (~0,3 cm⁻¹) ocorrendo uma diminuição da intensidade de 26,0 Å⁴/u.m.a para 24,4 Å⁴/u.m.a.

Na figura 3.2.2 (c), observa-se claramente intensidades em 351,4 cm⁻¹, 467,5 cm⁻¹, 1146,4 cm⁻¹, 1256,3 cm⁻¹, 1377,7 cm⁻¹, 1503,3 cm⁻¹, 1604,9 cm⁻¹, 1648,5 cm⁻¹ e 3196,7 cm⁻¹, correspondendo aos modos vibracionais C-C, C-O-C, C-C-C e C-H.

Em (c), vemos que o modo vibracional mais característico do sistema 3 (figura 3.2.2 (c)) ocorre em 3196,7 cm⁻¹, no qual, observamos estiramento simétrico nas ligações C-H com uma intensidade de 1104,8 Å⁴/u.m.a. Para os modos

vibracionais em $1256,7\text{ cm}^{-1}$, $1146,4\text{ cm}^{-1}$ e $1503,3\text{ cm}^{-1}$ apresentam estiramento simétrico nas ligações C-H com uma intensidade de $213,7\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$, $125,6\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ e $243,4\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. Nos modos em $1648,5\text{ cm}^{-1}$ e $1604,9\text{ cm}^{-1}$ observa-se deformação angular simétrica nas ligações C-C-C com intensidade de $292,6\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ e $277,7\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente, e nos modos em $351,4\text{ cm}^{-1}$ e $467,5\text{ cm}^{-1}$ apresentam estiramento simétrico nas ligações C-C com intensidade de $19,2\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ e $51,8\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$.

Quando comparamos o espectro Raman do sistema 5 com o espectro do sistema 3 (ver figura 3.2.2 (c)), percebemos que, o modo vibracional mais característico do sistema 3, além de sofrer um deslocamento para baixas frequências ($\sim 0,9\text{ cm}^{-1}$) também ocorre uma diminuição da intensidade de $1290,7\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ para $1104,8\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $1377,7\text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para altas frequências ($\sim 8,3\text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $1145,0\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ para $1080,4\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $1146,4\text{ cm}^{-1}$ e o modo em $1604,9\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ apresentaram intensidade de $125,4\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ e $277,7\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. O modo em $1256,5\text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para baixas frequências ($\sim 6,1\text{ cm}^{-1}$) ocorrendo um aumento da intensidade de $46,6\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ para $213,7\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. Os modos vibracionais em $351,4\text{ cm}^{-1}$ e $467,5\text{ cm}^{-1}$ sofreram deslocamentos para baixas frequências ($\sim 18,3\text{ cm}^{-1}$) e ($\sim 19,2\text{ cm}^{-1}$) ocorrendo um aumento da intensidade de $16,6\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ para $19,2\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ e uma diminuição da intensidade de $486,7\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ para $467,5\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente.

Na figura 3.2.2 (d), observa-se claramente intensidades em $476,9\text{ cm}^{-1}$, $1033,7\text{ cm}^{-1}$, $1250,1\text{ cm}^{-1}$, $1425,7\text{ cm}^{-1}$, $1550,5\text{ cm}^{-1}$, $1652,0\text{ cm}^{-1}$, $3195,5\text{ cm}^{-1}$ e $3762,2\text{ cm}^{-1}$ (surgimento do novo modo vibracional), correspondendo aos modos vibracionais C-C, O-H, C-C-C e C-H.

Em (d), vemos que o modo vibracional mais característico do sistema 4 (figura 3.2.2 (d)) ocorre em $3195,5\text{ cm}^{-1}$, no qual, observamos estiramento simétrico nas ligações C-H com uma intensidade de $1123,5\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. Para o modo vibracional em $1550,5\text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento simétrico do lado esquerdo do sistema nas ligações C-H apresentando uma intensidade de $349,9\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$, o modo em $1425,7\text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento simétrico do lado direito do sistema nas ligações C-C

com intensidade de $202,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e o modo em $476,9 \text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento simétrico nas ligações C-C com intensidade de $51,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. No modo em $1652,0 \text{ cm}^{-1}$ observa-se uma deformação angular simétrica nas ligações C-C-C apresentando intensidade de $126,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. No modo vibracional em $3762,2 \text{ cm}^{-1}$ temos estiramento simétrico na ligação O-H, com intensidade de $66,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Os modos vibracionais em $1033,7 \text{ cm}^{-1}$ e $1250,1 \text{ cm}^{-1}$ observa-se estiramento simétrico nas ligações C-H, com intensidade de $14,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $35,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente.

Quando comparamos o espectro Raman do sistema de referência com o espectro do sistema 4 (ver figura 3.2.2 (d)), percebemos que, o modo vibracional mais característico do sistema 4, além de sofrer um deslocamento para altas frequências ($\sim 0,3 \text{ cm}^{-1}$) também ocorreu uma diminuição da intensidade de $1290,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $1123,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $1425,7 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para baixas frequências ($\sim 39,7 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade do pico de $1145,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $202,4 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo em $1652,0 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para altas frequências ($\sim 13,8 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $196,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $126,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $1550,5 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para altas frequências ($\sim 58,7 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo um aumento da intensidade de $26,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $349,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo em $1250,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ sofreu deslocamento para baixas frequências ($\sim 0,3 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $46,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $35,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e os modos em $476,9 \text{ cm}^{-1}$ e $1033,7 \text{ cm}^{-1}$ sofreram deslocamentos para baixas frequências ($9,8 \text{ cm}^{-1}$) e ($\sim 22,8 \text{ cm}^{-1}$), respectivamente, ocorrendo uma diminuição do pico de $96,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $51,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e um aumento da intensidade de $8,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $14,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente.

Analisando os espectros Raman dos sistemas estudados percebemos que à medida que vamos conectando os grupos funcionais a superfície do coroneno puro (sistema 5) observamos para cada sistema um pico característico principal de maior intensidade é observado entre as frequências $1371,4 \text{ cm}^{-1}$ a $3196,7 \text{ cm}^{-1}$, e que as intensidades mais características dos sistemas são menores que a maior intensidade observado para o sistema puro.

Reportamos ainda a observação em que todos os picos de maiores intensidades ativos no Raman para todos os sistemas analisados os modos vibracionais não apresentam deformações (estiramento ou dobramento) envolvendo os grupos funcionais e que a maior e menor intensidade pode ser vista nos sistemas dubleto (ver tabela 3.2.1).

Uma diferença óbvia entre os espectros Raman é o aumento dos modos à medida que adicionamos os grupos funcionais, além da mudança de intensidade, existem também mudanças nas posições de pico.

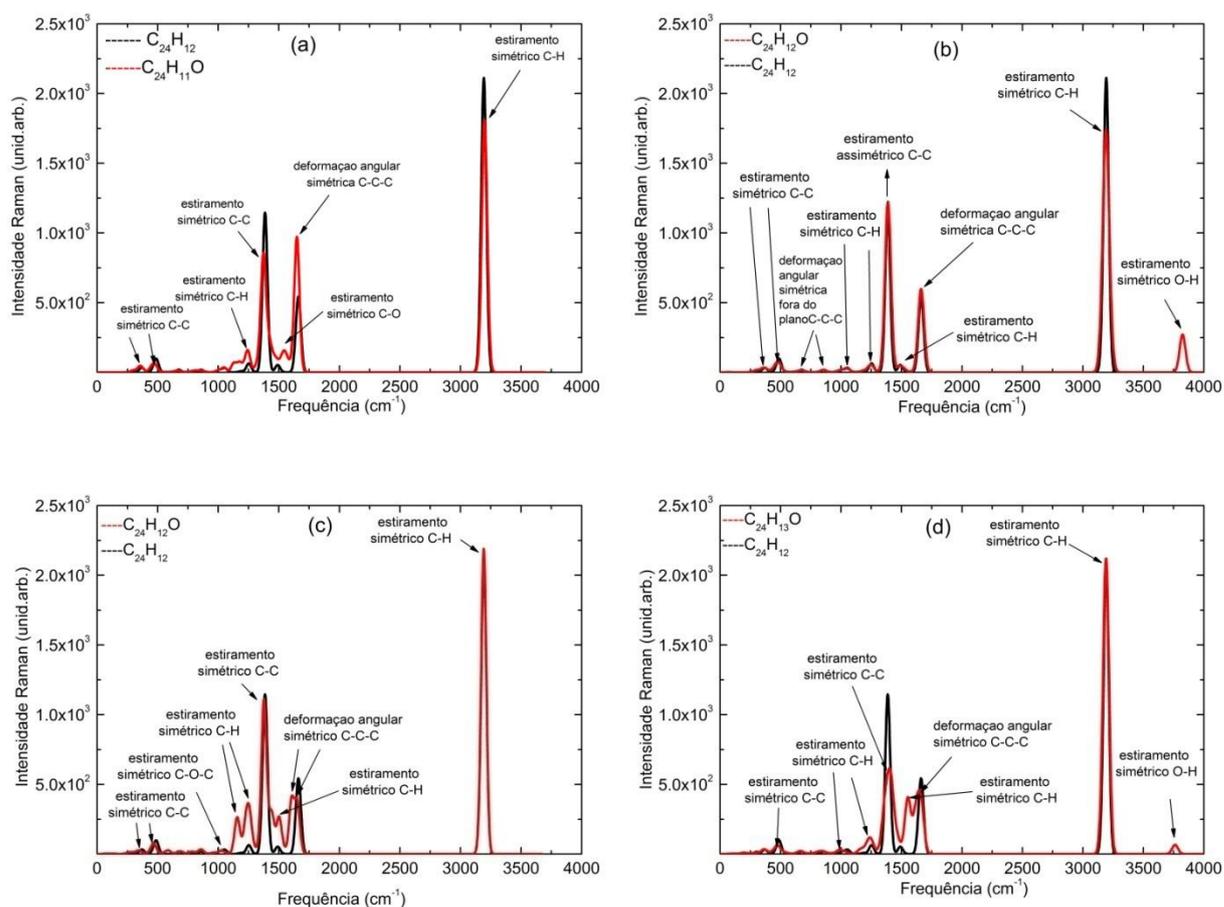


Figura 3.2.2: Espectros Raman: (a) sistema 1, (b) sistema 2, (c) sistema 3, (d) sistema 4, calculados com B3LYP/6-31G(d,p), comparados com o sistema de referência.

Tabela 3.2.1: Intensidade Raman ($\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$), frequência (cm^{-1}) e taxas de despolarização reportada para a incidência de luz planar e natural calculada com B3LYP/6-31G(d, p).

Sistema	A	ρ_p	ρ_n	ν_{C-H}^{sym}	ν_{C-C}^{sym}	ν_{C-C}^{asy}
Sistema 1	676,3	0,1307	0,2312		1371,5	
Sistema 2	1074,6	0,1256	0,2232			1386,9
Sistema 3	1104,8	0,1080	0,1950	3196,7		
Sistema 4	1123,5	0,1078	0,1946	3195,5		
Sistema 5	1290,7	0,1093	0,1971	3195,8		

Analisamos o espalhamento de luz e avaliamos as taxas de despolarização e as intensidades do espectro Raman no qual foram calculadas utilizando o nível de cálculo B3LYP/6-31G(d,p). As análises dessas propriedades inelásticas [116-117] dependem de cada modo vibracional do sistema em questão. Assim, exibimos o grau de despolarização da luz incidente planar e natural (ρ_p e ρ_n , respectivamente) listada na tabela 3.2.1.

Apresentamos as taxas de despolarização Raman calculadas para os modos de estiramento mais característicos dos sistemas estudados. Como pode ser observado na tabela 3.2.1, a taxa de despolarização mais significativa aparece no sistema 1, com uma intensidade Raman de $676,3 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$ No entanto, a taxa de despolarização menos significativa ocorre no sistema 4 com uma intensidade Raman de $1123,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$

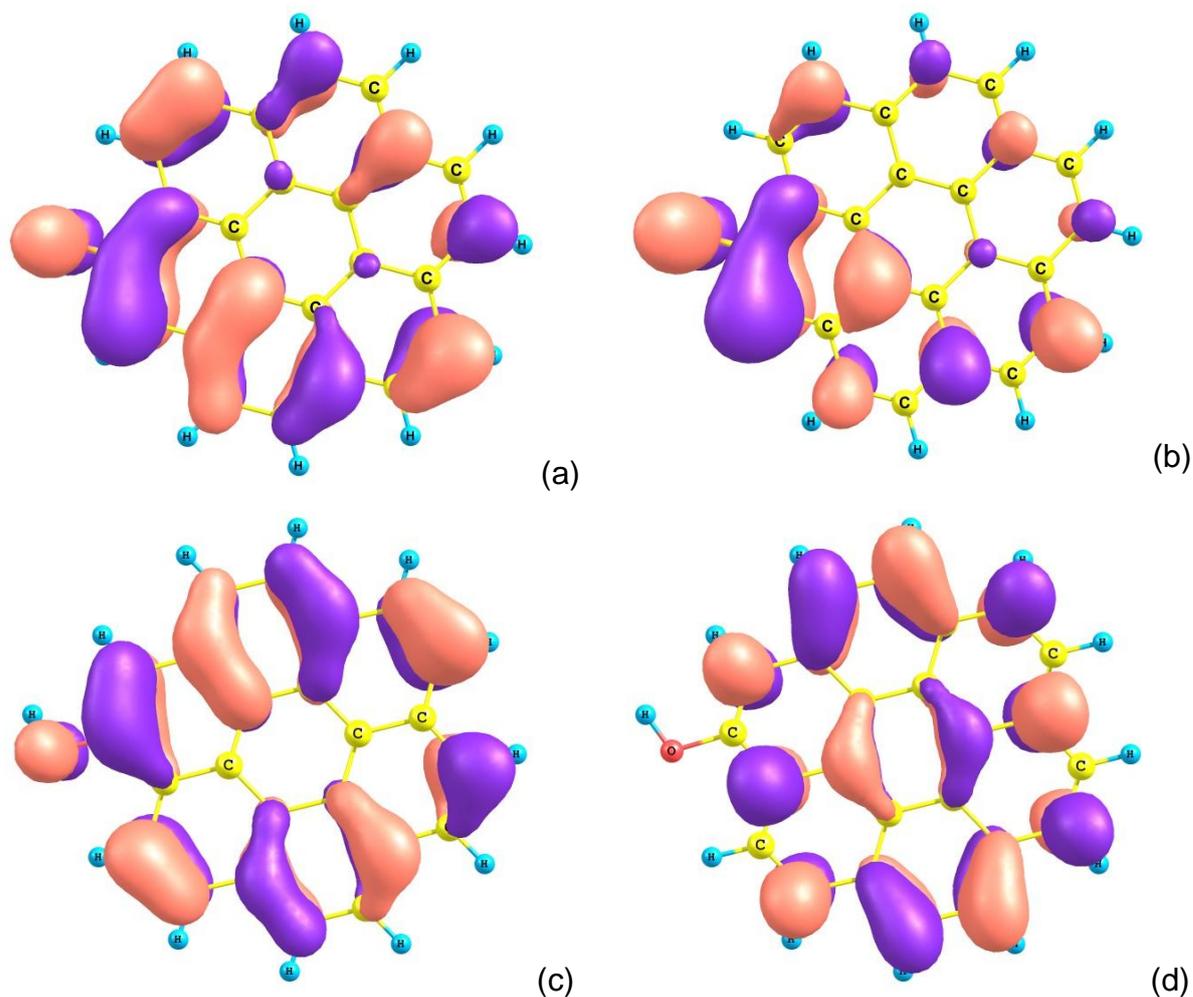
Outro resultado importante é apresentado na tabela 3.2.2 que apresenta o momento de dipolo [119] para os sistemas mostrados na figura 3.2.1.

Tabela 3.2.2: Propriedades eletrônicas das estruturas apresentadas na figura 3.2.1, calculadas com B3LYP/6-31G(d, p).

Sistema	Energia (u.a)	$\mu(D)$	2S+1	HOMO(eV)	LUMO(eV)	E_g (eV)
Sistema 1	-996,5036493	4,9736	2	-5,26	-3,53	1,73
Sistema 2	-997,1373742	1,2460	1	-5,23	-1,40	3,83

Sistema 3	-997,0270862	1,9081	1	-5,22	-2,05	3,17
Sistema 4	-997,6522713	1,2643	2	-4,82	-2,97	1,85
Sistema 5	-922,100585	0,0000	1	-5,77	-1,77	4,00

Os maiores valores encontrados para o momento de dipolo são apresentados para os sistemas 1 e 3. Nos sistemas da figura 3.2.1 percebemos claramente pequenas modificações estruturais na disposição dos grupos O e OH, quando comparada com o sistema de referência. No sistema 2 e sistema 4, por exemplo, apresenta um momento de dipolo provocado pela inclusão do OH ligado ao carbono 13 (C13) e carbono 1 (C1), respectivamente se comparada ao sistema 5 que tem momento de dipolo nulo. O mesmo acontece para o sistemas 1 e 3 com a inclusão do O. Ainda podemos notar que a estabilidade relativa mais estável é o sistema 2.



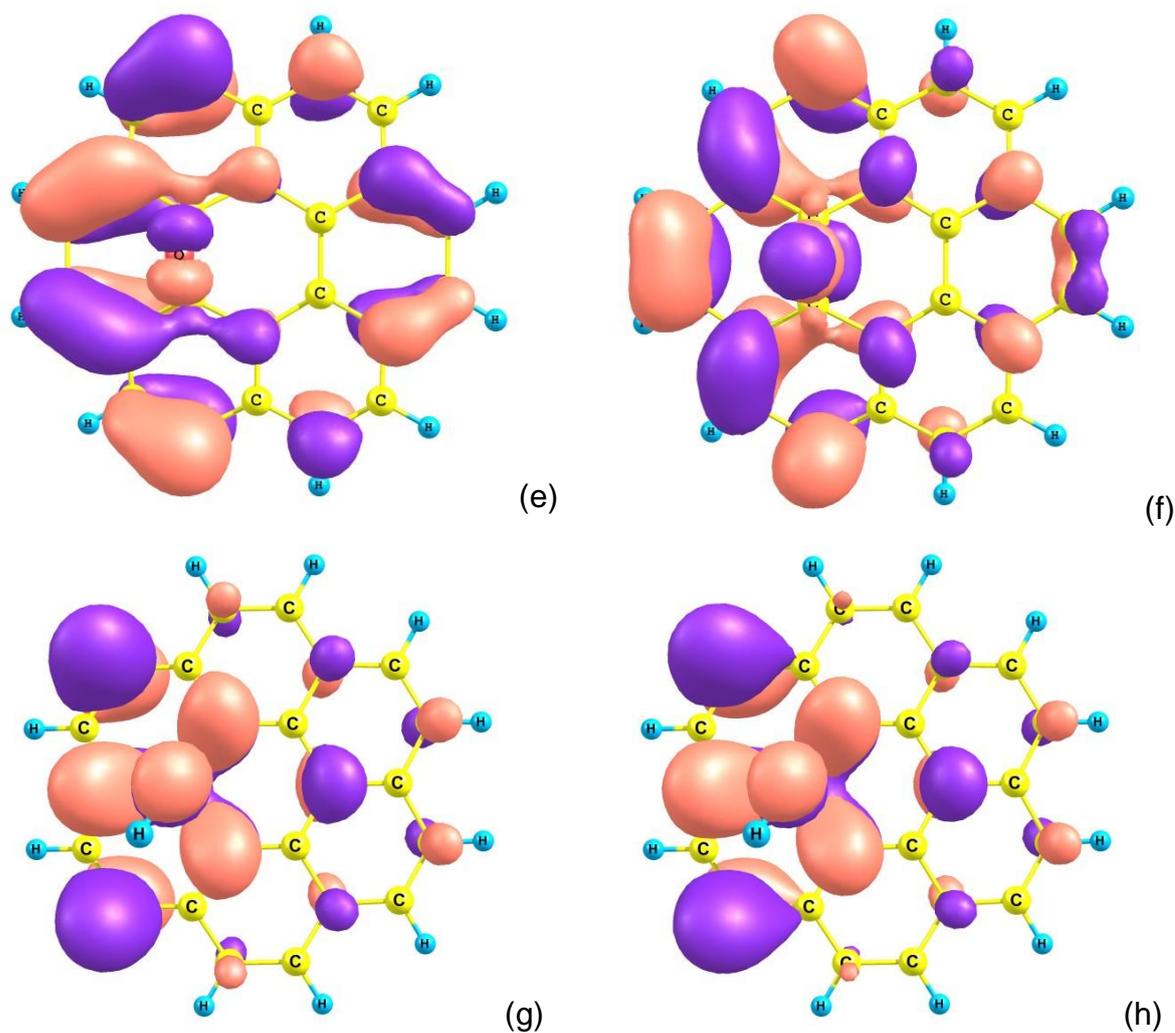


Figura 3.2.3: Ilustração dos orbitais moleculares mais alto ocupados (HOMO) e dos orbitais mais baixos desocupados (LUMO) dos sistemas oxidados utilizando o método B3LYP/6-31G(d,p). (a) α -HOMO, (b) β -LUMO para o sistema 1, (c) HOMO, (d) LUMO para o sistema 2 (e) HOMO, (f) LUMO para o sistema 3, (g) α -HOMO, (h) β -LUMO para o sistema 4. As isosuperfícies foram plotadas com 0,03 u.a.

Na fig. 3.2.3, são mostradas, os orbitais mais alto ocupados (HOMO) e os orbitais mais baixos desocupados (LUMO) utilizando o funcional B3LYP juntamente com o conjunto de bases gaussianas 6-31G(d,p).

O E_g calculado para o coroneno é aproximadamente 4,0 eV, sendo ambos os estados HOMO e LUMO bem distribuídos na superfície (figura 3.1.2 (l) e (m)).

Como ilustrado na fig. 3.2.3 [6,7], para o sistema de camada aberta sistema 1 observamos que a densidade eletrônica para o HOMO, está mais concentrada nas bordas, estando mais distribuídas nos carbonos em torno do oxigênio. Os padrões de densidade LUMO, não apresentam grandes variações na região onde foi adicionado o oxigênio.

Para o sistema 2 percebemos que tanto as densidades eletrônicas HOMO e LUMO estão bem distribuído na parte central do sistema, como pode ser visto na fig. 3.2.3.

Como pode ser visto na fig. 3.2.3, observando as densidades para o sistema 3, percebemos que os estados HOMO estão mais concentrados nas bordas do sistema, o mesmo acontece para o estado LUMO.

Ao analisarmos o estado eletrônico do sistema 4, exibido na fig. 3.2.3, observamos que as densidades de carga HOMO e LUMO estão homogeneamente distribuído sobre a superfície do sistema 4. Mais importante, as densidades mais concentradas estão localizadas nos primeiros vizinhos onde foi adicionado o grupo funcional OH, fato este observado para ambos os orbitais, HOMO e LUMO.

Percebemos uma variação no E_g no processo de adição/substituição dos grupos funcionais dos sistemas estudados. As energias dos orbitais de fronteiras dos sistemas são mostradas na tabela 3.2.2. Torna-se bastante claro que as posições dos funcionais distribuídas na superfície do coroneno têm uma função importante para controlar as densidades eletrônicas próximas ao E_g de energia. Como pode ser visto na tabela 3.2.2, o coroneno puro (sistema 5) tem relativamente uma baixa energia HOMO, entretanto, à medida que adicionamos os grupos funcionais, percebemos um aumento das energias dos orbitais ocupados. Este é um resultado esperado, pois o oxigênio tem energias mais altas que o carbono.

Observa-se que o E_g mais próximo da estrutura do sistema 5 (gap 4,00 eV) é visto no sistema 2 (gap 3,83 eV) com uma diferença de 0,17 eV, além do mais os sistemas que apresentaram o menor E_g foram os de estados dubleto. Percebemos que, um grande número de grupos funcionais pode induzir contribuições em seus orbitais de fronteiras e leves alterações estruturais. Portanto, as diferentes

distribuições dos grupos funcionais sobre a superfície do coroneno afeta suas propriedades eletrônicas, modificando a estrutura do sistema.

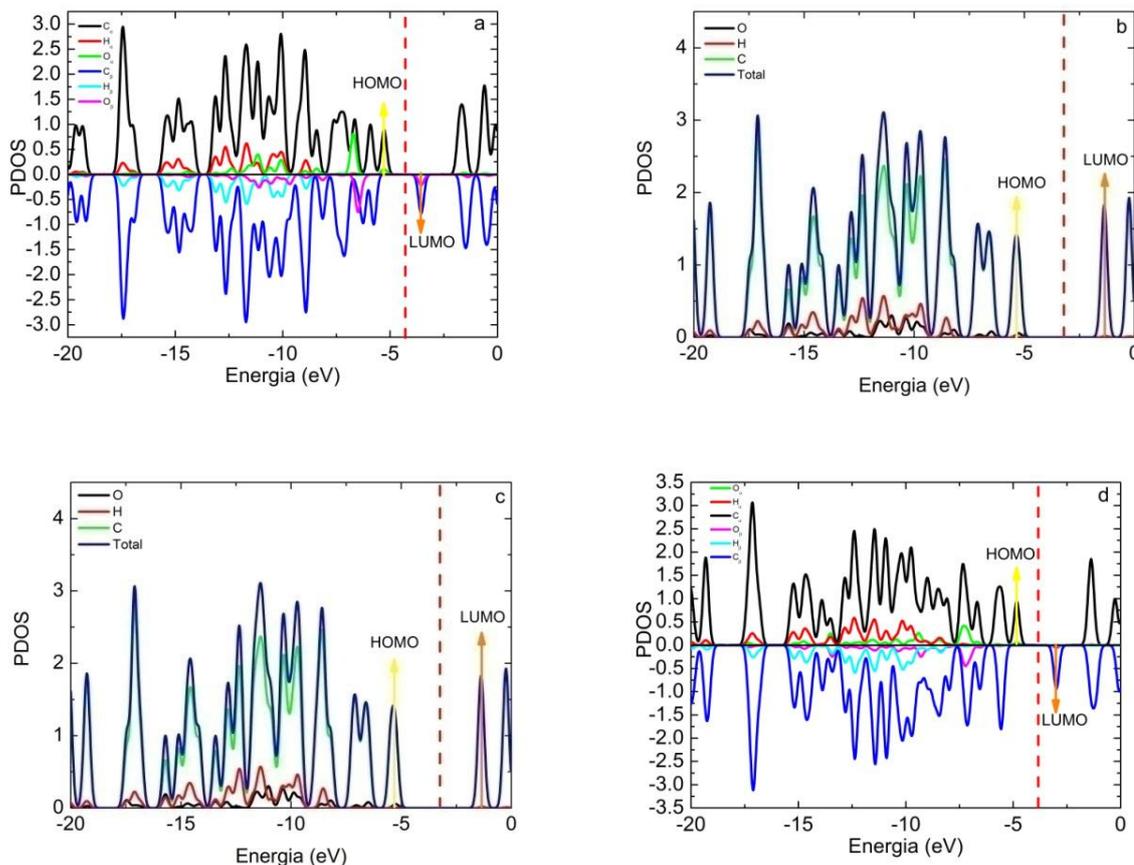


Figura 3.2.4: Densidade de estados parcial (PDOS): (a) sistema 1, (b) sistema 2, (c) sistema 3, (d) sistema 4.

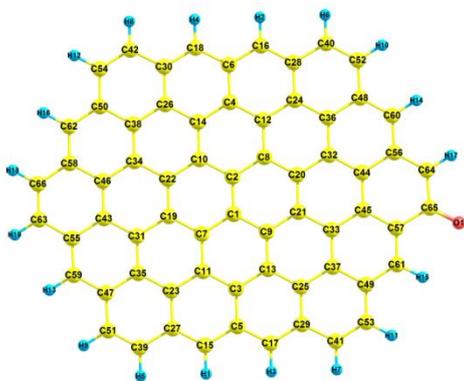
Analisando os gráficos da PDOS do sistema 1 (figura 3.2.4(a)), percebemos que o oxigênio influencia tanto na região do α -HOMO quanto na região do β -LUMO, e observamos um gap de 1,73 eV. Na figura 3.2.4(b) vemos que o átomo de carbono é quem mais exerce influência sobre todos os outros átomos, isso é facilmente explicado por sua estequiometria, ou seja, a quantidade de átomos de carbono é superior a quantidade de átomos de oxigênio e hidrogênio, resultando em uma maior influência do carbono. Também observamos um pseudogap na banda de valência com energia de -5,45 eV e um pseudogap na banda de condução -1,30 eV. Em (d), igualmente para (a), e (c), igualmente para (b) temos comportamentos parecidos.

Como sabemos, os sistemas estudados possui caráter isolante. O que pode ser dito a respeito é que a presença desses átomos de oxigênio faz com que haja uma redução do valor do E_g de energia, como foi visto nos gráficos da PDOS.

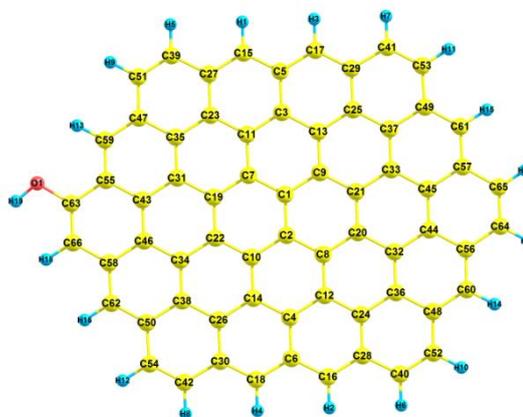
Agora iremos analisar as propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas dos sistemas 1', 2', 3' e 4' (circum-ovaleno).

Com a finalidade de analisar a interação dos grupos funcionais com o circum-ovaleno, utilizamos 5 configurações as quais chamamos de:

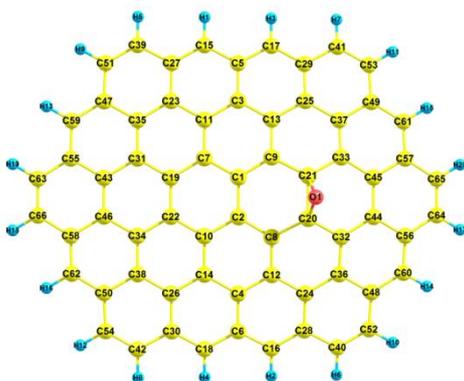
- i) Substituição de um átomo de hidrogênio (H) por uma dupla O (=O) que dá origem a uma cetona – sistema 1' (figura 3.2.5 (a)).
- ii) Substituição de um átomo de hidrogênio (H) por uma hidroxila (OH) – sistema 2' (figura 3.2.5 (b)).
- iii) Adição de uma estrutura tipo epóxido – sistema 3' (figura 3.2.5 (c)).
- iv) Adição de um OH na superfície – sistema 4' (figura 3.2.5 (d)).
- v) Sistema de referência – sistema 5' (ver figura seção 3.1).



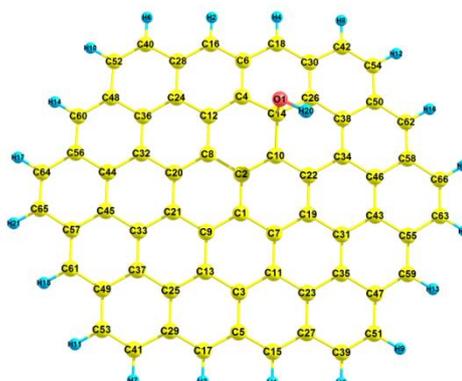
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.2.5: Estruturas dos sistemas modificados quimicamente: (a) sistema 1', (b) sistema 2', (c) sistema 3' e (d) sistema 4', obtidas no nível de cálculo B3LYP/6-31G (d, p). Em azul representamos os átomos de hidrogênio, em amarelo os átomos de carbonos e em vermelho os átomos de oxigênios.

No sistema apresentado na figura 3.2.5 (a), observamos que o oxigênio gera uma distorção na estrutura do circum-ovaleno puro e a distância entre o carbono (C64) e o carbono (C65) é de 1,444 Å, a distância entre o carbono (C65) e o carbono (C57) é 1,487 Å e a distância entre o carbono (C64) e o hidrogênio (H17) é 1,086 Å. Isto leva a um aumento das distâncias entre os carbonos vizinhos o que corresponde a 0,078 Å, 0,054 Å e 0,001 Å, respectivamente, em relação ao sistema puro (v. figura seção 3.1).

Na figura 3.2.5 (b), observamos que a hidroxila gera uma distorção na estrutura do circum-ovaleno puro e a distância entre o carbono (C63) e o carbono (C66) é de 1,370 Å, a distância entre o carbono (C63) e o carbono (C55) é 1,444 Å e a distância do carbono (C66) e o hidrogênio (H18) é 1,088 Å. Isto leva a um aumento das distâncias entre os carbonos vizinhos o que corresponde a 0,004 Å, 0,011 Å e 0,001 Å, respectivamente, em relação ao sistema puro (v. figura seção 3.1).

Na figura 3.2.5 (c), observamos que a adição do epóxido gera uma distorção na estrutura do circum-ovaleno puro e a distância entre os carbonos (C20-C8), (C21-C9) é de 1,466 Å, (C20-C32) e (C21-C33) é de 1,470 Å e (C20-C21) é de 1,532 Å. Isto leva a um aumento das distâncias entre os carbonos vizinhos o que corresponde a 0,05 Å, 0,05 Å, 0,043 Å, 0,043 Å e 0,107 Å, respectivamente, em relação ao sistema puro (v. figura seção 3.1).

Na figura 3.2.5 (d), observamos que a adição da hidroxila gera uma distorção na estrutura do circum-ovaleno puro e a distância entre o carbono (C14) e o carbono (C4) é de 1,507 Å, (C14) e o carbono (C26) é de 1,509 Å e o carbono (C14) e o carbono (C10) é de 1,508 Å, respectivamente. Isto leva a um aumento das distâncias entre os carbonos vizinhos o que corresponde a 0,087 Å, 0,091 Å e 0,098 Å, respectivamente, em relação ao sistema puro (v. figura seção 3.1).

Na figura 3.2.6 apresentamos os espectros Raman calculados para os sistemas 1'-4'. Em todos os casos observamos modos ativos específicos no Raman

dos grupos funcionais (substituídos/adicionados). Por exemplo, na figura 3.2.6 (a), observa-se claramente intensidades em $1229,2\text{ cm}^{-1}$, $1344,1\text{ cm}^{-1}$, $1488,9\text{ cm}^{-1}$, $1572,0\text{ cm}^{-1}$, $1636,0\text{ cm}^{-1}$ e $3197,0\text{ cm}^{-1}$, correspondendo aos modos vibracionais O-H, C-C-C e C-H. Também alguns dos modos característicos do sistema de referência são significativamente alterados.

Em (a), percebemos que o modo vibracional mais característico do sistema 1' (figura 3.2.6 (a)) ocorre em $1344,1\text{ cm}^{-1}$, no qual, observamos deformação angular assimétrica no plano nas ligações C-C-C com uma intensidade de $6530,5\text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$ Para o modo vibracional em $1636,0\text{ cm}^{-1}$ apresenta deformação angular simétrico no plano nas ligações C-C-C, com intensidade de $2018,9\text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$ Nos modos vibracionais em $1229,2\text{ cm}^{-1}$ e $3197,0\text{ cm}^{-1}$ apresentam estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade de $2963,2\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $806,1\text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$, respectivamente. Para o modo em $1488,9\text{ cm}^{-1}$ apresenta uma deformação angular simétrico nas ligações C-C-C dos anéis do centro com uma intensidade de $872,3\text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$ Também ocorreu o surgimento de um novo modo vibracional em $1572,0\text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$, no qual, apresenta estiramento simétrico na ligação O-H com intensidade de $1238,0\text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$

Quando comparamos o espectro Raman do sistema 5' com o espectro do sistema 1' (ver figura 3.2.6 (a)), percebemos que, o modo vibracional mais característico do sistema 1', além de sofrer deslocamento para altas frequências ($\sim 9,6\text{ cm}^{-1}$) também ocorreu uma diminuição da intensidade de $13428,0\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $6530,5\text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$ O modo vibracional em $1636,0\text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para altas frequências ($\sim 13,5\text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $6430,3\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $2018,9\text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$ O modo em $1229,2\text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para altas frequências ($\sim 2,0\text{ cm}^{-1}$) ocorrendo um aumento da intensidade de $666,2\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $2963,2\text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$ O modo em $1488,9\text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamentos para altas frequências ($\sim 5,1\text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $1259,0\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $872,3\text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$ O modo vibracional em $1572,0\text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para baixas frequências ($\sim 31,1\text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma aumento da intensidade de $881,2\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $1238,0\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e o modo em $3197,0\text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para baixas frequências ($\sim 2,3\text{ cm}^{-1}$) e ocorre uma diminuição da intensidade de $2793,5\text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $806,1\text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$

Em (b), vemos que o modo vibracional mais característico do sistema 2' (figura 3.2.6 (b)) ocorre em $1353,6 \text{ cm}^{-1}$, no qual, observamos deformação angular assimétrica nas ligações C-C-C com uma intensidade de $11035,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Para o modo vibracional $1201,9 \text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade de $823,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Nos modos em $1493,0 \text{ cm}^{-1}$, $1541,6 \text{ cm}^{-1}$ e $1649,8 \text{ cm}^{-1}$ observa-se deformação angular simétrico nas ligações C-C-C dos anéis do centro com intensidade de $918,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, $716,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $5993,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. No modo vibracional em $3193,6 \text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento simétrico nas ligações C-H e no modo $3822,0 \text{ cm}^{-1}$ (surgimento do novo modo vibracional) temos estiramento simétrico na ligação O-H com intensidade de $709,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$.

Quando comparamos o espectro Raman do sistema 5' com o espectro do sistema 2' (ver figura 3.2.6 (b)), percebemos que, o modo vibracional mais característico do sistema 2', além de sofrer um deslocamento para altas frequências ($\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$) também ocorreu uma diminuição da intensidade de $13428,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $11035,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo em $1201,9 \text{ cm}^{-1}$ além de sofrer deslocamento para altas frequências ($\sim 29,3 \text{ cm}^{-1}$) ocorreu um aumento da intensidade de $666,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $823,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo em $1493,0 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para baixas frequências ($\sim 2,0 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $1259,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $918,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $1541,6 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para baixas frequências ($\sim 0,7 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $881,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $716,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo em $1649,8 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para baixas frequências ($\sim 0,3 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $6430,3 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $5993,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e o modo em $3193,6 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para altas frequências de ($\sim 1,1 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $2793,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $549,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$.

Em (c), vemos que o modo vibracional mais característico do sistema 3' (figura 3.2.6 (c)) ocorre em $1343,1 \text{ cm}^{-1}$, no qual, observamos deformação assimétrico nas ligações C-C-C com uma intensidade de $11095,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Para o modo vibracional em $1632,4 \text{ cm}^{-1}$ apresenta deformação angular simétrico nas ligações C-C-C com intensidade de $10755,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo $911,1 \text{ cm}^{-1}$ (surgimento do novo modo vibracional) apresenta estiramento simétrico na ligação

C-O-C com intensidade de $135,71 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Nos modos vibracionais em $1203,7 \text{ cm}^{-1}$, $1603,2 \text{ cm}^{-1}$ (surgimento do novo modo vibracional) e $3195,1 \text{ cm}^{-1}$ observa-se estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade de $2020,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, $528,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $1041,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente e o modo em $1411,4 \text{ cm}^{-1}$ (surgimento do novo modo vibracional) apresenta estiramento assimétrico nas ligações C-C com intensidade de $976,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$.

Quando comparamos o espectro Raman do sistema 5' com o espectro do sistema 3' (ver figura 3.2.6 (c)), percebemos que, o modo vibracional mais característico do sistema 3', além de sofrer deslocamentos para altas frequências ($\sim 10,6 \text{ cm}^{-1}$) também ocorreu uma diminuição da intensidade de $13428,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $11095,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $1203,7 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para altas frequências ($\sim 27,5 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo um aumento da intensidade de $666,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $2020,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo em $1632,4 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamentos para altas frequências ($\sim 17,1 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo um aumento da intensidade de $6530,3 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $10755,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e o modo em $3195,1 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamentos para baixas frequências ($\sim 0,4 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo diminuição da intensidade de $2793,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $1041,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$.

Em (d), vemos que o modo vibracional mais característico do sistema 4' (figura 3.2.6 (d)) ocorre em $1641,7 \text{ cm}^{-1}$, no qual, observamos deformação angular simétrico nas ligações C-C-C com uma intensidade de $3016,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Para o modo vibracional $1372,5 \text{ cm}^{-1}$ apresenta deformação angular assimétrico nas ligações C-C-C com intensidade de $5448,2 \text{ cm}^{-1}$. Nos modos em $1497,0 \text{ cm}^{-1}$ (surgimento do novo modo vibracional) e $3195,2 \text{ cm}^{-1}$ apresentam estiramento assimétrico e estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade de $811,8 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $2272,8 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente e no modo em $3765,7 \text{ cm}^{-1}$ (surgimento do novo modo vibracional) apresenta estiramento simétrico na ligação O-H com intensidade de $61,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$.

Quando comparamos o espectro Raman do sistema 5' com o espectro do sistema 4' (ver figura 3.2.6 (d)), percebemos que, o modo vibracional mais característico do sistema 4', além de sofrer deslocamento para baixas frequências ($\sim 7,8 \text{ cm}^{-1}$) também ocorreu uma diminuição da intensidade de $6430,3 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $3016,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $1372,5 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para

baixas frequências ($\sim 18,8 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade do pico de $13428,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $5448,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e o modo em $3195,2 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamentos para baixas frequências ($\sim 0,5 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo diminuição da intensidade de $2793,5 \text{ cm}^{-1}$ para $2272,8 \text{ cm}^{-1}$.

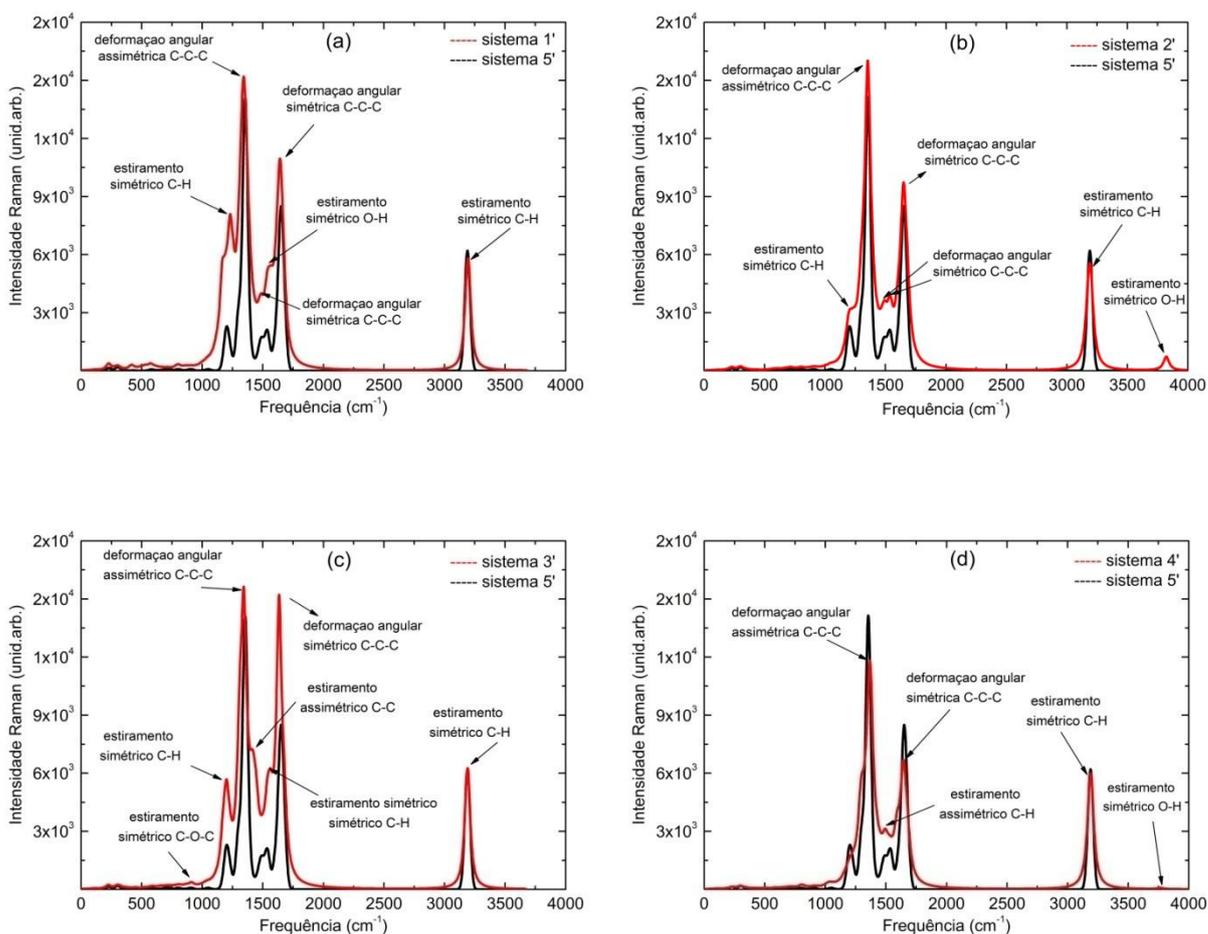


Figura 3.2.6: Espectros Raman: (a) sistema 1', (b) sistema 2', (c) sistema 3', (d) sistema 4', calculados com B3LYP/6-31G(d,p), comparados com o sistema de referência.

Analisando os espectros Raman dos sistemas estudados percebemos que à medida que vamos conectando os grupos funcionais a superfície do circum-ovaleno puro (sistema 5') observamos para cada sistema um pico característico principal de maior intensidade é observado entre as frequências $1343,1 \text{ cm}^{-1}$ a $1641,7 \text{ cm}^{-1}$, e que os picos mais característicos dos sistemas são menores que o maior pico observado para o sistema puro.

Reportamos ainda a observação em que todos os picos de maiores intensidades ativos no Raman para todos os sistemas analisados os modos vibracionais não apresentam deformações (estiramento ou dobramento) envolvendo os grupos funcionais e que a maior e menor intensidade pode ser vista nos sistemas dubleto (ver tabela 3.2.3).

Uma diferença óbvia entre os espectros Raman é o aumento dos modos à medida que adicionamos os grupos funcionais, além da mudança de intensidade, existem também mudanças nas posições de pico.

Tabela 3.2.3: Intensidade Raman ($\text{Å}^4/\text{u.m.a.}$), frequência (cm^{-1}) e taxas de despolarização reportada para a incidência de luz planar e natural calculada com B3LYP/6-31G(d, p).

Sistema	A	ρ_p	ρ_n	δ_{C-C-C}^{sym}	δ_{C-C-C}^{asy}
Sistema 1'	6530,5	0,1768	0,3004		1344,1
Sistema 2'	11035,1	0,1254	0,2228		1353,6
Sistema 3'	11095,0	0,1281	0,2271		1343,1
Sistema 4'	3016,0	0,6944	0,8196	1641,7	
Sistema 5'	13428,0	0,1249	0,2221		1353,8

Analisamos o espalhamento de luz e avaliamos as taxas de despolarização e as intensidades do espectro Raman no qual foram calculadas utilizando o nível de cálculo B3LYP/6-31G(d,p). As análises dessas propriedades inelásticas [116-117] dependem de cada modo vibracional do sistema em questão. Assim, exibimos o grau de despolarização da luz incidente planar e natural (ρ_p e ρ_n , respectivamente) listada na tabela 3.2.3.

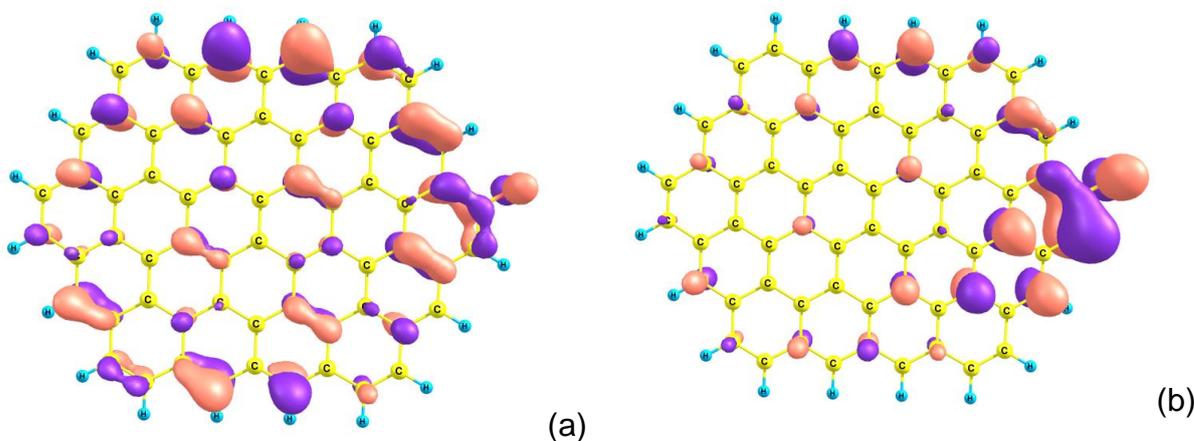
Apresentamos as taxas de despolarização Raman calculadas para os modos de estiramento mais característicos dos sistemas estudados. Como pode ser observado na tabela 3.2.3, a taxa de despolarização mais significativa aparece no sistema 4', com uma intensidade Raman de $3016,0 \text{ Å}^4/\text{u.m.a.}$ No entanto, a taxa de despolarização menos significativa ocorre no sistema 2' com uma intensidade Raman de $11035,1 \text{ Å}^4/\text{u.m.a.}$

Outro resultado importante é apresentado na tabela 3.2.4 que apresenta o momento de dipolo para os sistemas mostrados na figura 3.2.5

Tabela 3.2.4: Propriedades eletrônicas das estruturas apresentadas na figura 3.2.6, calculada com B3LYP/6-31G(d, p).

Sistema	Energia(eV)	μ (D)	2S+1	Homo(eV)	Lumo (eV)	E_g (eV)
Sistema 1'	-2602,1449	6,5414	2	-4,68	-3,52	1,16
Sistema 2'	-2602,7792	1,4298	1	-4,55	-2,50	2,05
Sistema 3'	-2602,6710	1,9613	1	-4,46	-2,82	1,64
Sistema 4'	-2603,3004	1,2162	2	-4,65	-3,11	1,54
Sistema 5'	-2528,0380	0,0000	1	-4,89	-2,83	2,09

Os maiores valores encontrados para o momento de dipolo são apresentados para o sistema 1' e sistema 3'. Nos sistemas da figura 3.2.5 percebemos claramente pequenas modificações estruturais na disposição dos grupos O e OH, quando comparada com o sistema de referência. No sistema 2' e sistema 4', por exemplo, apresenta um momento de dipolo provocado pela inclusão do OH ligado ao carbono 63 (C63) e carbono 14 (C14), respectivamente se comparada ao sistema 5' que tem momento de dipolo nulo. Da mesma acontece para o sistema 1' e 3' com a inclusão do O. Ainda podemos notar que a estabilidade relativa mais estável é o sistema 2'.



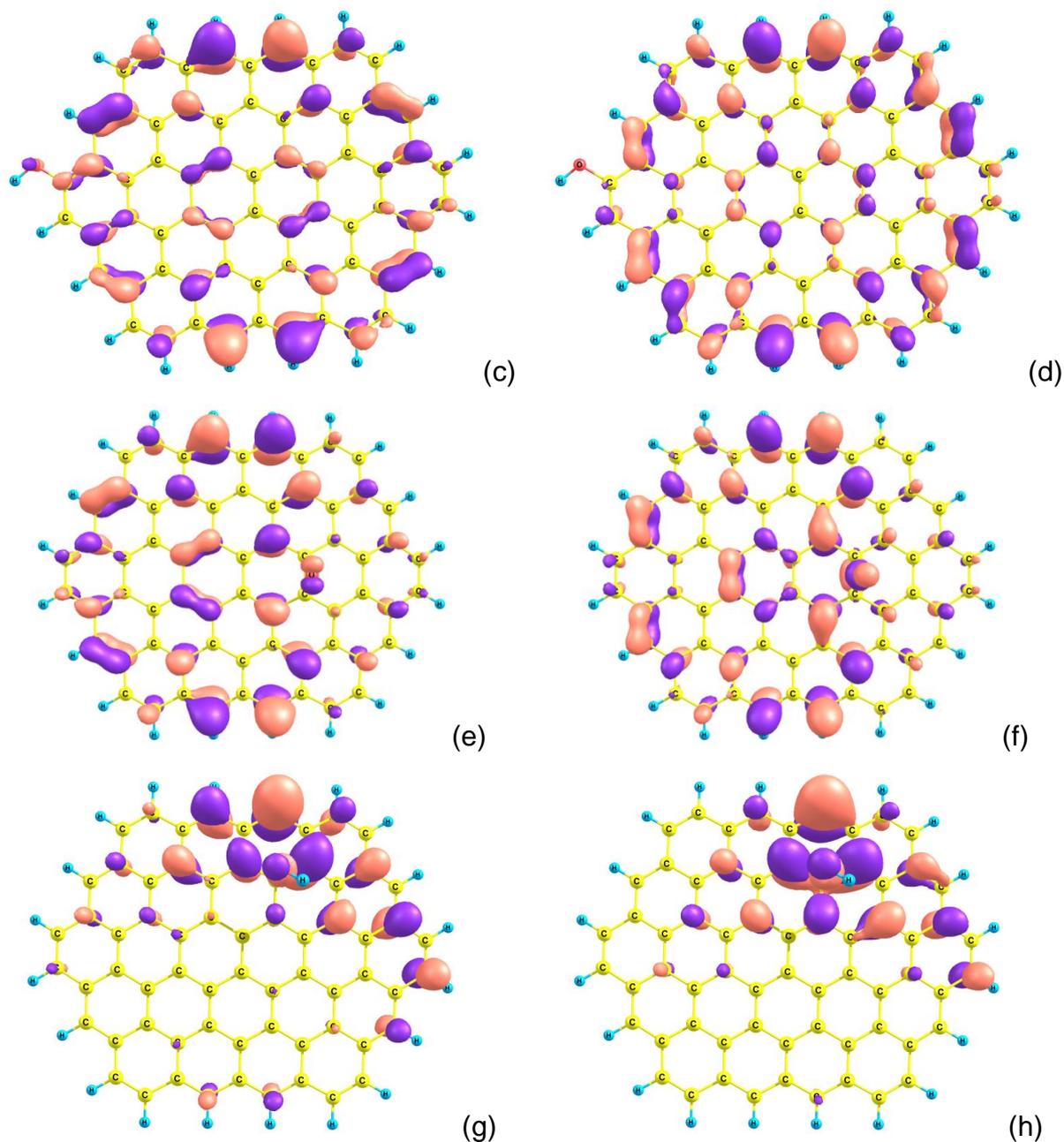


Figura 3.2.7: Ilustração dos orbitais moleculares mais alto ocupados (HOMO) e dos orbitais mais baixos desocupados (LUMO) dos sistemas oxidados utilizando o método B3LYP/6-31G(d,p). (a) α -HOMO (b) β -LUMO, para o sistema 1', (c) HOMO (d) LUMO, para o sistema 2' (e) HOMO (f) LUMO, para o sistema 3', (g) α -HOMO (h) β -LUMO, para o sistema 4'. As isosuperfícies foram plotadas com 0,03 u.a.

Na fig. 3.2.7, são mostradas, os orbitais mais alto ocupados (HOMO) e os orbitais mais baixos desocupados (LUMO).

O E_g HOMO-LUMO calculado para o circum-ovaleno é aproximadamente 2,06 eV, sendo ambos os estados HOMO e LUMO bem distribuídos na superfície [ver figura seção 3.1].

Como ilustrado na fig. 3.2.7 [118], para o sistema de camada aberta sistema 1' observamos que a densidade eletrônica tanto para o HOMO quanto para o LUMO, está mais concentrada do lado direito do sistema, estando mais distribuídos nos carbonos em torno do oxigênio.

Para o sistema 2' percebemos que a densidade eletrônica HOMO esta mais concentrada nas bordas e o LUMO estão homogeneamente distribuído na superfície, como pode ser visto na fig. 3.2.7.

Como pode ser visto na fig. 3.2.7, observando as densidades para o sistema 3', percebemos que os estados HOMO estão mais concentrados nas bordas do sistema, região onde acontece a ligação do átomo, para os estados LUMO estão mais concentradas no centro, região onde acontece a ligação do átomo.

Ao analisarmos o estado eletrônico do sistema 4', exibido na fig. 3.2.7, observamos que as densidades eletrônicas HOMO e LUMO estão mais concentradas na região onde acontece a ligação do átomo. Mais importante, é que essas densidades estão mais concentradas nos primeiros vizinhos onde foi adicionado o grupo funcional OH, fato este observado para ambos os orbitais, HOMO e LUMO.

Percebemos uma variação no E_g HOMO-LUMO no processo de adição dos grupos funcionais dos sistemas estudados. As energias dos orbitais de fronteiras dos sistemas são mostradas na tabela 3.2.4. Torna-se bastante claro que as posições dos funcionais distribuídos na superfície do circum-ovaleno têm uma função importante para controlar as densidades eletrônicas próximas aos E_g de energia HOMO-LUMO. Como pode ser visto na tabela 3.2.4, o circum-ovaleno puro (sistema 5') tem relativamente uma alta energia HOMO, entretanto, à medida que adicionamos os grupos funcionais, percebemos uma diminuição das energias dos orbitais ocupados.

Observa-se que o E_g (HOMO-LUMO) mais próximo da estrutura do sistema 5' (gap 2,06 eV) é visto no sistema 2' (gap 2.05 eV) com uma diferença de 0,01 eV, além do mais os sistemas que apresentaram o menor E_g foram os de estados dubleto. Percebemos que, um grande número de grupos funcionais pode induzir contribuições em seus orbitais de fronteiras e leves alterações estruturais. Portanto, as diferentes distribuições dos grupos funcionais sobre a superfície do circunovaleno afeta suas propriedades eletrônicas, modificando a estrutura do sistema.

Notemos que as maiores reduções na diferença de energia, E_g , ocorrem para uma adição de OH na borda ou para a formação de um epóxido. Das tabelas 3.2.2 e 3.2.4 obtêm variações de -1.78 eV e -1.53 eV, respectivamente.

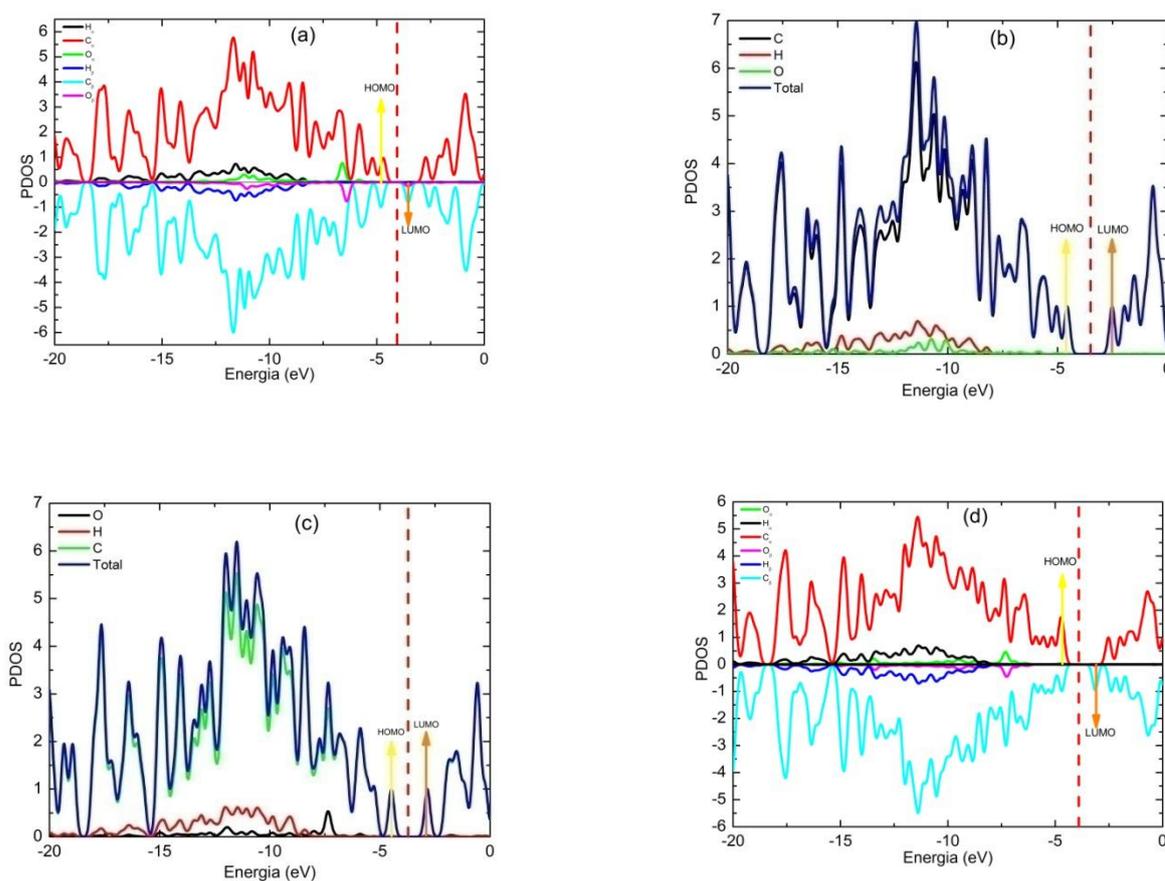


Figura 3.2.8: Densidade de estados parcial (PDOS): (a) sistema 1', (b) sistema 2', (c) sistema 3', (d) sistema 4'.

Analisando os gráficos da PDOS do sistema 1 (figura 3.2.8(a)), percebemos que o oxigênio influencia tanto na região do α -HOMO quanto na região do β -LUMO,

e observamos um gap de 1,16 eV. Na figura 3.2.4(c) vemos que o átomo de carbono é quem mais exerce influência sobre todos os outros átomos, isso é facilmente explicado por sua estequiometria, ou seja, a quantidade de átomos de carbono é superior a quantidade de átomos de oxigênio e hidrogênio, resultando em uma maior influência do carbono. Também observamos um pseudogap na banda de valência com energia de -5.23 eV e um pseudogap na banda de condução -1.94 eV [118]. Em (d), igualmente para (a), e (c), igualmente para (b) temos comportamentos parecidos.

Como sabemos, os sistemas estudados possui caráter isolante. O que pode ser dito a respeito é que a presença desses átomos de oxigênio faz com que haja uma redução do valor do E_g de energia, como foi visto nos gráficos da PDOS.

3.3 DEFEITOS TIPO *ARMCHAIR* (AGNR) E ZIGUEZAGUE (ZGNR)

Nos últimos anos, o grafeno tem sido celebrado como um novo material para o advento de novos dispositivos eletrônicos. No entanto, o grande problema em fazer dispositivos eletrônicos a partir dele é que naturalmente esse material não possui um gap de energia, ou seja, não se comporta como um semiconductor essencial para a lógica digital. Trabalhos anteriores [121-122] mostraram que esse obstáculo pode ser superado “cortando” a folha de grafeno em fitas nanométricas - as nanofitas. Quando o grafeno é cortado em uma nanofita, os portadores ficam confinados a um sistema quase-unidimensional ocasionando um confinamento quântico. Assim, temos uma quantização das funções de onda dos elétrons na nanofita, o que leva ao aparecimento de um gap de energia [123]. Este gap depende da largura e do tipo de borda da nanofita de grafeno (graphene nanoribbon-GNR) [124-126].

Nesta seção consideramos alguns modelos de PAHs com deficiência de hidrogênio (defeitos de borda) a fim de simular efeitos de borda em pequenos pedaços de grafeno (nanografeno) e analisar o efeito do spin total no sistema. Na tabela 3.3.1 mostramos os tipos de deficiência escolhidos para a investigação da estrutura eletrônica. Além da geometria de equilíbrio e estabilidade, analisamos as

propriedades eletrônicas dos sistemas para diferentes multiplicidades de spin ($2S + 1$). As propriedades calculadas são listadas na tabela 3.3.2

Tabela 3.3.1: Tipos de defeitos escolhidos para a investigação da estrutura eletrônica. A quantidade de hidrogênio/carbono retirada está indicada em cada caso estudado.

SISTEMA	H = 1	H = 2	H = 3	H = 4	C = 4;H = 6
C₆₂H₁₄(AGNR)					X
C₆₆H₁₆(ZGNR)				X	
C₆₆H₁₇(ZGNR)			X		
C₆₆H₁₈(ZGNR)		X			
C₆₆H₁₉(ZGNR)	X				

As GNRs são cortes em folhas de grafeno, privilegiando uma determinada direção, gerando, assim, bordas com formas bem definidas. O tipo de borda é uma característica importante, pois é ela que determina as propriedades eletrônicas da nanofita, uma vez que possuem implicações no comportamento dos elétrons (π). Existem duas direções principais de corte para o grafeno. Essas direções fazem um ângulo de 30° entre si e cada direção gera um tipo de borda diferente. Dependendo do formato de suas bordas ao longo do comprimento, as nanofitas podem ser classificadas em *armchair* ou *ziguezague*, ambas quase unidimensionais. Cada tipo de nanofita possui características próprias e distintas, criando estados eletrônicos confinados muito peculiares. Aqui, consideramos esses tipos de defeitos para os nossos sistemas. Na figura 3.3.1 indicamos os defeitos para um sistema modelo.

Armchair

Ziguezague

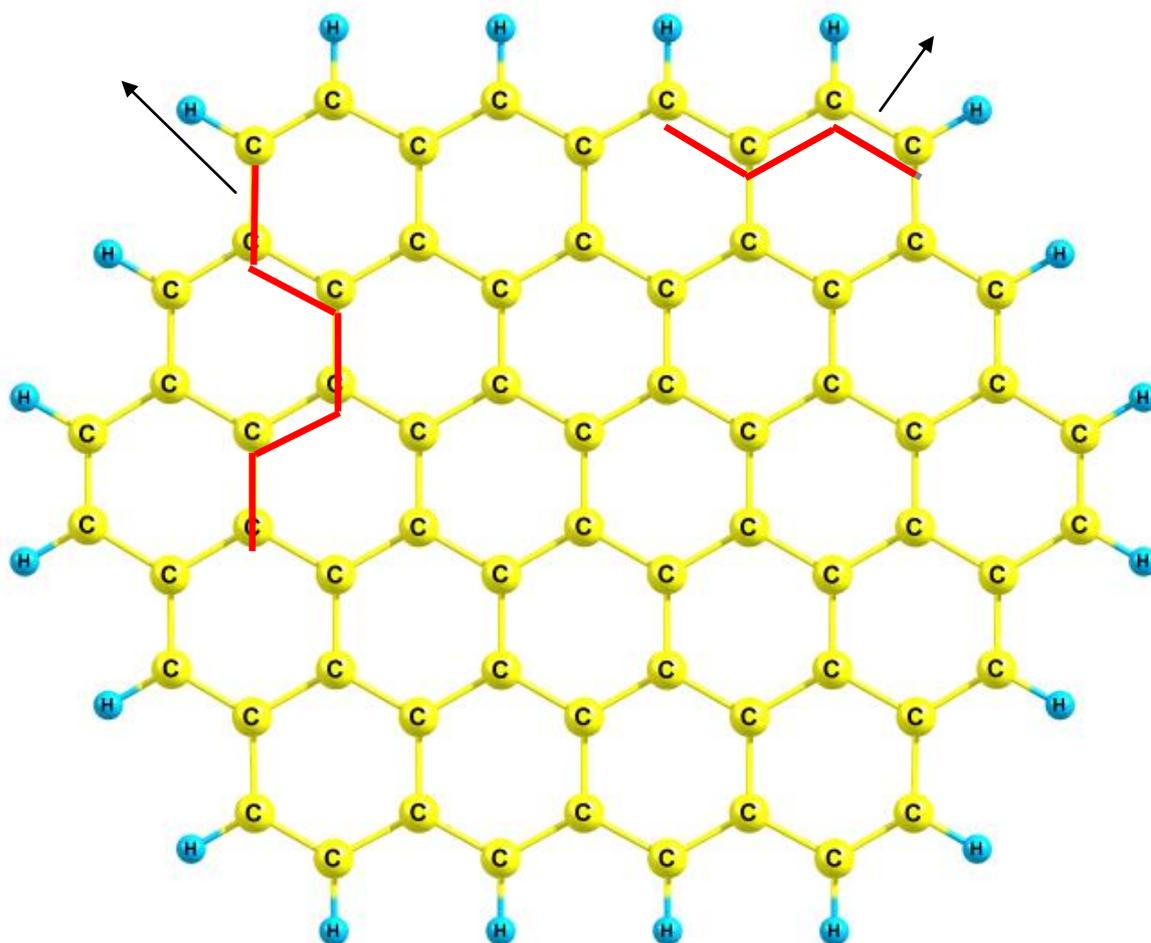


Figura 3.3.1: Exemplo de defeito tipo armchair ou zigzag no circum-ovaleno.

Do ponto de vista da estrutura eletrônica, as nanofitas *zigzag* apresentam um comportamento predominantemente metálico [127-128]. Por tal motivo, essas nanofitas são o foco quando se está interessado em investigar propriedades magnéticas do sistema. Por outro lado, as nanofitas tipo *armchair* (como convenção, adotaremos a sigla em inglês AGNR) se comportam como semicondutoras ou semi-metálicas [127-128]. Notamos que, tal comportamento é alcançado apenas variando sua largura. Para dispositivos nanoeletrônicos, buscam-se materiais que podem gerar canais semicondutores além de permitir o controle da corrente elétrica quando em funcionamento.

Para verificar diferenças energéticas, e assim determinar a forma mais estável para cada sistema estudado, foram estudadas as multiplicidades de spin. Também avaliamos as otimizações das geometrias que foram caracterizadas por

cálculos de frequências vibracionais, os quais apresentam valores reais, ou seja, estruturas com o mínimo de energia.

Nesta seção, apresentamos e discutimos os resultados da distribuição da densidade de spin nos sistemas tipo *armchair* (AGNR) e ziguezague (ZGNR) e as investigações das propriedades eletrônicas. Nossos cálculos foram realizados usando o funcional B3LYP combinado com o conjunto de funções-base 6-31G(d,p), utilizando o Gaussian 03.

3.3.1 ESTABILIDADE E ESTRUTURA ELETRÔNICA DO CIRCUM-OVALENO COM DEFEITOS DE BORDA TIPO AGNR E ZGNR

Abaixo, seguem alguns resultados da estrutura eletrônica realizados para os sistemas com defeito tipo AGNR e ZGNR. Primeiro, investigamos a estabilidade de alguns dos sistemas com deficiência de hidrogênio.

Como indicado na tabela 3.3.2, vemos que alguns dos sistemas estudados apresentaram “gap negativo”, o que é decorrente da redistribuição eletrônica forçada

nos α -MO's e β -MO's. Entretanto, elas foram obtidas como pontos de mínima energia. Nas figuras 3.3.5 - 3.3.9 mostramos a ocupação dos orbitais moleculares. As densidades de spin são mostradas nas figuras 3.3.10 e 3.3.11.

Na série $C_{62}H_{14}$ (AGNR) a estrutura de mais baixa energia ocorre para a multiplicidade de spin tripleto, porém apresenta uma frequência imaginária. Isto indica que tal estrutura não deve ser estável. Na série $C_{66}H_{17}$ (ZGNR) a estrutura de mais baixa energia (e mínimo verdadeiro) ocorre para a multiplicidade de spin quarteto, embora as estruturas com multiplicidade dubleto e sexteto desta série também sejam obtidas como pontos de mínima energia. Nas séries $C_{66}H_{16}$ (ZGNR) e $C_{66}H_{18}$ (ZGNR) a estrutura de mais baixa energia (e mínimo verdadeiro) ocorre para a multiplicidade de spin tripleto. Observamos também neste caso que não houve frequências imaginárias para as estruturas. Já na série $C_{66}H_{19}$ (ZGNR), a estrutura de mais baixa energia (e mínimo verdadeiro) ocorre para a multiplicidade de spin dubleto, enquanto para multiplicidade sexteto, este sistema deve ser instável.

A partir da análise da tabela 3.3.2 observou-se que os sistemas mais estáveis tipo ZGNR ocorrem para a multiplicidade de spin tripleto nas séries $C_{66}H_{16}$ e $C_{66}H_{18}$, spin dubleto para $C_{66}H_{17}$ e spin quarteto para $C_{66}H_{19}$. Em geral, essas estruturas apresentam também baixos momentos dipolares elétricos, indicando que os sistemas relaxam para pequenas separações de carga.

Os maiores momentos de dipolo calculados para os sistemas tipo ZGNR foram para a série $C_{66}H_{16}$, indicando uma grande separação de carga na estrutura. Aqueles sistemas que apresentaram os menores dipolos foram da série $C_{66}H_{19}$.

Tabela 3.3.2: Propriedades eletrônicas dos sistemas com defeito (v. figura 3.3.1), calculadas com o método B3LYP/6-31G(d, p).

Sistema	Energia (u.a)	ν_{\min} (cm ⁻¹)	μ (D)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)	2S+1
$C_{62}H_{14}$ (AGNR)	-2370,9082575	32,6	6,65	-4,48	-5,40	-0,92 ^a	1
$C_{62}H_{14}$ (AGNR)	-2370,9782616	101,6i	5,80	-4,43	-3,57	0,86	3
$C_{62}H_{14}$ (AGNR)	-2370,961858	103,4i	6,05	-3,96	-3,61	0,35	5
$C_{66}H_{16}$ (ZGNR)	-2524,801595	26,3	5,70	-4,78	-3,51	1,27	1
$C_{66}H_{16}$ (ZGNR)	-2524,8340672	25,1	4,77	-4,75	-2,72	2,03	3

C₆₆H₁₆(ZGNR)	-2524,7858654	26,0	5,16	-3,49	-3,98	-0,49 ^a	5
C₆₆H₁₇(ZGNR)	-2525,4842416	31,4	3,29	-4,69	-2,66	2,03	2
C₆₆H₁₇(ZGNR)	-2525,4866289	32,2	3,36	-4,70	-2,65	2,05	4
C₆₆H₁₇(ZGNR)	-2525,440637	14,5	3,45	-3,42	-3,92	-0,50 ^a	6
C₆₆H₁₈(ZGNR)	-2526,14099	29,1	3,28	-4,71	-3,32	1,39	1
C₆₆H₁₈(ZGNR)	-2526,1703995	26,6	2,41	-4,68	-2,61	2,07	3
C₆₆H₁₈(ZGNR)	-2526,117218	6,0	2,47	3,37	-3,91	-0,54 ^a	5
C₆₆H₁₉(ZGNR)	-2526,8704276	32,4	1,17	-4,62	-2,57	2,05	2
C₆₆H₁₉(ZGNR)	-2526,8204279	14,0	1,21	-3,33	-3,86	-0,53 ^a	4
C₆₆H₁₉(ZGNR)	-2526,7383231	819,0i	1,18	-2,78	-4,38	-1,60 ^a	6

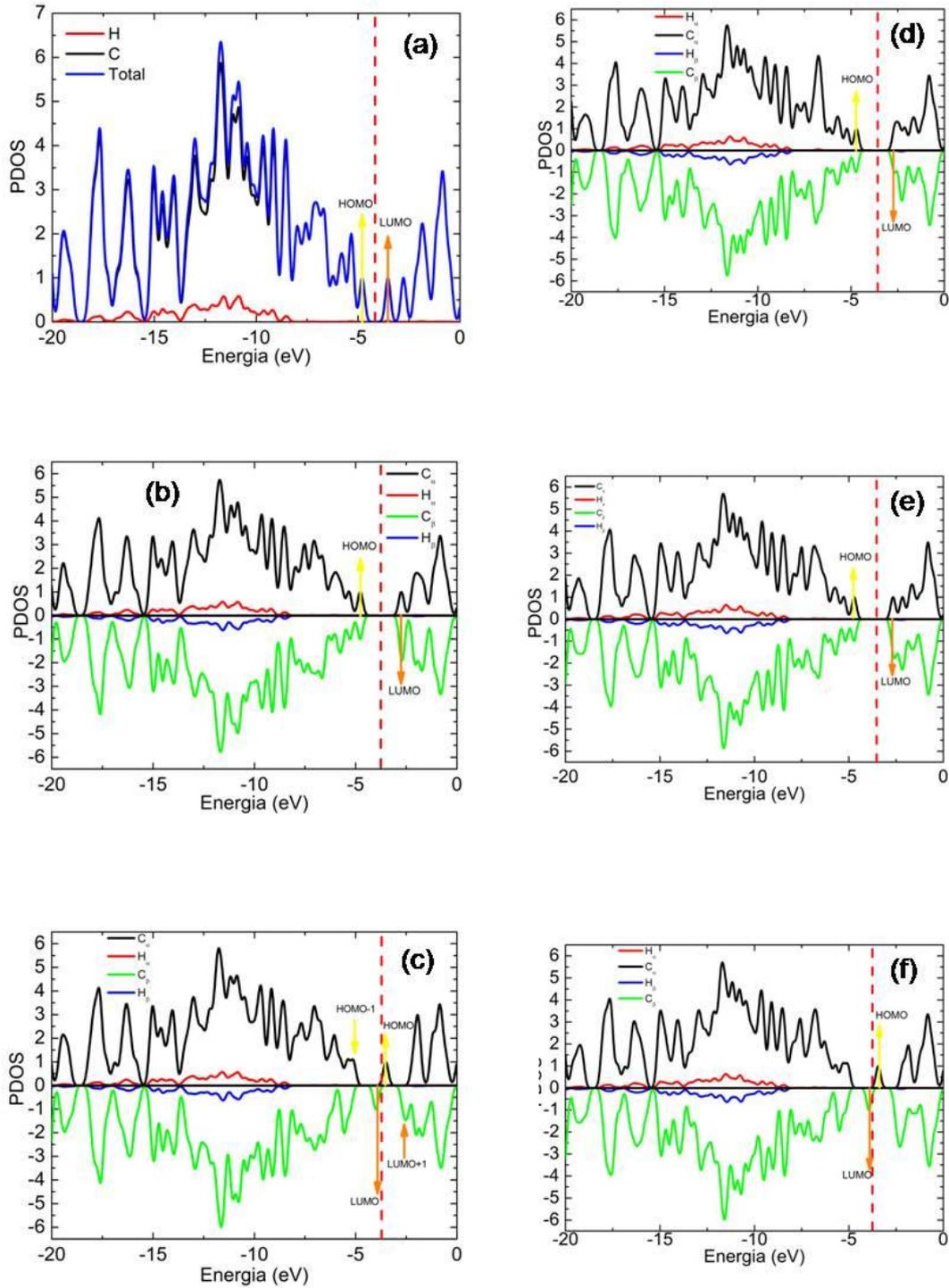
^a Os valores negativos obtidos aqui serão discutidos a partir dos orbitais α e β de KS calculados para os sistemas (ver figura 3.3.5 - 3.3.9).

Na figura 3.3.2, são mostrados os gráficos da PDOS dos sistemas tipo ZGNR. No sistema C₆₆H₁₆-singlete, observa-se na figura 3.3.2(a) um gap de 1,27 eV e um pseudogap na banda de condução. O sistema C₆₆H₁₆-triplete, mostrado na figura 3.3.2(b), apresenta um gap de 2,03 eV, além de apresentar um pseudogap na banda de valência e o sistema C₆₆H₁₆-quinteto, mostrado na figura 3.3.2(c), apresenta um gap negativo (-0,49 eV), o que é decorrente da redistribuição eletrônica forçada nos α -MO's e β -MO's, como mencionado anteriormente. A série C₆₆H₁₈-singlete/triplete/quinteto se comporta de maneira semelhante, como pode ser visto nas figuras 3.3.2 (g), (h) e (i).

No sistema C₆₆H₁₇-dubleto, observa-se na figura 3.3.2(d) um gap de 2,03 eV, e um pseudogap (valor eV) na banda de condução. O sistema C₆₆H₁₇-quarteto, mostrado na figura 3.3.2(e), apresenta um gap de 2,05 eV e o sistema C₆₆H₁₇-sexteto, mostrado na figura 3.3.2(f), apresenta um gap negativo (-0,50 eV), o que é decorrente da redistribuição eletrônica forçada nos α -MO's e β -MOs. A série C₆₆H₁₉-dubleto/quarteto/sexteto se comporta de maneira semelhante, como pode ser visto nas figuras(j), (l) e (m).

Na figura. 3.3.3, são mostrados os gráficos da PDOS dos sistemas tipo AGNR. O sistema C₆₂H₁₄-singlete, mostrado na figura. 3.3.3(a), apresenta um gap negativo (-0,92 eV), o que é decorrente da redistribuição eletrônica forçada nos α -MOs e β -Mos. O sistema C₆₂H₁₄-triplete, mostrado na figura. 3.3.3(b), apresenta um gap de 0,86 eV, além de apresentar um pseudogap tanto na banda de valência

quanto na banda de condução para os α -MO's e β -MO's, e o sistema $C_{62}H_{14}$ -quinteto, mostrado na figura. 3.3.3(c), apresenta um gap de 0,35 eV.



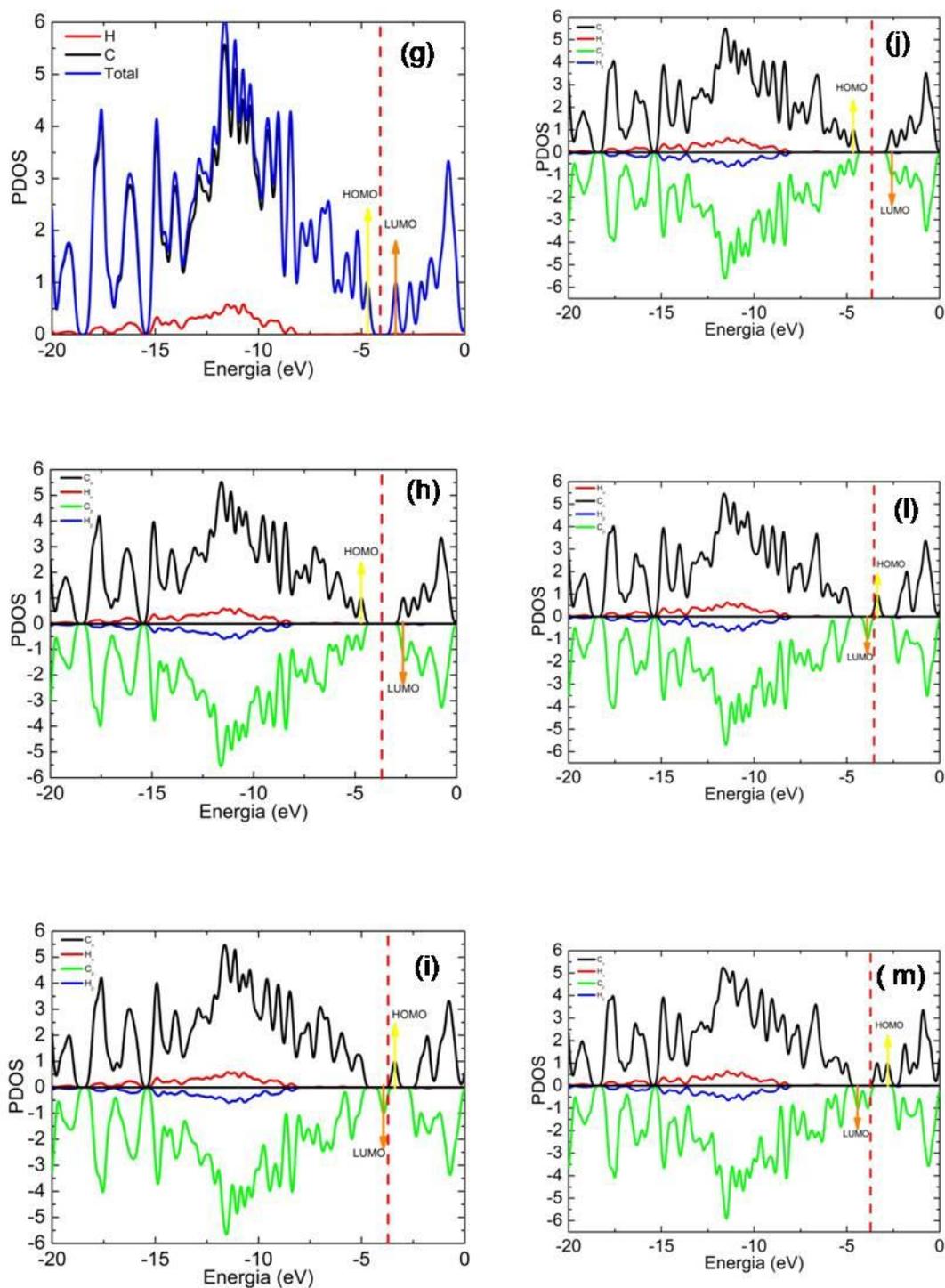


Figura 3.3.2: Densidade de estados parcial (PDOS) para os sistemas tipo ZGNR. (a) $C_{66}H_{16}$ -singleto, (b) $C_{66}H_{16}$ -tripleto, (c) $C_{66}H_{16}$ -quinteto, (d) $C_{66}H_{17}$ -dubleto, (e) $C_{66}H_{17}$ -quarteto, (f) $C_{66}H_{17}$ -sexteto, (g) $C_{66}H_{18}$ -singleto, (h) $C_{66}H_{18}$ -tripleto, (i) $C_{66}H_{18}$ -quinteto, (j) $C_{66}H_{19}$ -dubleto, (l) $C_{66}H_{19}$ -quarteto, (m) $C_{66}H_{19}$ -sexteto.

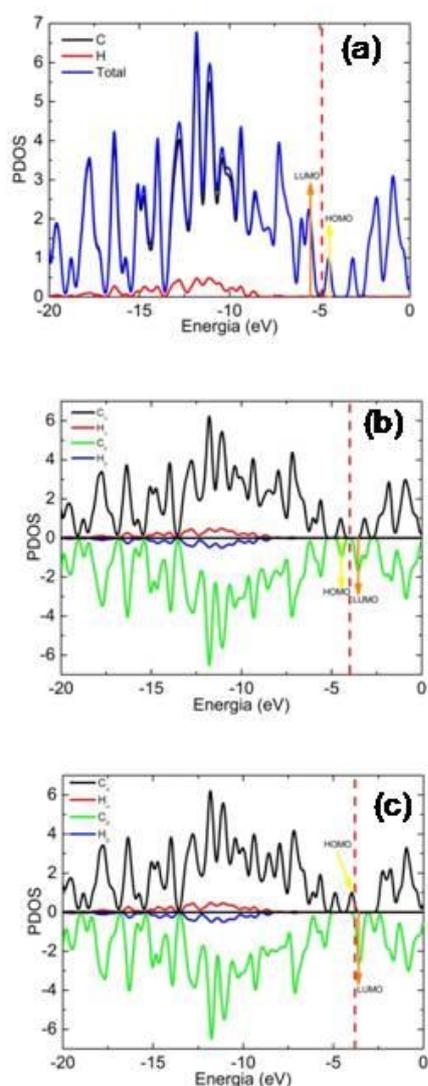


Figura 3.3.3: Densidade de estados parcial (PDOS) para os sistemas tipo AGNR. (a) $C_{62}H_{14}$ -singlete, (b) $C_{62}H_{14}$ -triplete e (c) $C_{62}H_{14}$ -quinteto.

Nas figuras 3.3.5-3.3.9, temos a representação esquemática do orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO) e do orbital mais alto ocupado (HOMO) para os elétrons α e β dos sistemas estudados com diferentes multiplicidades.

Na figura 3.3.5 são mostrados os orbitais moleculares para a série $C_{62}H_{14}$ - (AGNR). Considerando o estado singlete, o HOMO-1 com energia $-5,59$ eV é mais homogeneamente distribuído no sistema (figura 3.3.5(a)), o HOMO com energia $-4,48$ eV é mais concentrado nas bordas (figura 3.3.5(b)), o mesmo acontece para o LUMO+1 com energia $-3,15$ eV (figura 3.3.5(d)) e para o LUMO com energia $-5,40$ eV é mais concentrado nas bordas onde acontecem as deficiências de hidrogênio

(figura 3.3.5(c)). Essa inversão de ocupação é decorrente do defeito (retirada de 4 carbonos e 6 hidrogênios do circum-ovaleno), levando a uma proximidade energética entre o LUMO e o HOMO-1, causando um aparente gap negativo. Para o sistema $C_{62}H_{14}$ -tripleto, o β -HOMO com energia -4,43 eV são mais concentrado nas bordas (figura 3.3.5(e)), o β -LUMO com energia -3,57 eV é mais concentrado nas bordas onde acontecem as deficiências de hidrogênio (figura 3.3.5(f)) e para o sistema $C_{62}H_{14}$ -quinteto, tanto o α -HOMO com energia -3,96 eV (figura 3.3.5(g)) quanto o β -LUMO com energia -3,61 eV (figura 3.3.5(h)) são mais concentrado nas bordas. Entretanto, essas duas últimas estruturas são menos prováveis do que a do estado singleto.

Nas figuras 3.3.6, 3.3.7, 3.3.8 e 3.3.9 são mostrados, os orbitais moleculares de fronteira para os sistemas tipo ZGNR. Considerando o estado singleto do sistema $C_{66}H_{16}$, HOMO com energia -4,78 eV são mais concentrado nas bordas (figura 3.3.6(a)) e o LUMO com energia -3,51 eV é mais concentrado nas bordas onde acontecem as deficiências de hidrogênio (figura 3.3.6(b)). Para o sistema $C_{66}H_{16}$ -tripleto, α -HOMO com energia -4,75 eV é mais homoganeamente distribuído no sistema (figura 3.3.6(c)), o β -LUMO com energia -2,72 eV (figura 3.3.6(d)) são mais concentrado nas bordas e para o sistema $C_{66}H_{16}$ -quinteto, α -HOMO com energia -3,49 eV (figura 3.3.6(e)), β -HOMO com energia -5,26 eV (figura 3.3.6(f)), α -LUMO com energia -2,13 eV (figura 3.3.6(g)) e β -LUMO com energia -3,98 eV (figura 3.3.6(h)) são mais homoganeamente distribuído no sistema. Na série $C_{66}H_{18}$, os orbitais moleculares se comporta de maneira semelhante à série $C_{66}H_{16}$, como pode ser visto na figura 3.3.8.

Considerando o estado dubleto do sistema $C_{66}H_{17}$, o α -HOMO com energia -4,69 eV é mais homoganeamente distribuído no sistema (figura 3.3.7(a)), o β -LUMO com energia -2,66 eV é mais concentrado nas bordas (figura 3.3.7(b)). Para o estado quarteto, tanto o α -HOMO com energia -4,70 eV (figura 3.3.7(c)) quanto o β -LUMO com energia -2,65 eV são mais concentrado nas bordas (figura 3.3.7(d)) e para o sistema sexteto, o α -HOMO com energia -3,46 eV mais homoganeamente distribuído no sistema (figura 3.3.7(e)), o β -HOMO com energia -5,16 eV (figura

3.3.7(f)), α -LUMO com energia -2,13 eV (figura 3.3.7(g)), β -LUMO com energia -3,92 eV (figura 3.3.7(h)) são mais concentrado nas bordas.

Considerando o estado dubleto do sistema $C_{66}H_{19}$, o α -HOMO com energia -4,62 eV é mais homogeneamente distribuído no sistema (figura 3.3.9(a)), o β -LUMO com energia -2,57 eV é mais concentrado nas bordas (figura 3.3.9(b)). Para o estado quarteto, tanto o α -HOMO com energia -3,3 eV (figura 3.3.9(c)) quanto o β -LUMO com energia -3,86 eV (figura 3.3.9(f)) são mais concentrado nas bordas, e o β -HOMO com energia -5,12 eV (figura 3.3.9(d)) e o α -LUMO com energia -2,04 eV (figura 3.3.9(e)) são mais homogeneamente distribuído no sistema. Para o estado sexteto, tanto o α -HOMO com energia -2,78 eV (figura 3.3.9(g)) quanto o β -LUMO com energia -4,38 eV (figura 3.3.9(j)) são mais homogeneamente distribuído no sistema e para β -HOMO com energia -5,25 eV (figura 3.3.9(h)) e o α -LUMO com energia -1,90 eV (figura 3.3.9(i)) são mais concentrado nas bordas.

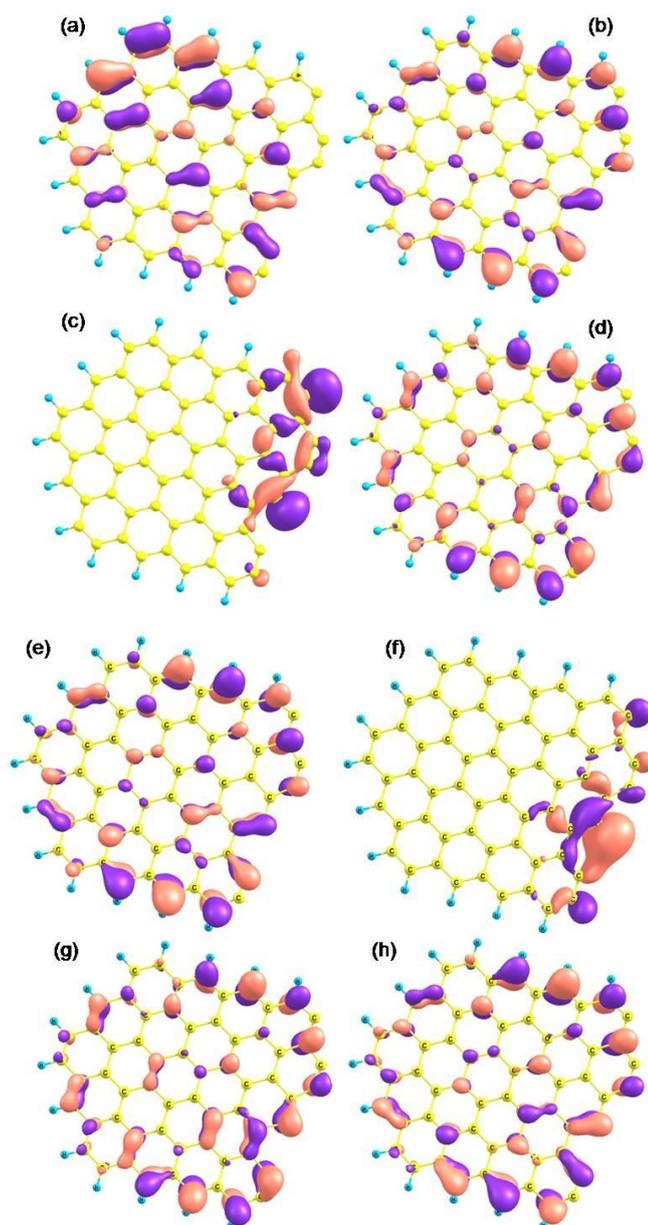


Figura 3.3.5: Ilustração dos orbitais moleculares mais alto ocupados (HOMO) e dos orbitais mais baixos desocupados (LUMO) dos sistemas tipo AGNR utilizando o funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p). (a) α -HOMO-1, (b) α -HOMO, (c) α -LUMO, (d) α -LUMO+1 para o sistema $C_{62}H_{14}$ -singleto, (e) β -HOMO (f), β -LUMO para o sistema $C_{62}H_{14}$ -tripleto, (g) α -HOMO, (h) β -LUMO para o sistema $C_{62}H_{14}$ -quinteto. As isosuperfícies foram plotadas com 0,03 u.a.

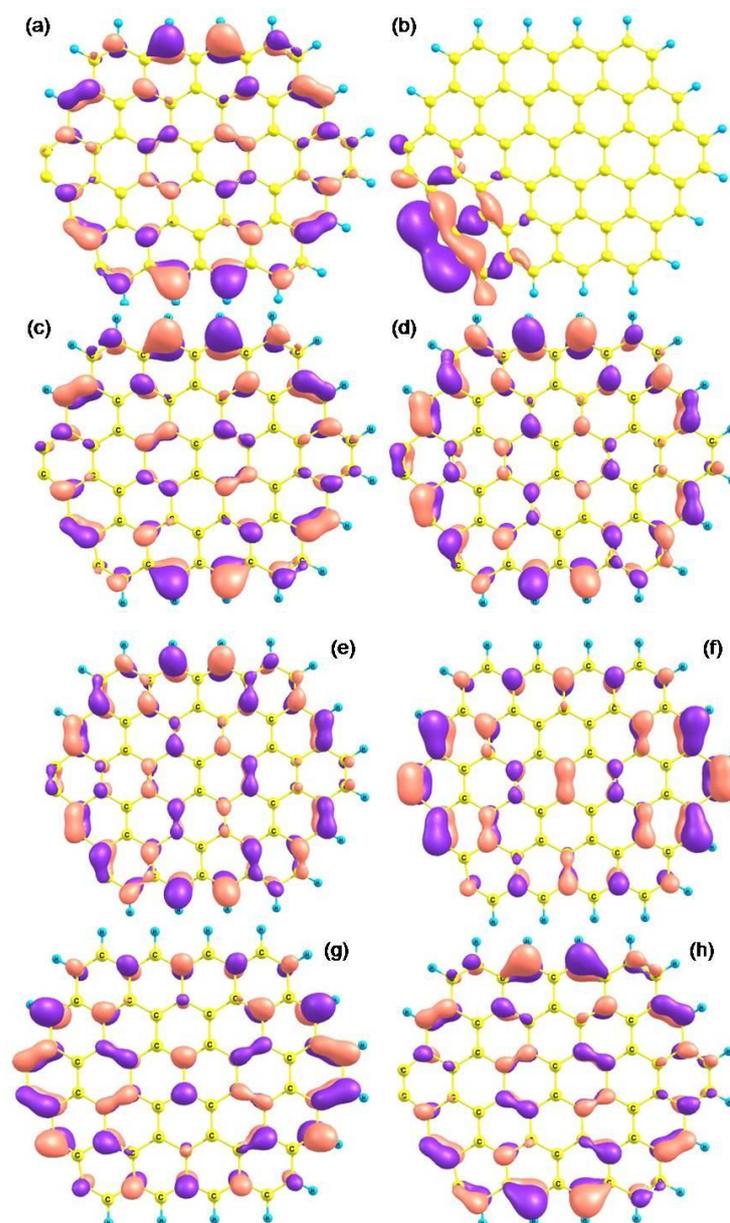


Figura 3.3.6: Ilustração dos orbitais moleculares mais alto ocupados (HOMO) e dos orbitais mais baixos desocupados (LUMO) dos sistemas tipo ZGNR utilizando o funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p). (a) α -HOMO, (b) α -LUMO, para o sistema $C_{66}H_{16}$ -singleto, (c) α -HOMO, (d) β -LUMO para o sistema $C_{66}H_{16}$ -tripleto, (e) α -HOMO, (f) β -HOMO, (g) α -LUMO, (h) β -LUMO para o sistema $C_{66}H_{16}$ -quinteto. As isosuperfícies foram plotadas com 0,03 u.a.

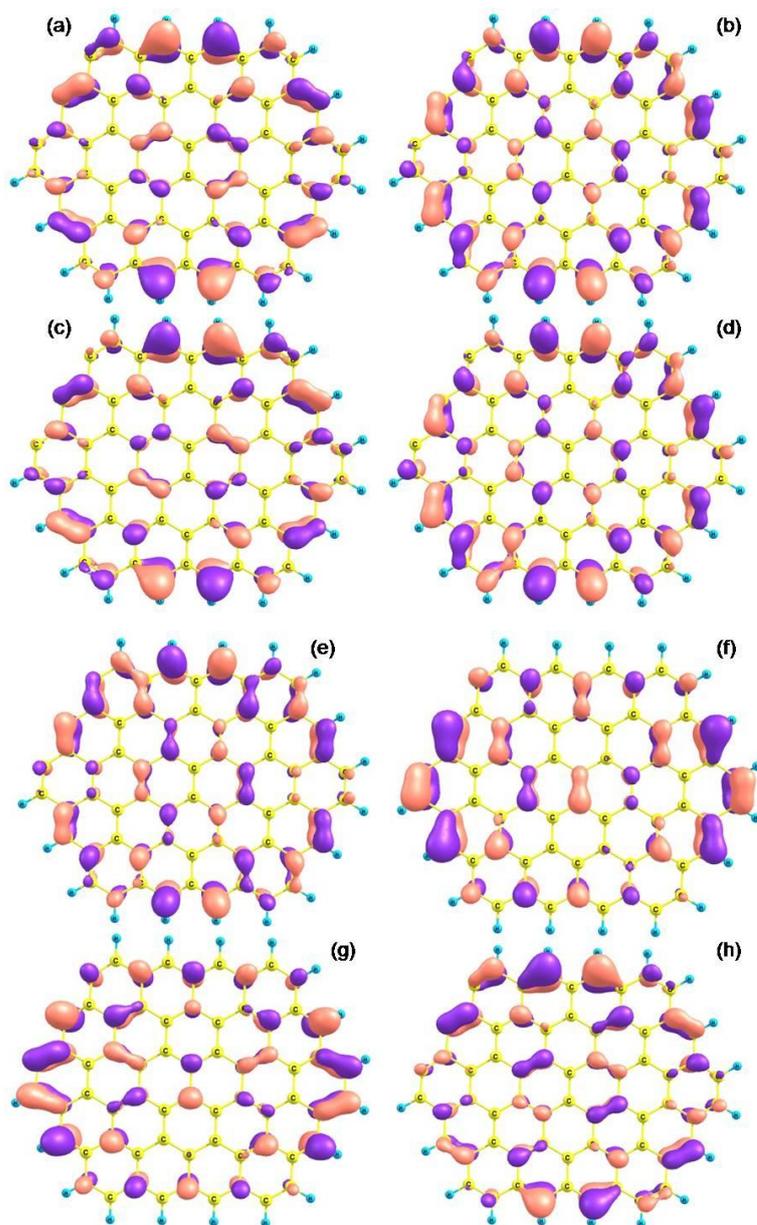


Figura 3.3.7: Ilustração dos orbitais moleculares mais alto ocupados (HOMO) e dos orbitais mais baixos desocupados (LUMO) dos sistemas tipo ZGNR utilizando o funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p). (a) α -HOMO, (b) β -LUMO para o sistema $C_{66}H_{17}$ -dubleto, (c) α -HOMO, (d) β -LUMO para o sistema $C_{66}H_{17}$ -quarteto, (e) α -HOMO, (f) β -HOMO, (g) α -LUMO, (h) β -LUMO para o sistema $C_{66}H_{17}$ -sexteto. As isosuperfícies foram plotadas com 0,03 u.a.

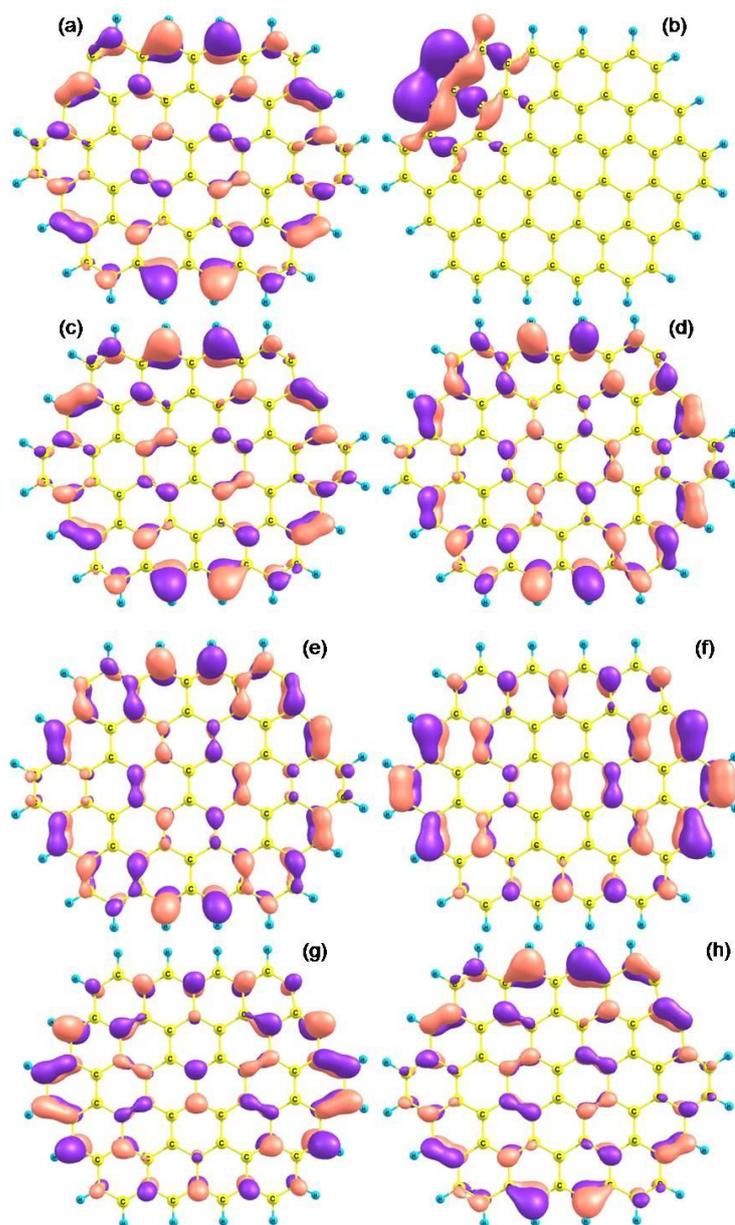


Figura 3.3.8: Ilustração dos orbitais moleculares mais alto ocupados (HOMO) e dos orbitais mais baixos desocupados (LUMO) dos sistemas tipo ZGNR utilizando o funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p). (a) α -HOMO, (b) α -LUMO para o sistema $C_{66}H_{18}$ -singleto, (c) α -HOMO, (d) β -LUMO para o sistema $C_{66}H_{18}$ -tripleto, (e) α -HOMO, (f) β -HOMO, (g) α -LUMO, (h) β -LUMO para o sistema $C_{66}H_{18}$ -quinteto. As isosuperfícies foram plotadas com 0,03 u.a.

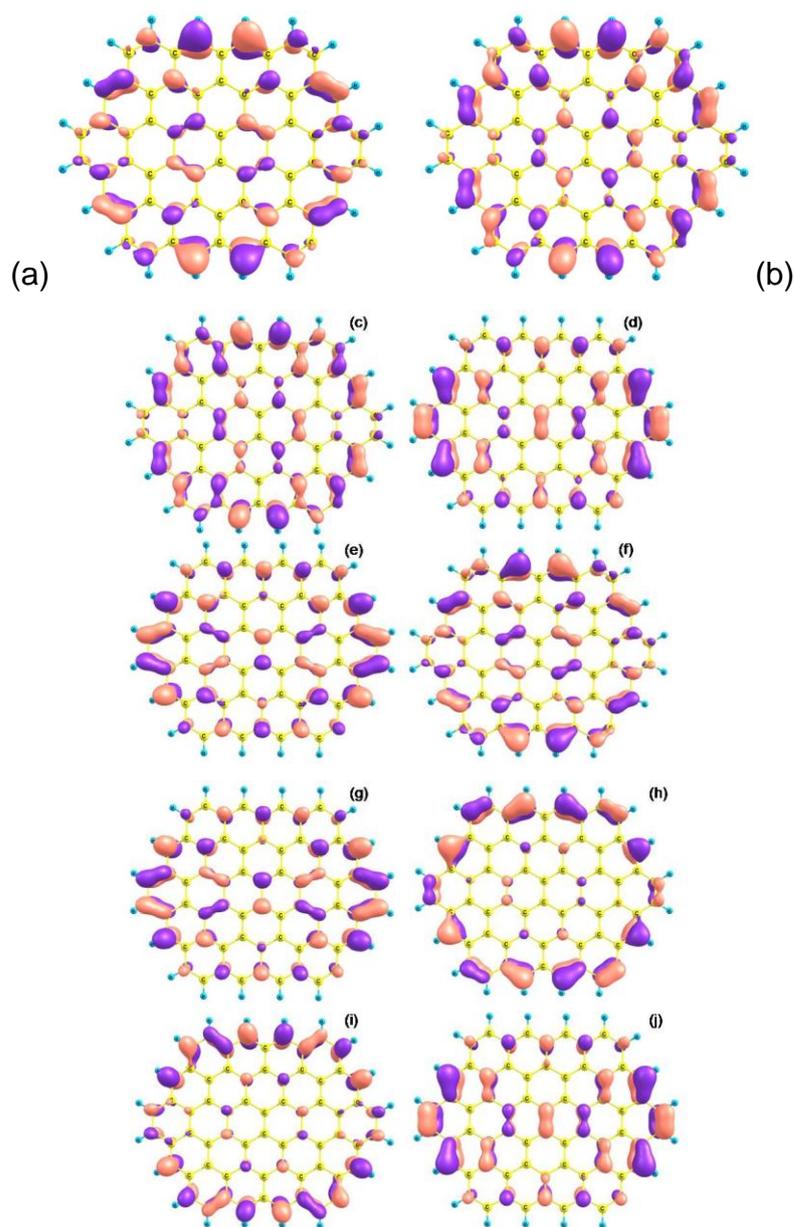


Figura 3.3.9: Ilustração dos orbitais moleculares mais alto ocupados (HOMO) e dos orbitais mais baixos desocupados (LUMO) dos sistemas tipo ZGNR utilizando o funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p). (a) α -HOMO, (b) β -LUMO para o sistema $C_{66}H_{19}$ -dublete, (c) α -HOMO, (d) β -HOMO, (e) α -LUMO, (f) β -LUMO para o sistema $C_{66}H_{19}$ -quarteto, (g) α -HOMO, (h) β -HOMO, (i) α -LUMO, (j) β -LUMO para o sistema $C_{66}H_{19}$ -sexteto. As isosuperfícies foram plotadas com 0,03 u.a.

3.3.2 DISTRIBUIÇÃO DA DENSIDADE DE SPIN EM SISTEMAS TIPO ARMCHAIR E ZIGUEZAGUE

As formas características da distribuição da densidade de spin podem ser bastante úteis para descrever o comportamento dos orbitais ocupados pelos elétrons desemparelhados. Isso é feito pela diferença entre as contribuições de spin α e β com a densidade eletrônica total [129]. Nesta seção discutimos os resultados da distribuição de densidade de spin nas simulações realizadas em sistemas tipo *armchair* (AGNR) e ziguezague (ZGNR).

Nas figuras 3.3.10 e 3.3.11 são mostrados as densidades de spin calculados no nível B3LYP/6-31G(d,p).

Conforme mostrado na figura 3.3.10, os sistemas tipo AGNR, $C_{62}H_{14}$ -tripleto e $C_{62}H_{14}$ -quinteto, resultam em uma maior concentração da densidade de spin nas bordas de onde foram retirados os hidrogênios.

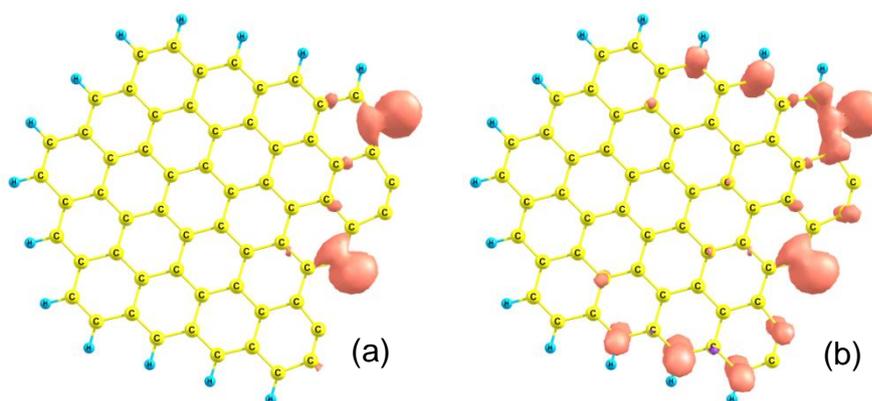


Figura 3.3.10: representação da distribuição da densidade de spin dos sistemas tipo *armchair* utilizando o funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p). (a) $C_{62}H_{14}$ -tripleto (b) $C_{62}H_{14}$ -quinteto. As isosuperfícies foram plotadas com 0,008 u.a.

A figura 3.3.11, mostra as densidades de spin para os sistemas ziguezague, para diferentes multiplicidades onde foram retirados hidrogênios (ver tabela 3.3.1).

Considerando o estado dubleto dos sistemas $C_{66}H_{17}$ (figura 3.3.11(c)) e $C_{66}H_{19}$ (figura 3.3.11(h)), observa-se uma maior concentração das densidades de spin na borda onde acontecem as deficiências eletrônicas. Especificamente, nota-se que as densidades acumulam-se preferencialmente nas bordas onde foram retirados os hidrogênios. Para os casos $C_{66}H_{17}$ -quarteto/sexteto e $C_{66}H_{19}$ - quarteto/sexteto

(ver figura 3.3.11 (d), (e), (i) e (j)), respectivamente, os resultados são bastante similares com os estados dubleto.

Para o estado tripleto dos sistemas $C_{66}H_{16}$ (figura 3.3.11(a)) e $C_{66}H_{18}$ (figura 3.3.11(f)), semelhantemente ao observado anteriormente, vemos que as densidades de spin estão concentradas na borda onde aconteceram as deficiências eletrônicas. Em geral, o mesmo acontece para o estado quinteto, como podemos observar nas figuras 3.3.11 (b) e (g). Em particular para o estado quinteto do sistema $C_{66}H_{16}$ (figura 3.3.11(b)) a distribuição de spin total é semelhante ao caso do estado tripleto, porém com uma redução da densidade.

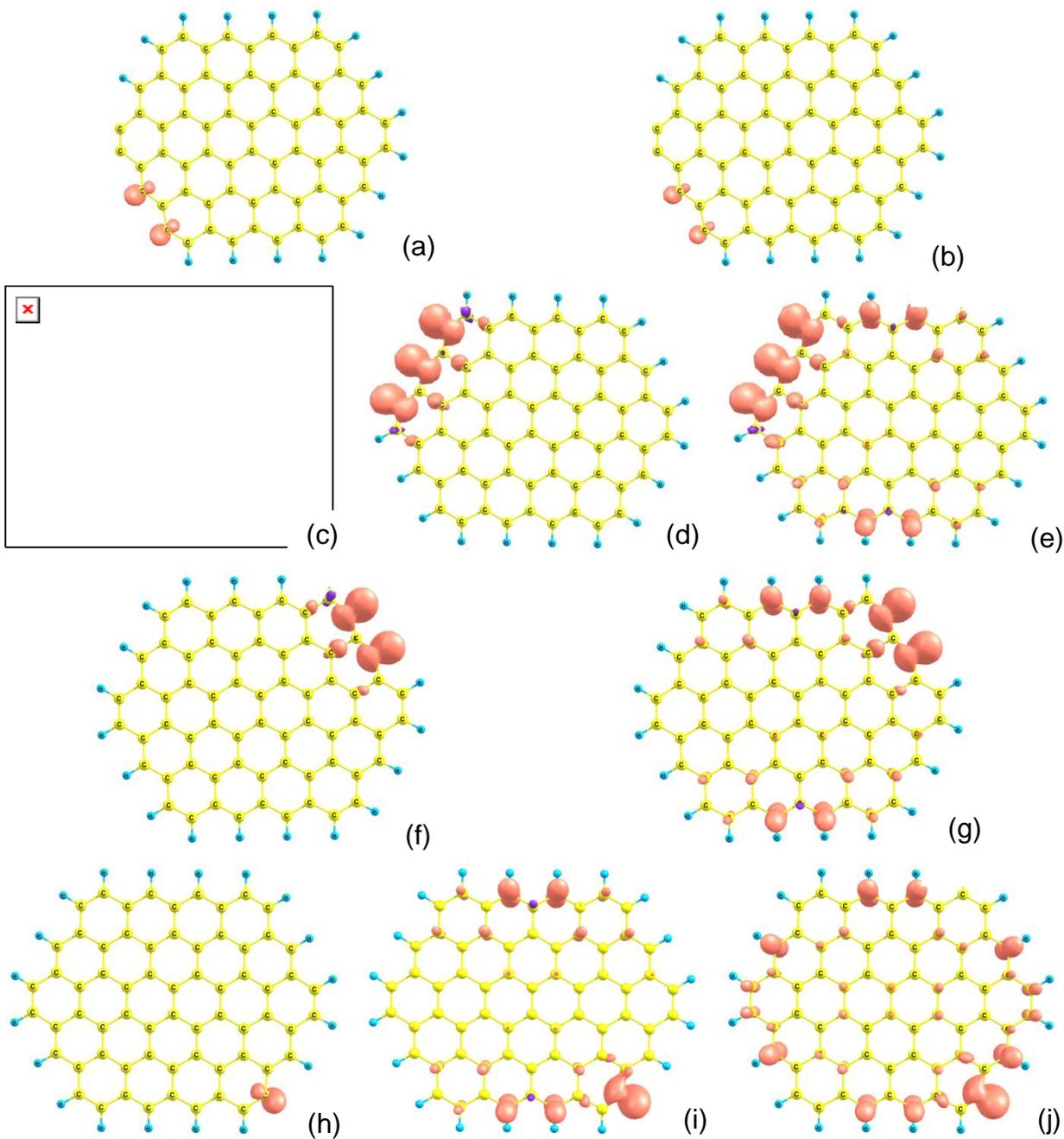


Figura 3.3.11: representação da distribuição da densidade de spin dos sistemas tipo zigzague utilizando o funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d,p). (a) $C_{66}H_{16}$ -tripleto, (b) $C_{66}H_{16}$ -quinteto, (c) $C_{66}H_{17}$ -dubleto, (d) $C_{66}H_{17}$ -quarteto, (e) $C_{66}H_{17}$ -sexteto, (f) $C_{66}H_{18}$ -tripleto, (g) $C_{66}H_{18}$ -quinteto, (h) $C_{66}H_{19}$ -dubleto, (i) $C_{66}H_{19}$ -quarteto, (j) $C_{66}H_{19}$ -sexteto. As isosuperfícies foram plotadas com 0,008 u.a.

3.4 APLICAÇÕES DE ÓXIDOS DE GRAFENO

A estrutura exata dos óxidos de grafeno (GOs) tem sido o assunto de muito debate nas últimas décadas e ainda não há um modelo único comumente aceito [130] e, provavelmente, vai continuar assim por mais algum tempo. A principal razão para esta dificuldade é que o óxido de grafeno é amorfo e é diferente de uma amostra para outra, dependendo do tipo de síntese utilizada para a sua produção e do grau de oxidação. O termo óxido não significa que ele só tem oxigênio; ele também tem outros grupos funcionais em sua camada, a qual é bastante desordenada e irregular. Portanto, os óxidos de grafeno são realmente compostos não-estequiométricos, onde o número relativo de átomos não pode ser representado por uma relação simples de números inteiros. Esses óxidos geralmente consistem de diferentes grupos funcionais posicionados aleatoriamente e, até a presente data, não existe um método analítico para revelar precisamente esses tipos de estruturas.

Portanto, devido às razões acima mencionadas, em vez de um modelo, existem diversas estruturas químicas propostas para os óxidos de grafeno. No entanto, em geral, pode ser assumido que a estrutura básica de um óxido de grafeno é uma folha de grafeno ligado a átomos de oxigênio na forma de espécies de epóxidos (C=O), hidroxilas (C-OH), carboxilas (COOH), entre outras. Um dos precursores dos GOs é o óxido de grafite que tem muito baixa condutividade elétrica e, geralmente, não tem uma estrutura sp^2 de longo alcance e é principalmente uma mistura de hibridização de carbonos sp^2 e sp^3 [130]. Certos modelos de óxidos de grafeno convencionais utilizados na literatura são apresentados numa ordem cronológica.

A estrutura de Hofmann (fig. 3.4.1) é um dos primeiros modelos de estrutura proposta para o óxido de grafeno. É constituída por grupos funcionais, incluindo um átomo de oxigênio ligado por ligações simples a dois átomos de carbono adjacentes. Estes grupos funcionais de oxigênio estão espalhados por todos os planos basais de grafite [131].

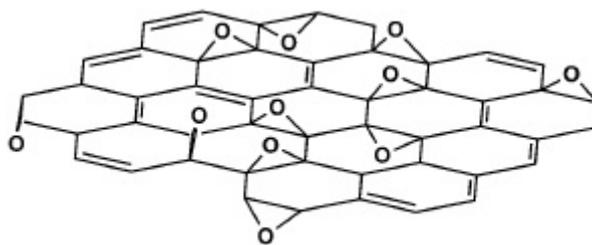


Figura 3.4.1: Estrutura do óxido de grafeno de Hofmann. Figura extraída da referência [130]

A estrutura Ruess (fig. 3.4.2) é uma versão modificada da estrutura de Hofmann. Isto é feito pela adição de outro grupo funcional químico para os planos basais. Estes grupos funcionais contêm um átomo de oxigênio ligado a um átomo de hidrogênio por uma ligação covalente (grupos hidroxila) [132].

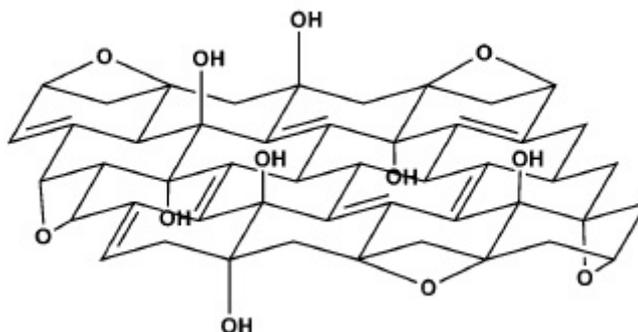


Figura 3.4.2: Estrutura do óxido de grafeno de Ruess. Figura extraída da referência [130].

Na estrutura Scholz-Boehm (fig. 3.4.3), o epóxido e os grupos éter são removidos [133]. O modelo Nakajima-Matsuo (fig. 3.4.4) é outro modelo proposto do óxido de grafeno que como os outros três modelos introduzidos até agora é formado por unidades de repetição [134-135].

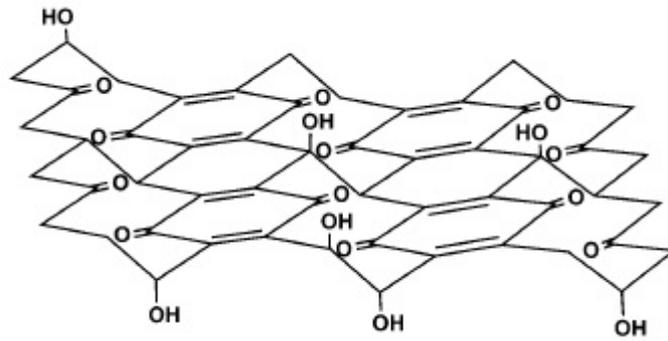


Figura 3.4.3: Estrutura do óxido de grafeno de Scholz-Boehm. Figura extraída da referência [130].

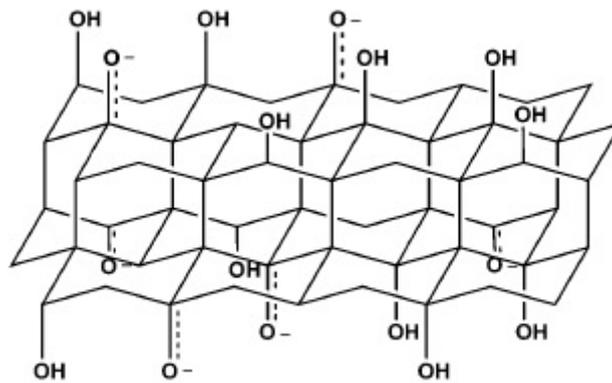


Figura 3.4.4: Estrutura do óxido de grafeno de Nakajima-Matsuo. Figura extraída da referência [130].

A estrutura Lerf-Klinowski (fig. 3.4.5) é a mais recente estrutura proposta [136-137]. Assume-se que o óxido de grafeno é amorfo e não-estequiométrico e, portanto, é a única estrutura de óxido de grafeno introduzida aqui que não se baseia em uma rede (que é formado por unidades de repetição). Esta estrutura é a primeira que foi proposta usando observações baseadas em ressonância magnética nuclear (RMN) [138], enquanto os quatro primeiros modelos foram baseados em outras técnicas, como por exemplo, a difração de raios X.

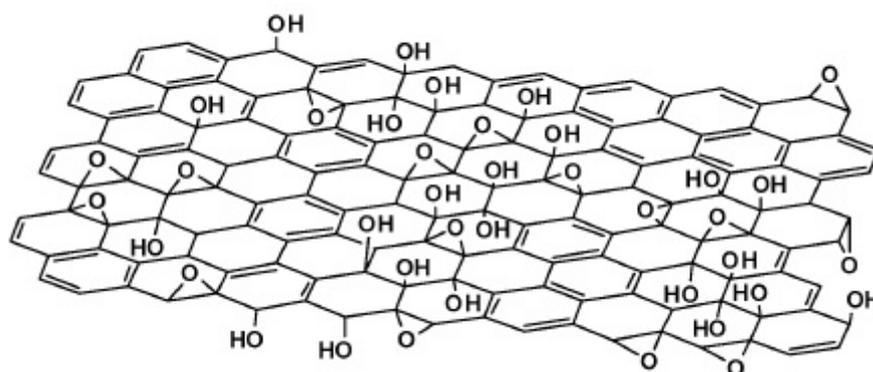


Figura 3.4.5: Estrutura do óxido de grafeno de Lef-Klinowski. Figura extraída da referência [130].

Neste trabalho adotamos uma destas estruturas propostas, com os grupos funcionais, hidroxila, carboxila e epóxido (ver figura 3.4.6) [132-138].

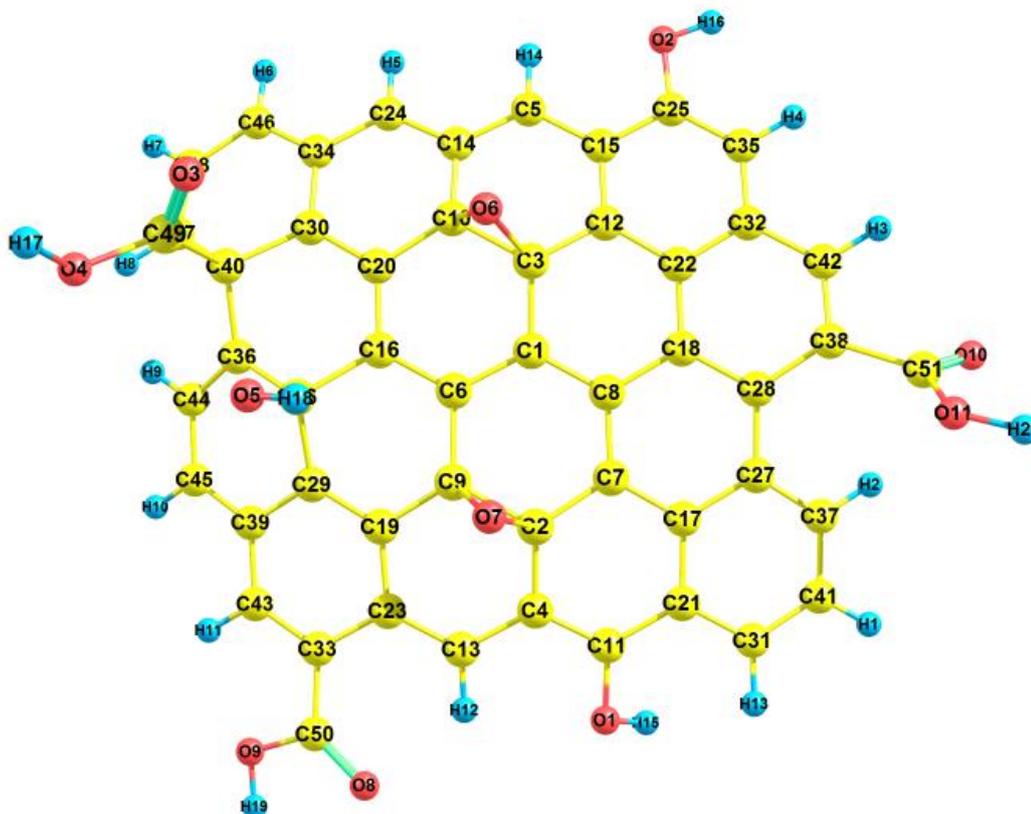


Figura 3.4.6: Estrutura do óxido de grafeno com os grupos funcionais epóxido, hidroxila e carboxila. Em azul representamos os átomos de hidrogênio, em amarelo os átomos de carbonos e em vermelho os átomos de oxigênios.

A seguir, discutiremos os resultados obtidos para o óxido de grafeno baseados nas análises de suas propriedades eletrônicas e espectroscópicas calculados no nível B3LYP/6-31G(d,p).

Na figura 3.4.7 apresentamos o espectro Raman calculado para o óxido de grafeno, no qual, observa-se claramente intensidades em $283,4 \text{ cm}^{-1}$, $561,1 \text{ cm}^{-1}$, $598,5 \text{ cm}^{-1}$, $859,6 \text{ cm}^{-1}$, $1032,9 \text{ cm}^{-1}$, $1192,4 \text{ cm}^{-1}$, $1365,0 \text{ cm}^{-1}$, $1440,8 \text{ cm}^{-1}$, $1525,5 \text{ cm}^{-1}$, $1833,6 \text{ cm}^{-1}$, $3226,2 \text{ cm}^{-1}$ e $3819,7 \text{ cm}^{-1}$, correspondendo aos modos vibracionais C-C, O-H, C-C-C e C-H.

Na figura 3.4.7, percebemos que o modo vibracional mais característico do óxido de grafeno ocorre em $1192,4 \text{ cm}^{-1}$, no qual, observamos estiramento simétrico nas ligações O2-H16, O11-H20, O1-H15 e O4-H17 com uma intensidade de $19252,8 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo em $283,4 \text{ cm}^{-1}$ apresenta deformação angular assimétrico fora do plano nas ligações C-C-C com intensidade de $581,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Para os modos vibracionais em $561,1 \text{ cm}^{-1}$, $598,5 \text{ cm}^{-1}$, $859,6 \text{ cm}^{-1}$, $1032,9 \text{ cm}^{-1}$, $1440,8 \text{ cm}^{-1}$ e $1525,5 \text{ cm}^{-1}$ observamos estiramento assimétrico nas ligações C-C, com intensidades de $165,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, $675,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, $2248,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, $1081,8 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, $13434,4 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $15376,8 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. No modo em $1365,0 \text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento simétrico nas ligações O1-H15, O11-H20, C24-H5, C5-H14 e C13-H12 com intensidade de $11024,4 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. No modo em $1833,6 \text{ cm}^{-1}$ observou estiramento simétrico nas ligações C49-O3 e O4-H17 com intensidade de $554,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e nos modos em $3226,2 \text{ cm}^{-1}$ e $3819,7 \text{ cm}^{-1}$, temos estiramento simétrico nas ligações C43-H11 e O2-H16, com intensidade de $188,3 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $494,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente.

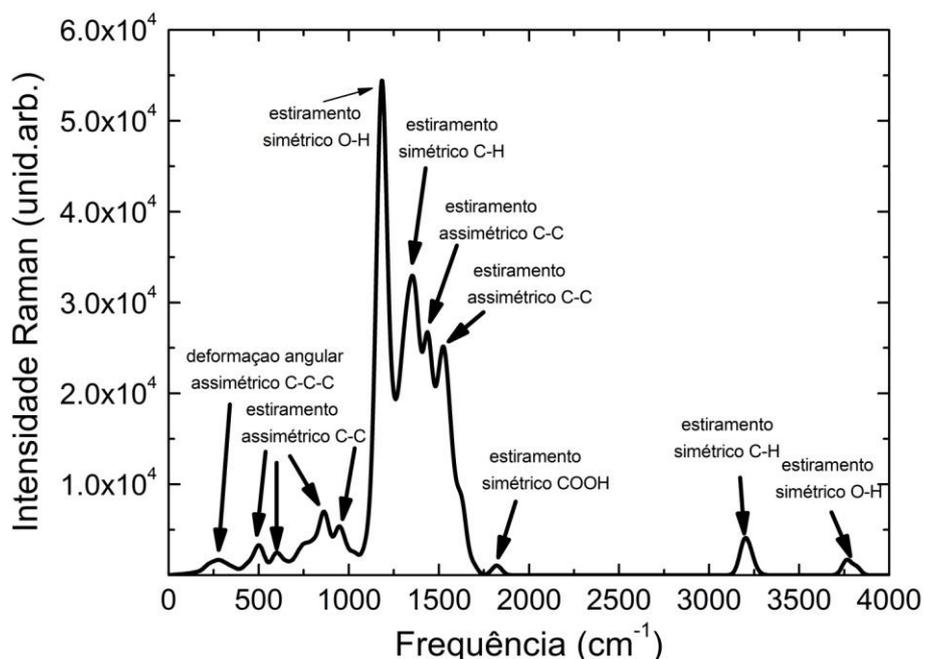


Figura 3.4.7: Espectro Raman: óxido de grafeno calculado com B3LYP/6-31G(d,p).

Na fig. 3.4.8, são mostradas, os orbitais mais alto ocupados (HOMO) e os orbitais mais baixos desocupados (LUMO).

Os orbitais moleculares de fronteiras (HOMO e LUMO) são de fundamental importância na interpretação das propriedades eletrônicas de um sistema molecular. O orbital HOMO indica onde se encontra os elétrons que podem ser removido mais facilmente da molécula. Por sua vez, o orbital LUMO indica em que região pode ocorrer as mais baixas transições eletrônicas [139-140].

As energias do HOMO e LUMO são descritores muito utilizados já que este orbital tem um papel fundamental na reatividade dos compostos em muitos tipos de reações químicas. Também são responsáveis pela formação de muitos complexos de transferência de carga. A formação do estado de transição em reações químicas se deve a interação entre os orbitais LUMO e HOMO das espécies reagentes [139-140].

A diferença energética entre HOMO e LUMO é um importante índice de estabilidade química. Conseqüentemente, uma grande diferença entre HOMO e

LUMO significa que a molécula tem alta estabilidade, ou baixa reatividade em reações químicas. Neste caso, se a molécula é doadora de elétrons, a densidade de HOMO é crítica para a transferência de carga [139-140]. Na tabela 3.4.4 estão reportados os valores das propriedades eletrônicas do GO estudado.

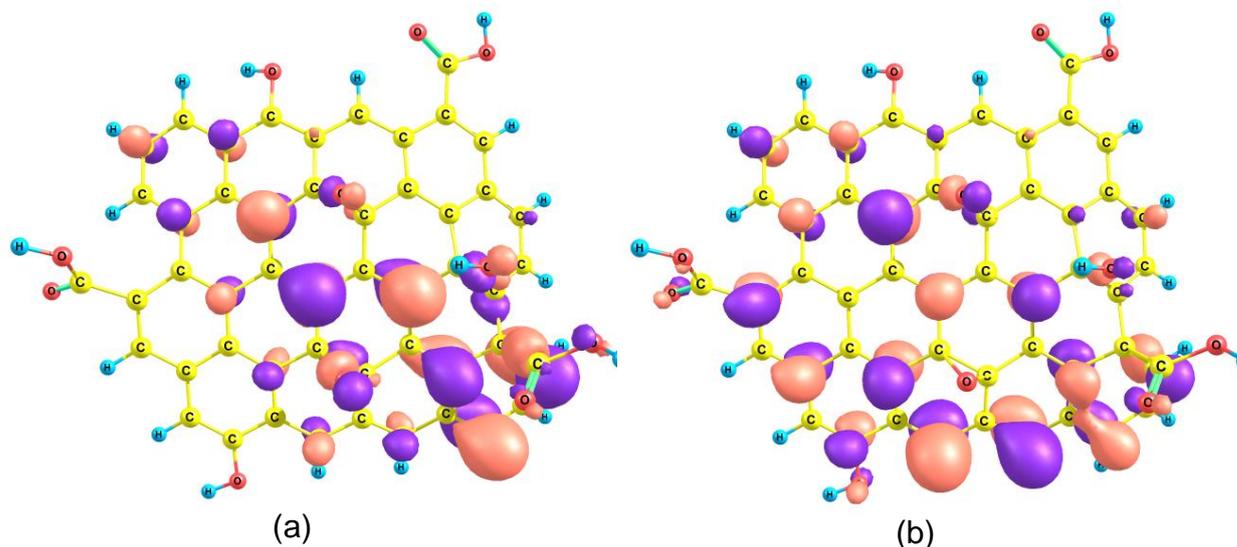


Figura 3.4.8: Orbitais moleculares do óxido de grafeno, utilizando o método B3LYP/6-31G(d,p). (a) HOMO, (b) LUMO. As isosuperfícies foram plotadas com 0,03 u.a. Em azul representamos os átomos de hidrogênio, em amarelo os átomos de carbonos e em vermelho os átomos de oxigênios.

Como ilustrado na fig. 3.4.8(a), para o GO notamos que no orbital de fronteira HOMO estão mais concentrados nas bordas e percebemos que não há uma concentração de carga sobre alguns grupos, tais como, o OH e COOH. Para o LUMO as densidades estão homogeneamente distribuídas sobre o sistema (v.figura 3.4.8(b)).

Analisando o gráfico da PDOS do óxido de grafeno (ver figura 3.4.9), percebemos que o oxigênio influencia tanto na região do HOMO quanto na região do LUMO e observamos um pseudogap com energia de 1,36 eV na banda de valência e outro pseudogap com energia 1,65 eV na banda de condução do GO. Além do mais observamos um gap de 0,45 eV no GO.

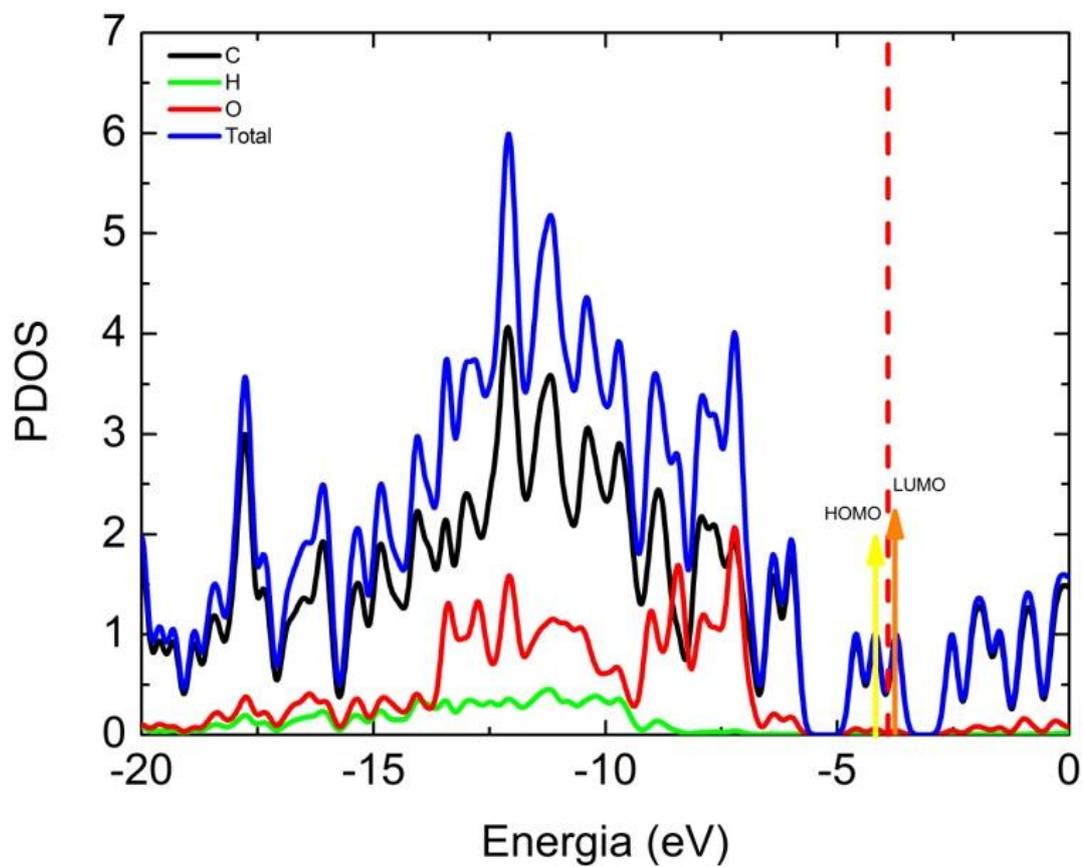


Figura 3.4.9: Densidade de estados Parcial (PDOS) do óxido de grafeno.

3.4.1 ÓXIDO DE FERRO MOLECULAR (Fe_3O_4)

Vamos trabalhar com duas estruturas do óxido de ferro na forma molecular (figura 3.4.10) que chamaremos de estrutura I e estrutura II, para os quais, investigamos as suas propriedades eletrônicas e espectroscópicas. Para isso construímos os orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO). Reportamos também o espectro Raman de cada estrutura para posteriormente, estudar sua interação com o óxido de grafeno.

As estruturas do óxido de ferro molecular são demonstradas na figura abaixo.

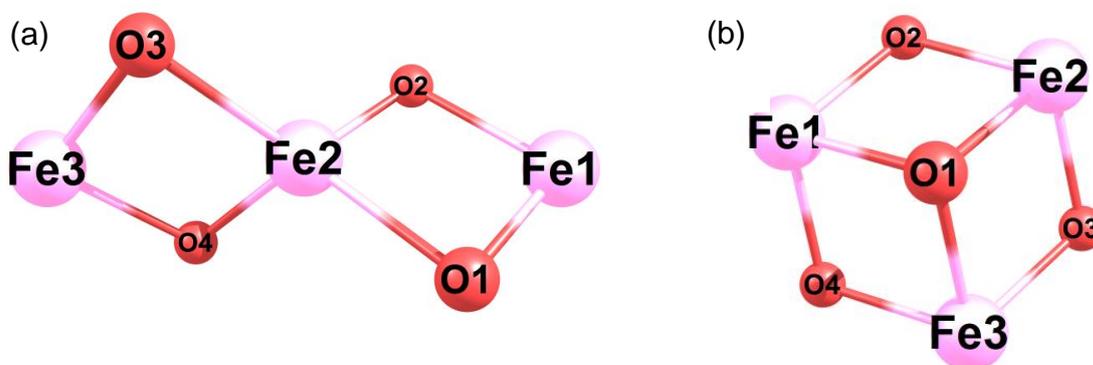


Figura 3.4.10: Sistemas otimizados: (a) estrutura I e (b) estrutura II, obtidas no nível de cálculo B3LYP/6-31G (d, p). Em vermelho representamos os átomos de oxigênio, em rosa os átomos de ferro.

Através das tabelas 3.4.1 e 3.4.2 podemos destacar os valores das distâncias otimizada das estruturas I e II, respectivamente.

Tabela 3.4.1: Distâncias de ligação entre os átomos da estrutura I.

Átomos da ligação	Distâncias entre os átomos (Å)
Fe3-O3	1,782
Fe3-O4	1,716
Fe2-O3	1,740
Fe2-O4	1,787
Fe2-O2	1,740
Fe2-O1	1,787
Fe1-O2	1,782
Fe1-O1	1,716
Fe3-Fe2	2,447
Fe2-Fe1	2,446
O3-O4	2,520
O2-O1	2,520

Tabela 3.4.2: Distâncias de ligação entre os átomos da estrutura II.

Átomos da ligação	Distâncias entre os átomos (Å)
Fe1-O1	1,854
Fe1-O2	1,751
Fe1-O4	1,751
Fe2-O1	1,854
Fe2-O2	1,751
Fe2-O3	1,751
Fe3-O3	1,751
Fe3-O4	1,751
Fe3-O1	1,853
O1-O2	2,463
O3-O4	2,867
Fe1-Fe2	2,607

Na figura 3.4.11, temos o espectro Raman calculado para as estruturas I e II. Para a estrutura I (ver figura 3.4.11 (a)) [142-143], temos:

- I. Os modos em 288,8, 562,3, 599,0, 739,1 e 795,3 cm^{-1} correspondem à deformação angular simétrico no plano nas ligações O-Fe-O.
- II. Os modos em 75,0 e 248,8 cm^{-1} apresentam deformação angular simétrico fora do plano nas ligações O-Fe-O e no modo em 156,4 cm^{-1} observa deformação angular assimétrico fora do plano nas ligações O-Fe-O.

E, para a estrutura II (ver figura 3.4.11 (b)) [142-143], temos:

- I. Os modos em 293,0, 349,7, 423,8, 491,6 e 592,0 cm^{-1} apresentam deformação angular simétrico fora do plano nas ligações O-Fe-O.
- II. Os modos em 214,4, 562,7 e 728,4 cm^{-1} observa-se deformação angular assimétrico fora do plano nas ligações O-Fe-O.

No qual o modo vibracional mais característico da estrutura I (562,3 cm^{-1}) e da estrutura II (562,7 cm^{-1}) apresenta uma intensidade de 72,8 $\text{\AA}^4/\text{u.m.a}$ e 16,9 $\text{\AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente.

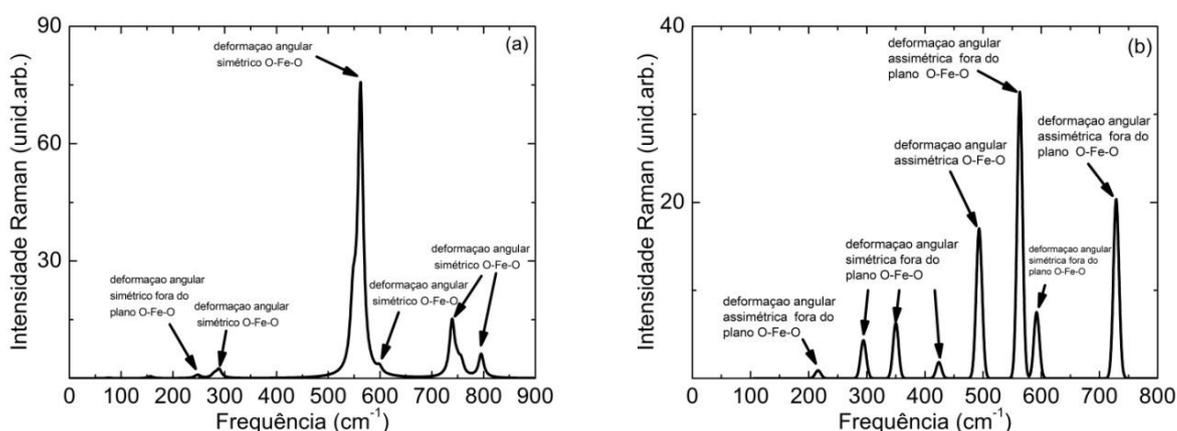


Figura 3.4.11: Espectros Raman: (a) estrutura I e (b) estrutura II, calculados com B3LYP/6-31G(d,p).

Outro resultado importante obtido pelos cálculos são os valores dos momentos de dipolo apresentado na tabela 3.4.3 para os sistemas mostrados na figura 3.4.10. Para a estrutura I, o valor encontrado corresponde a (0,0384 D) e para a estrutura II o valor é (2,2638 D), para o estado singlete. A estrutura II é, contudo, mais polar que a estrutura I.

Os orbitais de fronteira HOMO e LUMO são representados pela figura 3.4.12 [143]. Estes orbitais mostram os tipos de ligação ocorridos entre os átomos das estruturas I e II, respectivamente. Na estrutura I, fig. 3.4.12(a), as densidades de carga estão mais concentradas nos átomos de ferro. Na figura 3.4.12(d) a uma maior concentração de cargas no átomo do ferro que esta localizada no centro. Na estrutura II, figura 3.4.12(c), as densidades de carga estão mais localizadas nos átomos do ferro, enquanto na figura 3.4.12(b) as densidades de carga estão bem distribuídas na superfície [143].

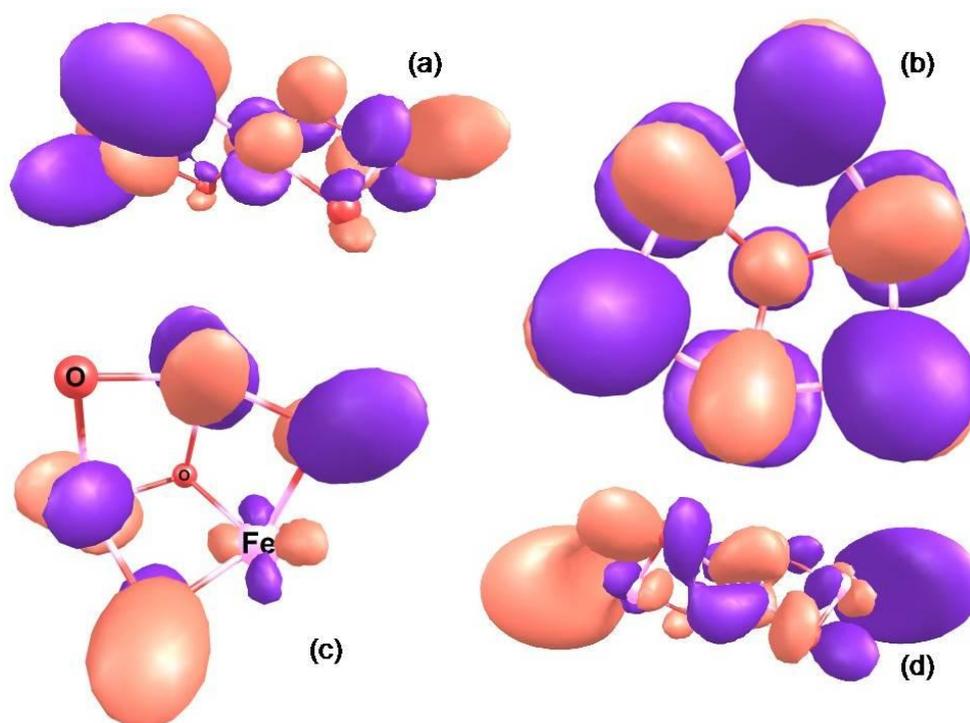


Figura 3.4.12: Orbitais moleculares: para a estrutura I, (a) HOMO e (d) LUMO, para a estrutura II, (c) HOMO e (b) LUMO, utilizando o método B3LYP/6-31G(d,p). As isosuperfícies foram plotadas com 0,03 u.a.

As energias dos orbitais de fronteiras dos sistemas são mostradas na tabela 3.4.2. Torna-se bastante claro que a geometria do óxido de ferro molecular

(estrutura I e II) tem uma função importante para controlar as densidades eletrônicas próximas aos E_g de energia HOMO-LUMO. Como pode ser visto na tabela 3.4.2, a estrutura I tem relativamente uma baixa energia HOMO, entretanto, quando mudamos a sua geometria para a estrutura II, percebemos um aumento das energias dos orbitais ocupados [143].

Tabela 3.4.3: Propriedades eletrônicas da estrutura I e estrutura II, calculada com B3LYP/6-31G(d, p).

Sistema	Energia (u.a)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)	μ (D)	2S+1
Estrutura I	-671,0292448	-6,09	-3,57	2,52	0,0384	1
Estrutura I	-671,1351948	-5,79	-3,45	2,34	0,4530	3
Estrutura II	-671,0939251	-6,03	-4,04	1,99	2,2638	1
Estrutura II	-671,1181325	-5,44	-3,20	2,24	2,5316	3

Analisando os gráficos da PDOS (ver figura 3.4.13), percebemos que o oxigênio e o ferro influenciam tanto na região do HOMO quanto na região do LUMO em ambas as estruturas. Também observa-se um pseudogap na banda de valência e na banda de condução das estruturas I e II para o estado singlete. Na figura 3.4.13 (b) vemos claramente que a estrutura II apresenta o menor gap de energia de 1,99 eV (ver tabela 3.4.3) e é o mais estável para o estado singlete. Nas figuras 3.4.13 (c) e (d), reportamos a PDOS das estruturas I e II para o estado tripleto. Vale observar que os valores de gap HOMO-LUMO para os sistemas I e II estão de acordo com o gap experimental de nanopartículas de α -Fe₃O₄ (2,2 eV) [144].

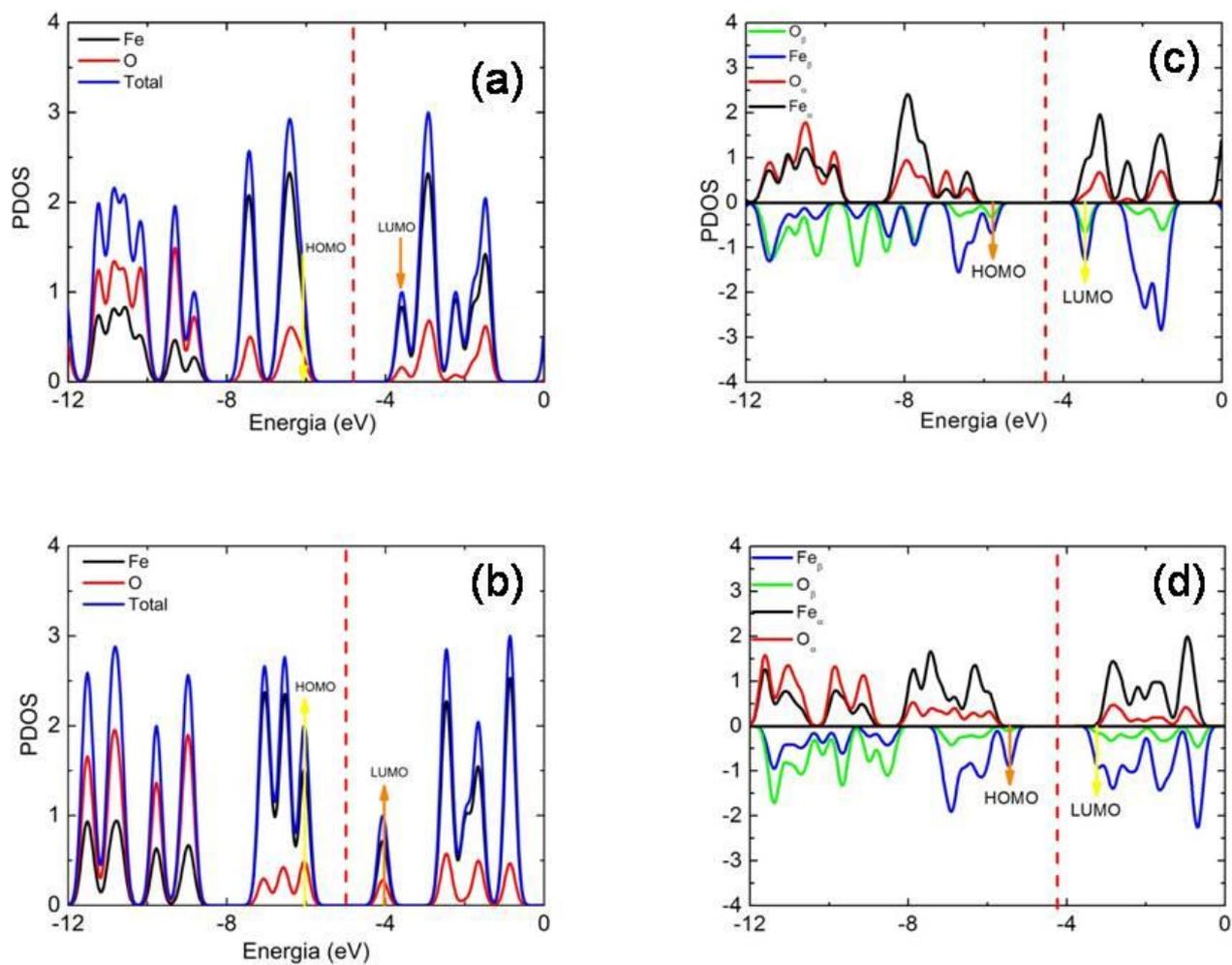


Figura 3.4.13: Densidade de estados parcial (PDOS): para o estado singleto, (a) estrutura I, (b) estrutura II e para o estado tripleto (c) estrutura I, (d) estrutura II.

3.4.2 Fe_3O_4 E $\text{LiFe}_3\text{O}_4^+$ DEPOSITADO EM ÓXIDO DE GRAFENO

Os óxidos de grafeno são considerados de grande importância para geração de dispositivos eletrônicos, em particular, o GO interagindo com outros elementos sugere um grande número de aplicações [1-13]. A inserção de um novo material no GO pode atuar de maneira sinérgica, formando um nanocomposito com propriedades múltiplas [145]. Em geral, o GO é usado como um suporte de um óxido metálico, isto é, Fe_3O_4 , formando um sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$, além do mais o $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ são considerados anodos de alto desempenho para baterias de íons de lítio [141, 145-163].

Trabalhos teóricos [164-169] e experimentais [170-179] relatam a interação de metais de transição em óxidos de grafeno. E, com base nesses estudos, passamos a trabalhar a interação do Fe_3O_4 e do íon de lítio (Li^+) com o óxido de grafeno de forma puramente teórica, para complementarmos o entendimento de potenciais materiais nanoestruturados para o armazenamento de energia.

Com a finalidade de analisar essas interações com o óxido de grafeno utilizamos o seguinte esquema:

- I. $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{I})/\text{GO}$ chamaremos de complexo I (figura 3.4.14 (a));
- II. $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{II})/\text{GO}$ chamaremos de complexo II (figura 3.4.14 (b));
- III. $\text{LiFe}_3\text{O}_4^+(\text{I})/\text{GO}$ chamaremos de complexo I contendo o Li^+ (figura 3.4.14 (c));
- IV. $\text{LiFe}_3\text{O}_4^+(\text{II})/\text{GO}$ chamaremos de complexo II contendo o Li^+ (figura 3.4.14 (d)).

Nesta seção, será discutida a estabilidade, energética e estrutura eletrônica de GOs adsorvidos com a estrutura I e estrutura II, bem como a viabilidade do complexo I, complexo II, complexo I contendo o Li^+ e complexo II contendo o Li^+ como eletrodo para baterias de íon de lítio.

Estes sistemas foram avaliados com o auxílio do pacote computacional Gaussian 03, utilizando-se o conjunto de base 6-31G(d,p) e o funcional de

correlação e troca B3LYP. Foram calculados os orbitais de fronteira a fim de se avaliar os tipos de ligações químicas ocorridas entre as estruturas I, II e Li^+ com o GO. Além disto, foram realizados cálculos de frequência para o complexo I, complexo II e o complexo I contendo o Li^+ para se conhecer a viabilidade de cada uma destas estruturas em sistemas reais.

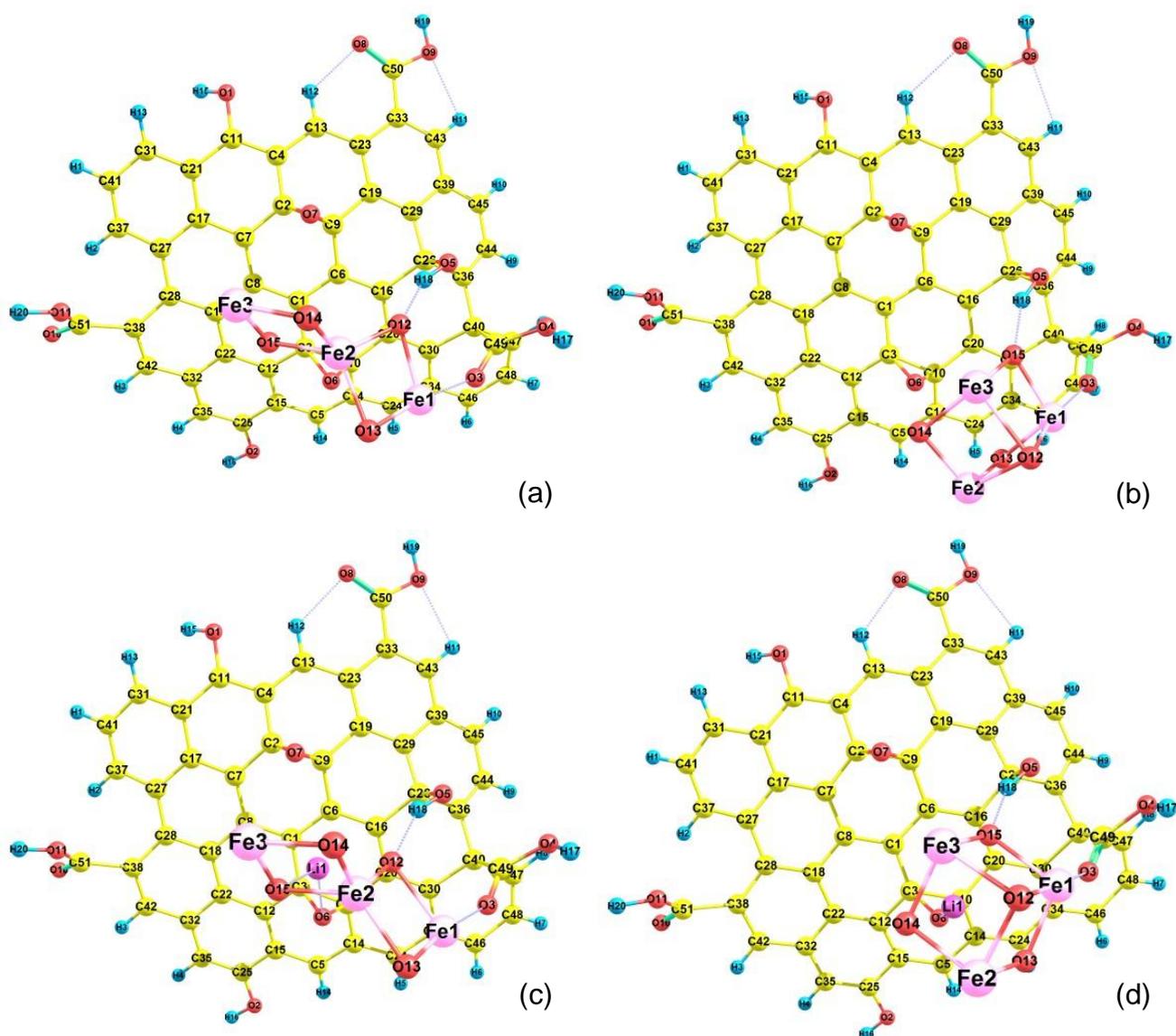


Figura 3.4.14: Sistemas otimizados: (a) complexo I, (b) complexo II, (c) complexo I contendo o íon de lítio e (d) complexo II contendo o íon de lítio, obtidas no nível de cálculo B3LYP/6-31G (d, p). Em azul representamos os átomos de hidrogênio, em amarelo os átomos de carbonos, em vermelho os átomos de oxigênios, em rosa os átomos de ferro e em roxo os átomos de lítio.

Para o complexo I, pode-se observar que:

- I. A distância entre o carbono (C26) e o carbono (C29) é de 1,524 Å, a distância entre o carbono (C26) e o carbono (C36) é 1,517 Å, a distância entre o carbono (C26) e o carbono (C16) é 1,526 Å, a distância entre o carbono (C40) e o carbono (C36) é 1,524 Å, a distância entre o carbono (C40) e o carbono (C30) é de 1,529 Å e a distância entre o carbono (C40) e o carbono (47) é 1,515 Å. Isto leva a uma diminuição e um aumento das distâncias entre os carbonos vizinhos o que corresponde a milésimos de Å.

Para o complexo II, temos:

- II. A distância entre o carbono (C26) e o carbono (C29) é de 1,528 Å, a distância entre o carbono (C26) e o carbono (C36) é 1,521 Å, a distância entre o carbono (C26) e o carbono (C16) é 1,523 Å, a distância entre o carbono (C40) e o carbono (C36) é 1,524 Å, a distância entre o carbono (C40) e o carbono (47) é 1,518 Å e a distância entre o carbono (C40) e o carbono (C30) é de 1,527 Å. Isto leva a um aumento e uma diminuição das distâncias entre os carbonos vizinhos o que corresponde a milésimos de Å.

Para o complexo I contendo o Li^+ , temos:

- III. A distância entre o carbono (C26) e o carbono (C29) é de 1,521 Å, a distância entre o carbono (C26) e o carbono (C16) é 1,524 Å, a distância entre o carbono (C40) e o carbono (C49) é 1,565 Å, a distância entre o carbono (C26) e o carbono (C36) é 1,516 Å, a distância entre o carbono (C40) e o carbono (C36) é 1,523 Å, a distância entre o carbono (C40) e o carbono (C30) é de 1,529 Å e a distância entre o carbono (C40) e o carbono (47) é 1,517 Å. Isto leva a uma diminuição e um aumento das distâncias entre os carbonos vizinhos o que corresponde a 0,005 Å, 0,002 Å, 0,012 Å e um aumento das distâncias entre os carbonos vizinhos o que corresponde a milésimos de Å.

Para o complexo II contendo o Li^+ , temos:

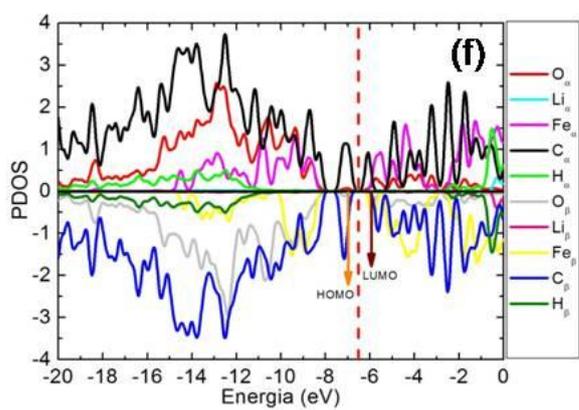
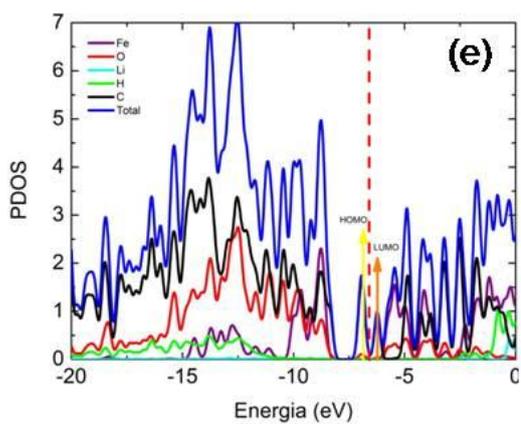
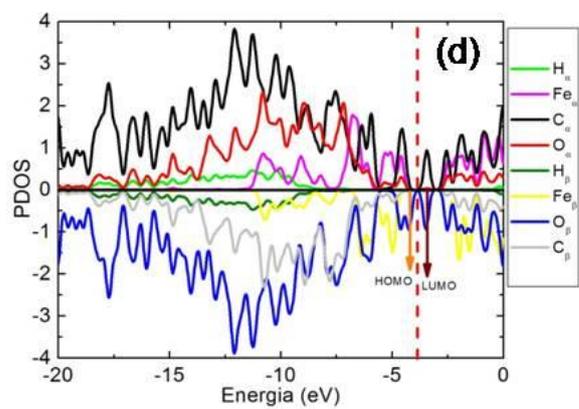
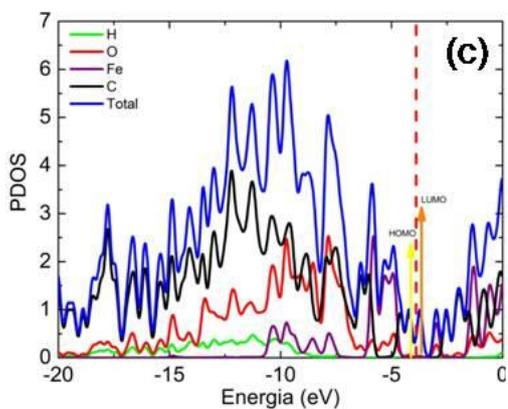
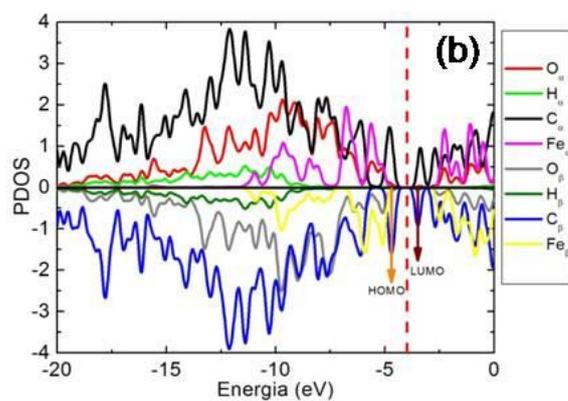
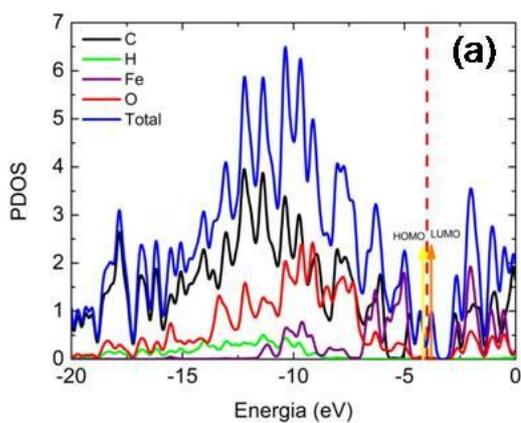
IV. A distância entre o carbono (C26) e o carbono (C16) é de 1,525 Å, a distância entre o carbono (C26) e o carbono (C36) é 1,517 Å, a distância entre o carbono (C40) e o carbono (C36) é 1,526 Å, a distância entre o carbono (C40) e o carbono (C47) é 1,514 Å, a distância entre o carbono (C26) e o carbono (C29) é 1,522 Å, a distância entre o carbono (C40) e o carbono (C49) é de 1,570 Å e a distância entre o carbono (C40) e o carbono (30) é 1,528 Å. Isto leva a um aumento e uma diminuição das distâncias entre os carbonos vizinhos o que corresponde a milésimos de Å.

Na figura 3.4.15 (a), observa-se um pseudogap na banda de condução tanto do complexo I quanto no complexo II (ver figura 3.4.15 (b)), também observamos que a presença das estruturas I e II ancorado no GO potencializa a condução do sistema, além do mais a inclusão do óxido molecular leva os estados eletrônicos na região entre 5,93 eV e -4,57 eV a suprimir drasticamente o pseudogap observado no GO puro (ver figura 3.4.9). Também se observa que na banda de valência há uma influência “pequena” do óxido metálico na estrutura eletrônica.

Por outro lado, a presença de um íon de lítio no complexo I, torna a abrir um pseudogap na banda de valência e gera vários na região de condução como pode ser visto no gráfico da PDOS (ver figura 3.4.15 (e)), e a presença de um íon de Li^+ no complexo II, torna a abrir um pseudogap na banda de condução e gera vários na região de valência como pode ser visto no gráfico da PDOS (ver figura 3.4.15 (g)). Neste sentido, o Li^+ é benéfico para uma condução efetiva dos complexos I e II. [180].

Também reportamos em (b), (d), (f) e (h), a PDOS dos complexos I e II e do complexo I contendo o Li^+ e complexo II contendo o Li^+ para o estado tripleto.

Para o estado tripleto do complexo II contendo o Li^+ (ver figura 3.4.15 (h)) observa-se um gap negativo, isso é decorrente da redistribuição eletrônica forçada nos α -MOs e β -Mos.



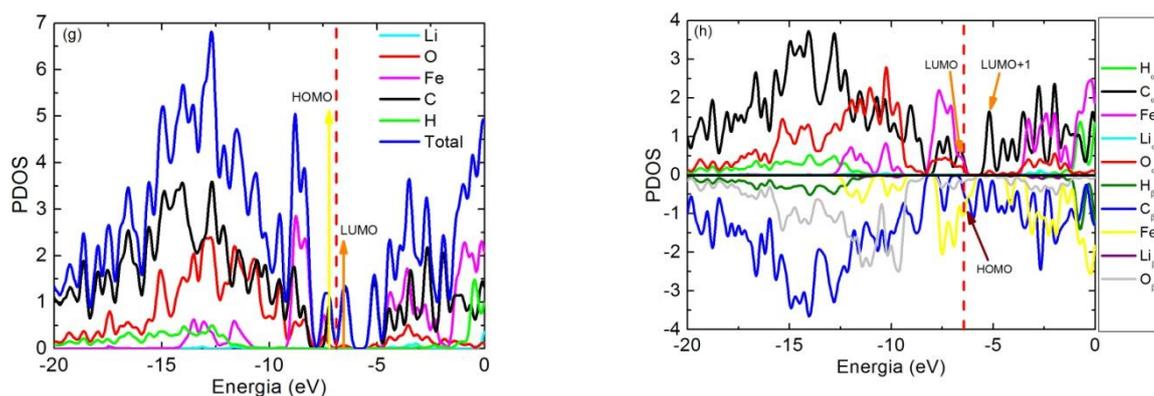


Figura 3.4.15: Densidade de estados parcial (PDOS): para o estado singlete, (a) complexo I, (c) complexo II, (e) complexo I contendo o Li^+ , (g) complexo II contendo o Li^+ e para o estado tripleto (b) complexo I, (d) complexo II, (f) complexo I contendo o Li^+ e (h) complexo II contendo o Li^+ .

A partir da tabela 3.4.4 podemos observar um baixo momento de dipolo para o complexo II, tanto para o estado singlete quanto o tripleto, e um aumento do momento de dipolo do complexo I, tanto para o estado singlete quanto o tripleto, em comparação com o óxido de grafeno, quando incorporamos o lítio no complexo I o momento de dipolo volta a decrescer, tanto para o estado singlete quanto o tripleto e para o complexo II contendo o Li^+ , temos um aumento do momento de dipolo para o estado singlete.

Também Observamos que o E_g mais próximo do óxido de grafeno (E_g 0,45 eV) é visto no complexo II (E_g 0,48 eV) com uma diferença de 0,03 eV (para o estado singlete), além do mais os sistemas que apresentaram E_g mais próximos do GO foram o de estado singlete. O GO tem relativamente uma alta energia HOMO, entretanto, à medida que adicionamos a estrutura I, estrutura II e o íon de lítio, observamos uma diminuição das energias dos orbitais ocupados. Também percebemos que tanto a interação do óxido de ferro molecular quanto à presença do íon de lítio pode induzir contribuições em seus orbitais de fronteiras e leves alterações estruturais.

Tabela 3.4.4: Propriedades eletrônicas dos sistemas estudados, calculada com B3LYP/ 6-31G(d, p).

Sistema	Energia (u.a)	μ (D)	Homo (eV)	Lumo (eV)	E_g	2S+1
GO	-2782,887059	6,8174	-4,16	-3,71	0,45	1
¹ Complexo I	-3453,9265624	9,3324	-4,28	-3,77	0,51	1
² Complexo II	-3453,9738153	6,4439	-4,19	-3,71	0,48	1
Complexo I	-345,015055	7,9364	4,61	-3,47	1,14	3
Complexo II	-3454,0103536	4,8793	-4,23	-3,46	0,77	3
³ complexo I	-3461,4003299	6,7375	-6,85	-6,21	0,64	1
+ Li⁺						
complexo I + Li⁺	-3461,4802724	4,7245	-6,94	-6,07	0,87	3
⁴ complexo II	-3461,0890982	42,5802	-7,19	-6,58	0,61	1
+ Li⁺						
complexo II + Li⁺	-3461,4494773	3,8697	-6,45	-6,51	-0,06	3

Energia de complexação: ¹ $\Delta E = -0,47$ eV, ² $\Delta E = +0,13$ eV, ³ $\Delta E = -5,47$ eV, ⁴ $\Delta E = -4,95$ eV.

As figuras 3.4.16, 3.4.17, 3.4.18 e 3.4.19 mostram os orbitais moleculares para o complexo I, complexo II, complexo I contendo o íon de lítio e o complexo II contendo o íon de lítio, respectivamente.

Para o complexo I e o complexo II (ver figura 3.4.16 e 3.4.17), respectivamente, ocorre o deslocamento dos lóbulos dos orbitais moleculares do grupo carboxila em direção a estrutura I e a estrutura II. Este deslocamento gera um pequeno deslocamento nas nuvens eletrônicas que recobrem o átomo da ligação do ferro. No orbital LUMO, não se observa a presença de densidades de carga na estrutura I e II.

As figuras 3.4.16 e 3.4.17 mostram também os orbitais HOMO-1 e LUMO+1 do complexo I e do complexo II, respectivamente. Observamos que no HOMO-1 do complexo I não há densidades de carga na estrutura I, para o HOMO-1 do complexo II, a concentração de cargas no átomo de ferro que acontece a ligação com a carboxila. Para o LUMO+1 do complexo I, as densidades eletrônicas estão mais

concentrados na parte superior do complexo em volta da carboxila e uma pequena densidade de carga nos átomos de ferro da estrutura I, para o complexo II, todas as densidades de carga estão concentradas na estrutura II.

A figura 3.4.18 mostra os orbitais HOMO e LUMO para o complexo I contendo o Li^+ e percebermos que as densidades de carga estão homogeneamente distribuídas na superfície. Também observa-se que não há presença de orbitais moleculares em volta do lítio.

Na figura 3.4.18 também mostramos as densidades de carga HOMO-1 e LUMO+1. Em ambos as densidades estão concentrados nas bordas. É interessante notar que todas as densidades de carga do LUMO+1 estão concentradas na estrutura I, assim como acontece para o complexo II.

Na figura 3.4.19 observamos que os orbitais HOMO as densidades estão mais localizados nas bordas do sistema mais distantes da interação com a estrutura II, nos orbitais LUMO as densidades estão mais localizadas na superfície em volta da estrutura II. É interessante notar que todas as densidades de cargas do HOMO-1 estão concentradas na estrutura II.

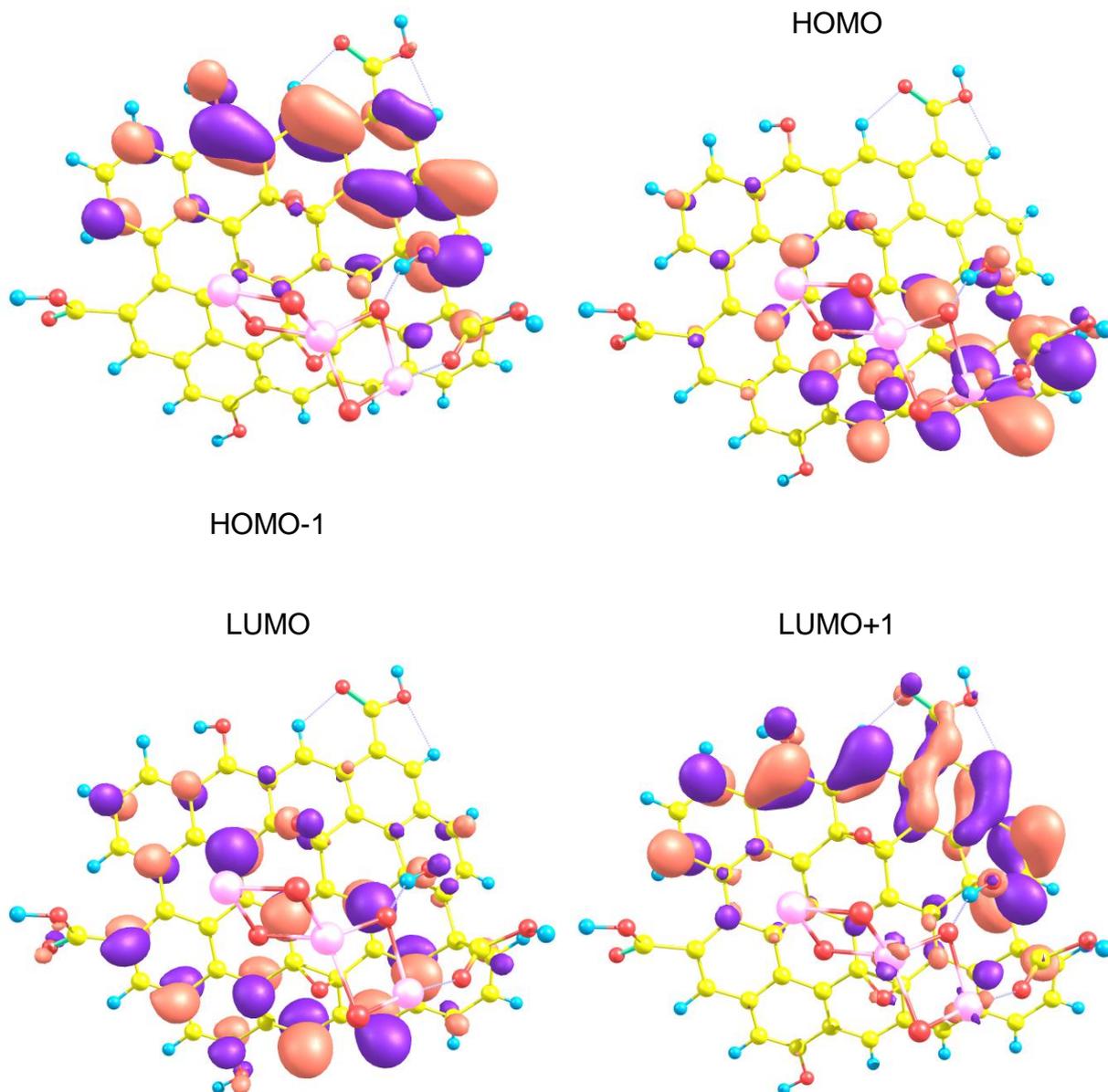


Figura 3.4.16: Orbitais moleculares produzidos no complexo 1, utilizando o método B3LYP/6-31G(d, p). Em azul representamos os átomos de hidrogênio, em amarelo os átomos de carbonos em vermelho os átomos de oxigênios e em rosa os átomos de ferro.

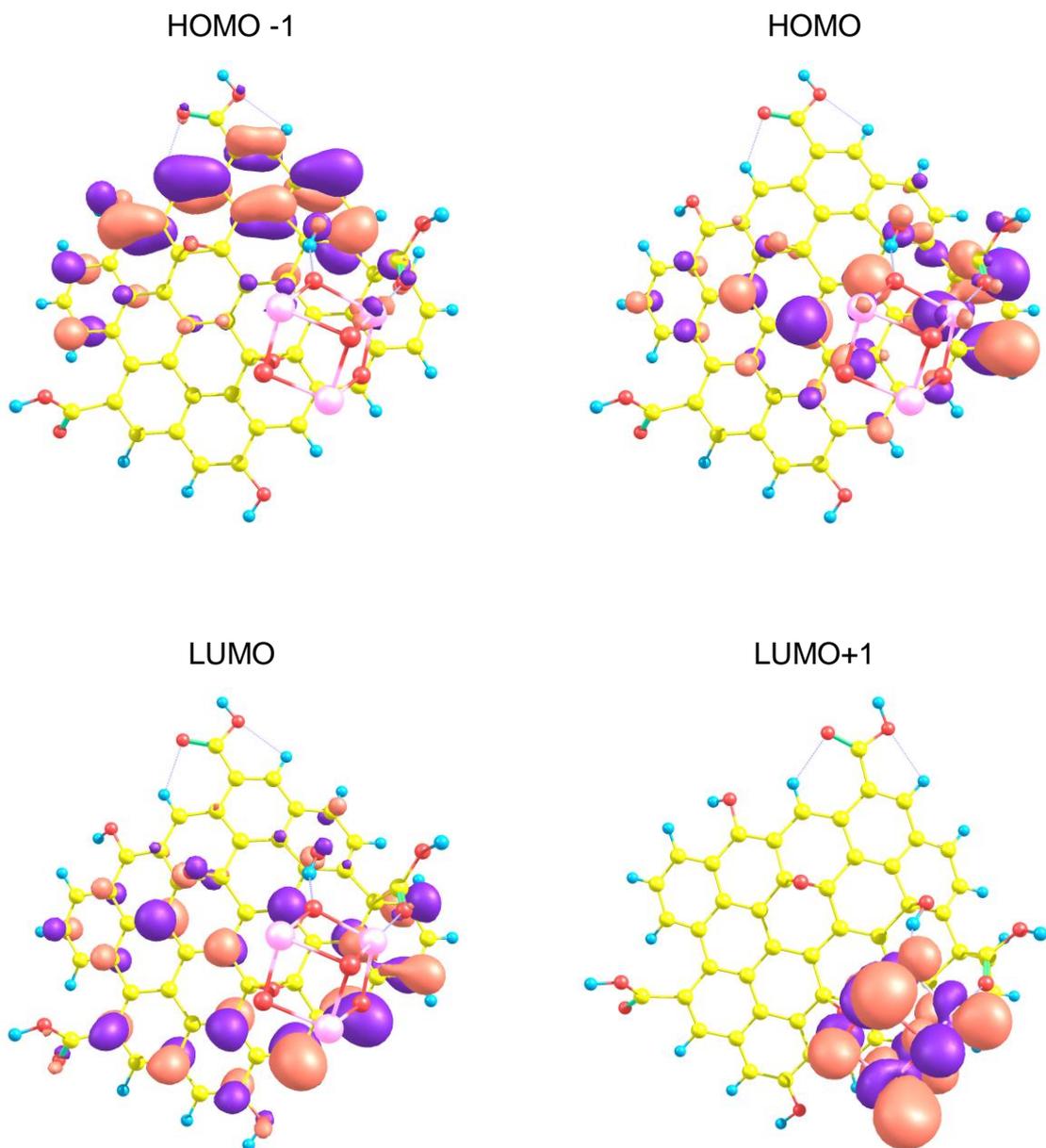


Figura 3.4.17: Orbitais moleculares produzidos no complexo II, utilizando o método B3LYP/6-31G(d,p). Em azul representamos os átomos de hidrogênio, em amarelo os átomos de carbonos, em vermelho os átomos de oxigênios e em rosa os átomos de ferro.

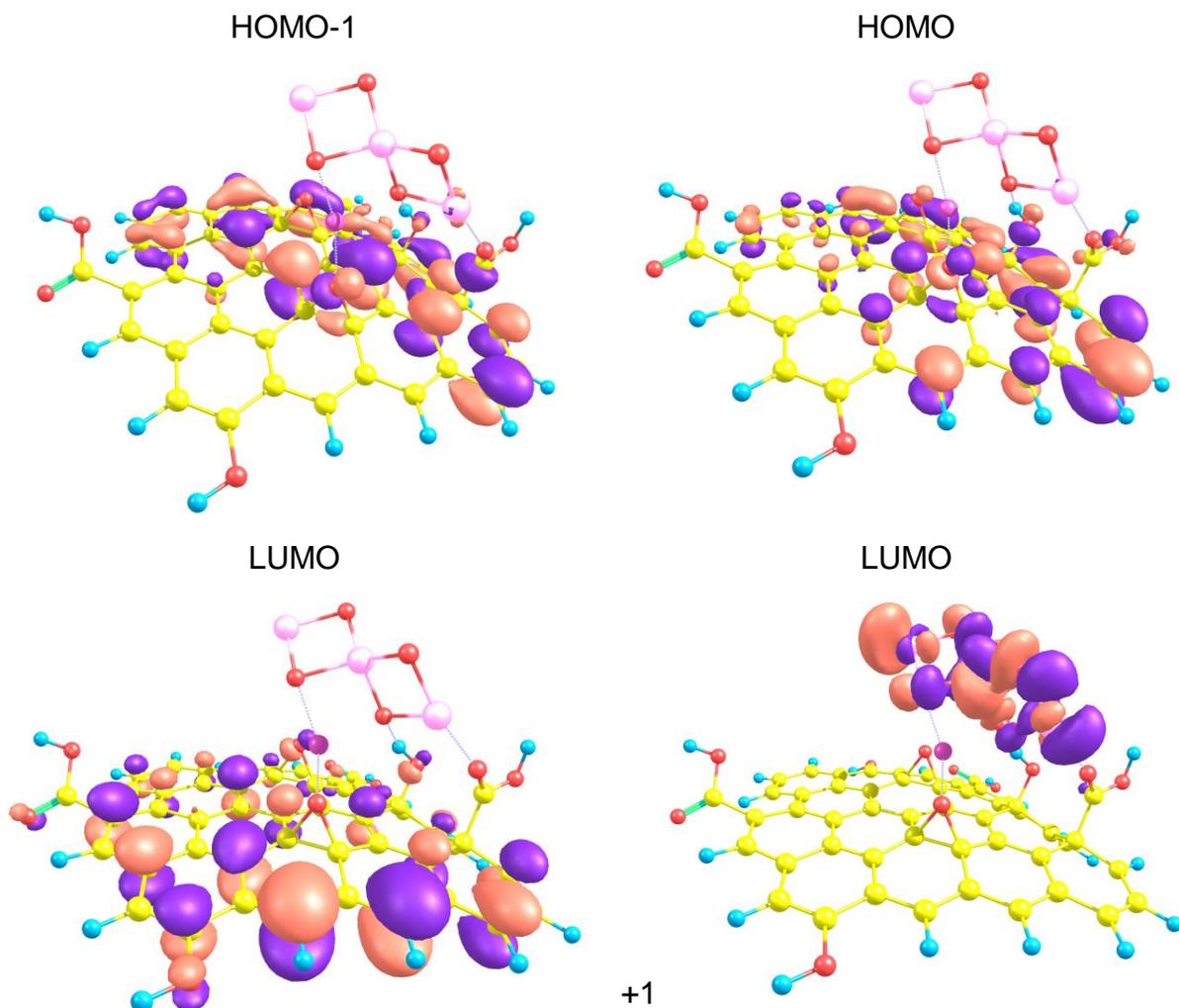


Figura 3.4.18: Orbitais moleculares produzidos no complexo I contendo o íon de lítio utilizando o método B3LYP/6-31G(d,p). Em azul representamos os átomos de hidrogênio, em amarelo os átomos de carbonos, em vermelho os átomos de oxigênios, rosa os átomos de ferro e em roxo o átomo de lítio.

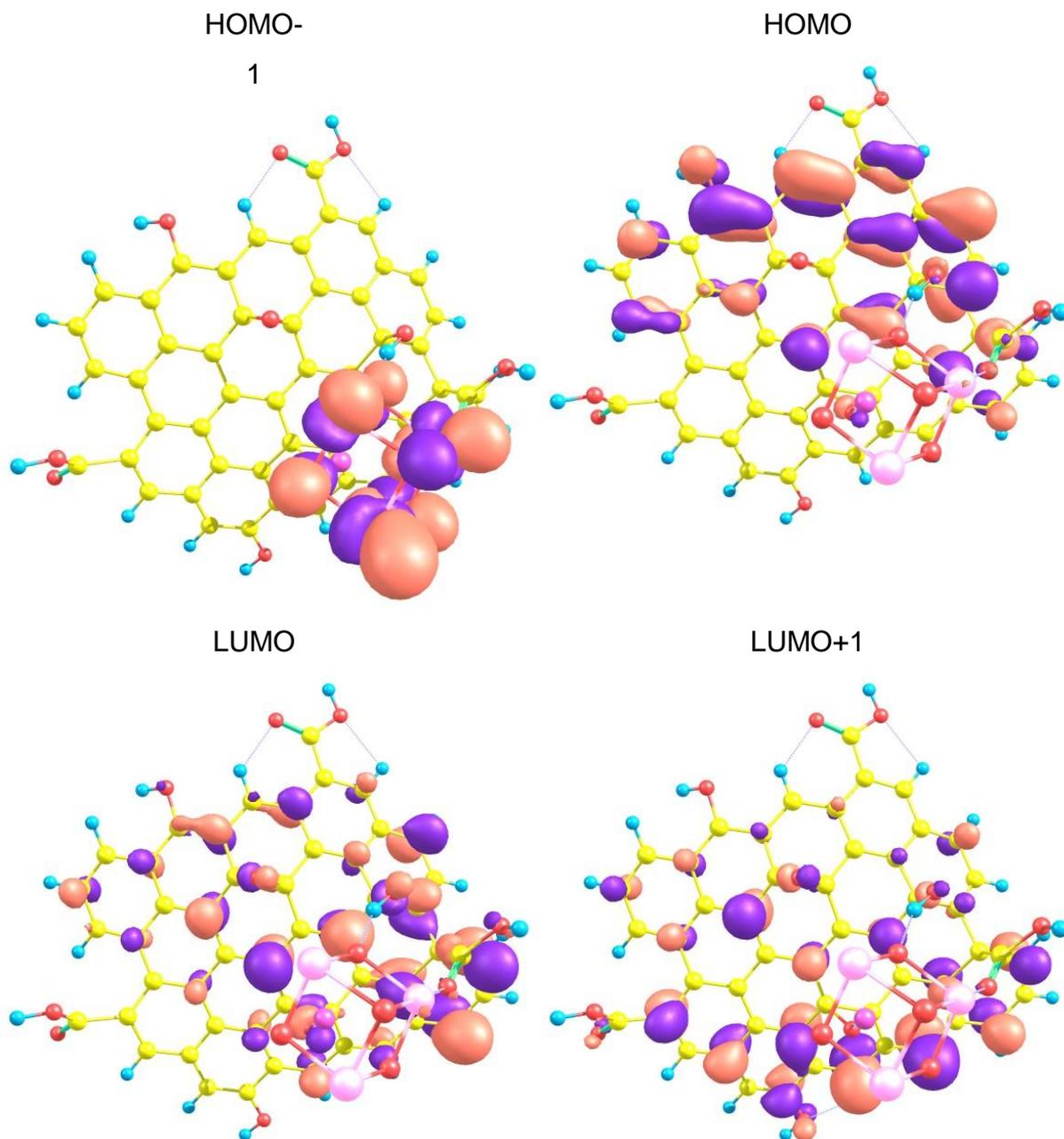


Figura 3.4.19: Orbitais moleculares produzidos no complexo II contendo o íon de lítio utilizando o método B3LYP/6-31G(d,p). Em azul representamos os átomos de hidrogênio, em amarelo os átomos de carbonos, em vermelho os átomos de oxigênios, rosa os átomos de ferro e em roxo o átomo de lítio.

Na figura 3.4.20 apresentamos os espectros Raman calculado para o complexo I, complexo II e o complexo I contendo o íon de lítio.

Na figura 3.4.20 (a), observa-se claramente intensidades em $366,6\text{ cm}^{-1}$, $491,3\text{ cm}^{-1}$, $588,4\text{ cm}^{-1}$, $882,8\text{ cm}^{-1}$, $929,0\text{ cm}^{-1}$, $1204,5\text{ cm}^{-1}$, $1374,9\text{ cm}^{-1}$, $1431,5\text{ cm}^{-1}$, $1523,7\text{ cm}^{-1}$, $1814,1\text{ cm}^{-1}$, $3056,3\text{ cm}^{-1}$ (novo modo vibracional), $3206,5\text{ cm}^{-1}$, $3773,1\text{ cm}^{-1}$ e $3821,4\text{ cm}^{-1}$ (novo modo vibracional).

Em (a), vemos que o modo vibracional mais característico do complexo I (figura 3.4.20 (a)) ocorre em $1204,5\text{ cm}^{-1}$, no qual, observamos estiramento simétrico na ligação H17-O4 com uma intensidade de $11381,8\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. Para o modo vibracional em $1374,9\text{ cm}^{-1}$ temos estiramento simétrico nas ligações C5-H14, C24-H5, C46-H8 e O9-H17 com uma intensidade de $8748,9\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. No modo em $1431,5\text{ cm}^{-1}$ observa-se estiramento simétrico nas ligações C5-H14, C48-H7 e C47-H8 com intensidade de $4257,3\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$, no modo em $1814,1\text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento simétrico nas ligações C51-O10 e O11-H20 com intensidade de $757,2\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$, no modo $1523,7\text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento assimétrico nas ligações C-C com intensidade de $7960,3\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. No modo em $3056,3\text{ cm}^{-1}$ observa-se estiramento simétrico na ligação O12-H18 com intensidade de $1603,6\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. No modo em 3206 cm^{-1} apresenta estiramento simétrico nas ligações C46-H6, C48-H7, C45-H10 e C44-H9 com intensidade de $310,8\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. Nos modos 3773 cm^{-1} e $3821,4\text{ cm}^{-1}$ apresentam estiramento simétrico nas ligações O9-H19 e O2-H16 com intensidade de $720,7\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ e $548,2\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. Os modos em $929,0\text{ cm}^{-1}$, $491,3\text{ cm}^{-1}$ e $588,4\text{ cm}^{-1}$ apresentam estiramento simétrico nas ligações C-C com intensidade de $330,7\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$, $667,7\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ e $275,1\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente, o modo em $882,8\text{ cm}^{-1}$ apresenta deformação angular fora do plano nas ligações C5-H14, C24-H5 e C46-H6 com intensidade $854,7\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ e o modo em $366,6\text{ cm}^{-1}$ apresenta deformação angular fora do plano nas ligações C-C com intensidade $362,0\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$.

Quando comparamos o espectro Raman do complexo I com o espectro do GO (ver figura 3.4.20 (a)), percebemos que, o modo vibracional mais característico do complexo I, além de sofrer um deslocamento para baixas frequências ($\sim 12,1\text{ cm}^{-1}$) também ocorre uma diminuição da intensidade de $19252,8\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ para $11381,8\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $1374,9\text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para baixas frequências ($\sim 9,9\text{ cm}^{-1}$) ocorrendo um aumento da intensidade de $1365,0\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ para $1374,9\text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $1431,5\text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para

altas frequências ($\sim 9,3 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $13434,4 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $4257,3 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo em $1523,7 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para baixas frequências ($\sim 1,8 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $15376,8 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $7969,3 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional $1814,1 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamentos para baixas frequências ($\sim 19,5 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo um aumento da intensidade de $554,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $757,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $3206,1 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamentos para baixas frequências ($\sim 19,7 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo um aumento da intensidade de $188,3 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $310,8 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e o modo vibracional em $3773,1 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamentos para altas frequências ($\sim 45,9 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo um aumento da intensidade de $188,3 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $310,8 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$.

Na figura 3.4.20 (b), observa-se claramente intensidades em $238,0 \text{ cm}^{-1}$, $505,2 \text{ cm}^{-1}$, $724,0 \text{ cm}^{-1}$ (novo modo vibracional), $851,9 \text{ cm}^{-1}$, $995,7 \text{ cm}^{-1}$, $1201,3 \text{ cm}^{-1}$, $1329,8 \text{ cm}^{-1}$, $1441,6 \text{ cm}^{-1}$, $1527,1 \text{ cm}^{-1}$, $1705,4 \text{ cm}^{-1}$, $1626,7 \text{ cm}^{-1}$ (novo modo vibracional), $3210,4 \text{ cm}^{-1}$, $3336,4 \text{ cm}^{-1}$ (novo modo vibracional), $3759,8 \text{ cm}^{-1}$ e $3822,8 \text{ cm}^{-1}$ (novo modo vibracional).

Em (b), vemos que o modo vibracional mais característico do complexo II (figura 3.4.20 (b)) ocorre no novo modo vibracional em $3336,4 \text{ cm}^{-1}$, no qual, observamos estiramento simétrico na ligação H18-O5 com uma intensidade de $21759,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Para o modo vibracional em $1201,3 \text{ cm}^{-1}$ temos estiramento simétrico nas ligações O11-H20, O4-H17 e O2-H16 com intensidade de $13860,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. No modo em $1329,8 \text{ cm}^{-1}$ observa-se estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade de $8944,4 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Nos modos em $851,9 \text{ cm}^{-1}$, $1441,6 \text{ cm}^{-1}$ e $1527,1 \text{ cm}^{-1}$ observa-se estiramento assimétrico nas ligações C-C com intensidade de $1961,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, $12865,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $15269,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. No modo em $1705,4 \text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento simétrico na ligação O4-H17 e no COOH que acontece a interação com o Fe_3O_4 (II) com intensidade de $6813,4 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Nos modos em $505,2 \text{ cm}^{-1}$ e $1626,7 \text{ cm}^{-1}$ observa-se estiramento simétrico nas ligações C-C com intensidade de $1396,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $3280,5 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. No modo em $3210,4 \text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento simétrico nas ligações C46-H6, C44-H9 e C45-H10 com intensidade de $952,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Nos modos em $3759,8 \text{ cm}^{-1}$ e $3822,8 \text{ cm}^{-1}$ apresentam estiramento simétrico nas ligações O4-H17 e O2-H16 com intensidade de $627,8 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $478,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$,

respectivamente. O modo em $238,0 \text{ cm}^{-1}$ apresenta deformação angular simétrico fora do plano nas ligações C-C-C com intensidade de $240,6 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ e o modo $724,0 \text{ cm}^{-1}$ apresenta deformação angular simétrico fora do plano na ligação Fe-O-Fe com intensidade $5289,7 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$.

Quando comparamos o espectro Raman do complexo II com o espectro do GO (ver figura 3.4.20 (b)), percebemos que, o modo vibracional mais característico do complexo II acontece no surgimento do novo modo vibracional $3336,4 \text{ cm}^{-1}$ com intensidade de $21759,2 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional $1201,3 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para baixas frequências ($\sim 8,9 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $19252,8 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ para $13860,2 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $1329,8 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para altas frequências ($\sim 35,2 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $11024,4 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ para $8944,4 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. O modo em $1441,6 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para baixas frequências ($\sim 0,8 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $13434,4 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ para $12865,7 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em 15271 cm^{-1} sofreu deslocamentos para baixas frequências ($\sim 1,6 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $15376,8 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ para $15269,5 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $1705,4 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamentos para baixas frequências ($\sim 128,2 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo um aumento da intensidade de $554,0 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ para $6813,4 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $3210,4 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamentos para altas frequências ($\sim 15,8 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo um aumento da intensidade de $188,3 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ para $952,1 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ e o modo em $3822,8 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamentos para altas frequências ($\sim 59,9 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $494,7 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$ para $627,8 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$.

Na figura 3.4.20 (c), observa-se claramente intensidades em $363,6 \text{ cm}^{-1}$, $685,6 \text{ cm}^{-1}$, $1195,4 \text{ cm}^{-1}$, $1318,9 \text{ cm}^{-1}$, $1445,8 \text{ cm}^{-1}$, $1517,4 \text{ cm}^{-1}$, $1615,1 \text{ cm}^{-1}$ (novo modo vibracional), $1826,1 \text{ cm}^{-1}$, $3214,9 \text{ cm}^{-1}$, $3427,6 \text{ cm}^{-1}$ (novo modo vibracional), $3768,9 \text{ cm}^{-1}$ e $3822,8 \text{ cm}^{-1}$ (novo modo vibracional).

Em (c), vemos que o modo vibracional mais característico do complexo I contendo o íon de lítio (figura 3.4.20 (c)) ocorre no novo modo vibracional $1318,9 \text{ cm}^{-1}$, no qual, observamos estiramento assimétrico nas ligações C-C com intensidade de $9402,0 \text{ Å}^4/\text{u.m.a}$. Os modos vibracionais em $1195,4 \text{ cm}^{-1}$ e $1445,8 \text{ cm}^{-1}$ apresentam estiramento simétrico nas ligações C-H com intensidade de $6937,6$

$\text{\AA}^4/\text{u.m.a}$ e $6295,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. No modo em $1517,4 \text{ cm}^{-1}$ observa-se estiramento assimétrico nas ligações C-C com intensidade de $6953,3 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Nos modos em $685,6 \text{ cm}^{-1}$ e $1615,1 \text{ cm}^{-1}$ observa-se estiramento simétrico nas ligações C-C com intensidade de $70,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $6897,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente. No modo em $1826,1 \text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento simétrico nas ligações C51-O10 e O11-H20 com intensidade de $552,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. No modo em $3214,9 \text{ cm}^{-1}$ observa-se estiramento simétrico nas ligações C46-H6, C48-H7, C47-H8, C44-H9 e C45-H10 com intensidade de $785,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. No modo $3427,6 \text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento simétrico na O5-H18 com intensidade de $2158,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. Nos modos em $3768,9 \text{ cm}^{-1}$ e $3822,8 \text{ cm}^{-1}$ apresentam estiramento simétrico nas ligações O9-H19 e O1-H5 com intensidade de $1001,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e $839,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$, respectivamente e o modo em $363,6 \text{ cm}^{-1}$ apresenta estiramento simétrico no Li^+ com intensidade de $383,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$.

Quando comparamos o espectro Raman do complexo I contendo o íon de lítio com o espectro do GO (ver figura 3.4.20 (c)), percebemos que, o modo vibracional mais característico, além de sofrer um deslocamento para baixas frequências ($\sim 46,1 \text{ cm}^{-1}$) também ocorre uma diminuição da intensidade de $11024,4 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $9402,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $1195,4 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para altas frequências ($\sim 3,0 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $19252,8 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $6937,6 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $1445,8 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para altas frequências ($\sim 5,0 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $13434,4 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $6295,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo em $1517,4 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamento para baixas frequências ($\sim 8,1 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $15376,8 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $6953,3 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $1826,1 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamentos para baixas frequências ($\sim 8,1 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo uma diminuição da intensidade de $554,0 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $552,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$. O modo vibracional em $3214,9 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamentos para baixas frequências ($\sim 11,3 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo um aumento da intensidade de $188,3 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $785,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ e o modo vibracional em $3768,9 \text{ cm}^{-1}$ sofreu deslocamentos para baixas frequências ($\sim 50,8 \text{ cm}^{-1}$) ocorrendo um aumento da intensidade de $494,7 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$ para $1001,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a}$.

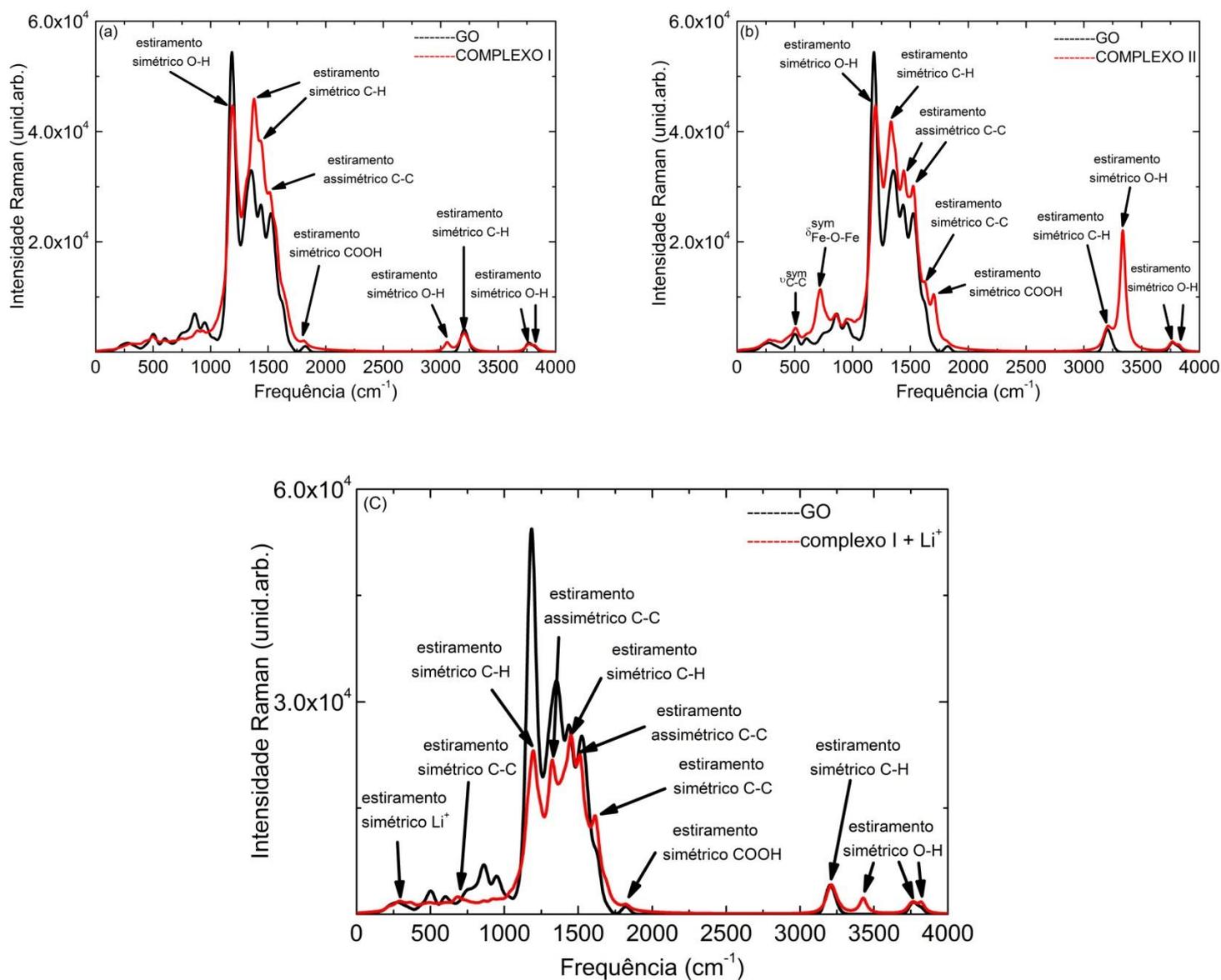


Figura 3.4.20: Espectros Raman: (a) complexo I, (b) complexo II, (c) complexo I contendo o íon de lítio, calculados com B3LYP/6-31G(d,p), comparados com o GO.

Analisando os espectros Raman dos sistemas estudados percebemos que à medida que vamos ancorando as estruturas I, II e o Li^+ a superfície do óxido de grafeno observamos para cada sistema um pico característico principal de maior intensidade é observado entre as frequências $1192,4 \text{ cm}^{-1}$ a $3336,4 \text{ cm}^{-1}$, e que as intensidades mais características dos sistemas são menores que a maior intensidade observada para o GO, com exceção do complexo II.

Reportamos ainda a observação em que todos os picos de maiores intensidades ativos no Raman para todos os sistemas analisados os modos vibracionais não apresentam deformações (estiramento ou dobramento) envolvendo a estrutura I, estrutura II e o Li⁺ e que a menor intensidade pode ser vista no complexo I contendo o íon de lítio (ver tabela 3.4.5).

Uma diferença óbvia entre os espectros Raman é o aumento dos modos à medida que adicionamos a estrutura I, estrutura II e o Li⁺, além da mudança de intensidade, existem também mudanças nas posições de pico.

Analisamos o espalhamento de luz e avaliamos as taxas de despolarização e as intensidades do espectro Raman no qual foram calculadas utilizando o nível de cálculo B3LYP/6-31G(d,p). As análises dessas propriedades inelásticas [96-97] dependem de cada modo vibracional do sistema em questão. Assim, exibimos o grau de despolarização da luz incidente planar e natural (ρ_p e ρ_n , respectivamente) listada na tabela 3.4.5.

Tabela 3.4.5: Intensidade Raman ($\text{Å}^4/\text{u.m.a.}$), frequência (cm^{-1}) e taxas de despolarização reportada para a incidência de luz planar e natural calculada com B3LYP/6-31G(d, p).

Sistema	A	ρ_p	ρ_n	ν_{O-H}^{sym}	ν_{C-C}^{sym}
GO	19252,8	0,2532	0,4041	1192,4	
Complexo I	11381,7	0,1740	0,2969	1204,5	
Complexo II	21759,2	0,2860	0,4448	3336,4	
Complexo I + Li⁺	9402,0	0,1995	0,3327		1318,9

Apresentamos as taxas de despolarização Raman calculadas para os modos de estiramento mais característicos dos sistemas estudados. Como pode ser observado na tabela 3.4.5, a taxa de despolarização mais significativa aparece no complexo II, com uma intensidade Raman de 21759,2 $\text{Å}^4/\text{u.m.a.}$ No entanto, a taxa de despolarização menos significativa ocorre no complexo I com uma intensidade Raman de 11381,7 $\text{Å}^4/\text{u.m.a.}$

CAPÍTULO 4- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta dissertação, investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas de alguns PAHs puros, oxidados e com defeitos de borda tipo *armchair* (AGNR) e ziguezague (ZGNR). Tais sistemas são usados como modelos de nanoflocos de grafeno.

Primeiramente descrevemos as propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas dos sistemas puros. Observamos nesse caso que o efeito do tamanho esta diretamente relacionada com as propriedades estudadas. Por exemplo, o gap do sistema diminui com o aumento do tamanho. Isto é, quando oxidados esses sistemas observamos que suas estruturas sofrem alterações significativas em sua geometria em torno do carbono ao qual o grupo funcional foi ligado. Verificamos também que mesmo nos sistemas modificados quimicamente ocorre uma diminuição na diferença de energia HOMO-LUMO (E_g).

Nas propriedades eletrônicas e de distribuição da densidade de spin em sistemas com defeito tipo *armchair* (AGNR) e ziguezague (ZGNR), consideramos alguns modelos de PAHs com deficiência de hidrogênio (defeitos de borda) a fim de simular efeitos de borda em pequenos pedaços de grafeno (nanografeno). Em relação às propriedades eletrônicas analisamos diferentes multiplicidades de spin para os sistemas estudados.

Nos sistemas com defeitos tipo *armchair* (AGNR) e ziguezague (ZGNR), os sistemas mais estáveis ocorreram para a multiplicidade de spin dubleto, tripleto e quarteto. Em geral, essas estruturas apresentam também baixos momentos dipolares elétricos, indicando que os sistemas relaxam para pequenas separações de carga e observamos que as densidades acumulam-se preferencialmente nas bordas onde foram retirados os hidrogênios.

Por fim, foram avaliadas as interações das estruturas I, II e do Li^+ com o óxido de grafeno. Verificamos que os sistemas mais estáveis ocorreram para a multiplicidade de spin singleto e apresentaram E_g mais próximos do GO. Também percebemos que o íon de lítio é benéfico para uma condução efetiva dos sistemas estudados. A interação do óxido de ferro molecular quanto à presença do íon de lítio

podem induzir contribuições em seus orbitais de fronteiras, leves alterações estruturais e espectroscópicas.

O presente trabalho permite idealizar as seguintes perspectivas, tais como, propor sistemas estendidos com condição periódica de contorno e concentrar uma maior quantidade de íon de lítio no GO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Dikin, D. A. et al. *Nature (London)* 2007, 448, 457–460.
- [2] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 228–240.
- [3] Wei, Z. et al. *Science*, 2010,328, 1373–1376.
- [4] Wu, X. et al. *Phys. Rev. Lett.* 2008,101, 026801.
- [5] Loh, K. P., Bao, Q., Eda, G. & Chhowalla, M. *Nature Chem.* 2010, 2, 1015.
- [6] Kumar, P. V., Bernardi, M. & Grossman, J. C. *ACS Nano* 2013, 7, 1638–1645.
- [7] Chen, Y., Zhang, X., Zhang, D., Yu, P.&Ma, Y. *Carbon*, 2011, 49, 573–580.
- [8]. Gao, W. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6, 496.
- [9] Stoller, M. D., Park, S. J., Zhu, Y. W. & Ruoff, R. S. *Lett.* 2008, 8, 3498–3502.
- [10] Zhu, Y. *Science*, 2011, 332, 1537–1541 (2011).
- [11] Robinson, J. T., Perkins, F. K., Snow, E. S., Wei, Z. Q. & Sheehan, P. E. *Nano Lett.* 2008, 8, 3137.
- [12] Park, S. et al. *ACS Nano*, 2008, 2, 572–578.
- [13] Suk, J. W., Piner, R. D., An, J. H. & Ruoff, R. S. *ACS Nano*, 2010, 4, 6557–6564.
- [14] Wei, Z. *Science*, 2010, 328,1373-1376.
- [15] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 2005.

- [16] H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* 2009, 81,109.
- [17] D. Sharma, S. Adam, E. H. Hwang, and E. Rossi. *Rev. Mod. Phys.* 2011, 83, 407.
- [18] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone. *Science*, 2008, 321, 385.
- [19] A. A. Balandin. *Nature Mater*, 2011, 10, 569.
- [20] Novoselov, k. S. Jiang, d.; Schedin, F. Booth, t. J. Khotkevich, V. V. Morozov, S. V. Geim, A. K. *American proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005, 102, 10451.
- [21] Meyer, j. C. Geim, a. K. Katsnelson, m. I. Novoselov, k.s. Booth, t. J. Roth, S. *Nature*, 2007, 446, 7131, 60.
- [22] Novoselov, k. S. Geim, a. K. Morozov, S. V.; Jiang, D. Zhang, y. Dubonos, S. V. Grigorieva, I. V. Firsov, A. A. *Science*, 2004, 306, 666.
- [23] Freitas, R. R. Q.; Rivelino, R.; de Brito Mota, F.; *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115, 12348-12356; dos Santos, Renato B.; Rivelino, Roberto; Mota, Fernando de B.; *Journal of Physical Chemistry A* , 2012, 116, 39080-9087.
- [24] Novoselov, k. S. Wehling, t. O. Morozov, s. V. Vdovin, e. E. Katsnelson, m. I. Geim, a. K. Lichtenstein, a. I. *Nano letters*, 2008, 8,173.
- [25] Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Y. Chiu, A. Grill, and P. Avouris. *Science*, 2010, 327, 662.
- [26] M. Liu, X. B. Yin, E. Ulin-Avila, B. S. Geng, T. Zentgraf, L. Lu, F. Wang, and X. Zhang. *Nature*, 2011, 474, 64.
- [27] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. Y. Ahn, P. Kim,

J. Y. Choi, B. H. Hong. *Nature*, 2009, 457, 706; Y. W. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychoz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, and R. S. Ruoff. *Science*, 2011, 332, 1537.

[28] M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, and R. B. Kaner. *Science*, 2012, 335, 6074.

[29] S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. *Science*, 2004, 306, 666.

[30] Wu, X. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101, 026801.

[31] Loh, K. P., Bao, Q., Eda, G. & Chhowalla, M. *Nature Chem.* 2010, 2, 1015.

[32] Kumar, P. V., Bernardi, M. & Grossman, J. C. *ACS Nano*, 2013, 7, 1638–1645.

[33] Chen, Y., Zhang, X., Zhang, D., Yu, P. & Ma, Y. *Carbon*, 2011, 49, 573–580.

[34] Suk, J. W., Piner, R. D., An, J. H. & Ruoff, R. S. *ACS Nano*, 2010, 4, 6557–6564.

[35] Hummers, W. S. & Offeman, R. E. *J Am Chem Soc*, 1958, 80, 1339–1339.

[36] Dimiev, A., Kosynkin, D. V., Alemany, L. B., Chaguine, P. & Tour, J. M. *Pristine. J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 2815–2822.

[37] Marcano, D. C. *ACS Nano*, 2010, 4, 4806–4814.

[38] Lef, A., He, H., Forster, M. & Klinowski. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 4477–4482.

[39] Cerveny, S., Barroso-Bujans, F., Alegria, A. & Colmenero. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 2604–2612.

- [40] Buchsteiner, A., Lorf, A. & Pieper. *J Phys Chem B*, 2006, 110, 22328–22338.
- [41] Lorf, A. *J. Phys. Chem. Solids*, 2006, 67, 1106–1110.
- [42] Brodie, B. C. *Royal Soc. London A*, 1859, 149, 249–259.
- [43] Dreyer, D. R., Jia, H. & Bielawski, C. W. *Chem. Int.* 2010, Ed. 49, 6813–6816.
- [44] Robinson, J. T. *Nano Lett.* 2008, 8, 3441.
- [45] Acik, M. & Chabal, Y. *J. Appl Surf Sci*, 2011.
- [46] Bagri, A. *Nature Chem.* 2010, 2, 581–587.
- [47] Eda, G., Fanchini, G. & Chhowalla, M. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3, 270-274.
- [48] Ekiz, O.O., Urel, M., Guner, H., Mizrak, A. K. & Dana, A. *ACS Nano*, 2011, 5, 2475–2482.
- [49] Gomez-Navarro, C. et al. *Nano Lett.*, 2007, 7, 3499–3503.
- [50] Gong, C., Acik, M., Abolfath, R. M., Chabal, Y. & Cho, K. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 9969–9979.
- [51] S. Russo, J. B. Oostinga, D. Wehenkel, H. B. Heersche, S. S. Sobhani, L. M. K. Vandersypen and A. F. Morpurgo. *Phys. Rev. B*, 2008, 77, 085413.
- [52] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novolevov, and A. K. Geim. *Science*, 2008, 320, 356-358.
- [53] S. Schnez, F. Molitor, C. Stampfer, J. Guttinger, I. Shorubalko, T. Ihn, and K. Ensslin. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94, 012107.
- [54] F. Molitor, A. Jacobsen, C. Stampfer, J. Guttinger, T. Ihn, and K. Ensslin. *Phys. Rev. B*, 2009, 79, 7323–7363.

- [55] Xiaolin Li, Xinran Wang, Li Zhang, Sangwon Lee and Hongjie Dai. *Science*, 2009, 319, 336-342.
- [56] Liying Jiao, Li Zhang, Xinran Wang, Georgi Diankov and Hongjie Dai. *Nature*, 2009, 458, 877-880.
- [57] Deserto, F.-X.; Boulanger, F.; Puget, JL *Astron. Astrophys.* 1990, 237, 215 – 236
- [58] X. Feng, W. Pisula and K. Mullen. *Pure and Applied Chemistry* 2009, 81,2203–2224.
- [59] U.S. EPA. Peer Consultation Workshop on Approaches to Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Health Assessment. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington Office, Washington, DC, EPA/635/R-02/005, 2002. URL: <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=54787>.
- [60] L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens and J. R. Barker. *Astrophysical Journal Supplement Series* 1989, 71, 733–775.
- [61] A. G. G. M. Tielens. *Rev. Mod. Phys.* 2013, 85,1021–1081.
- [62] D. M. Hudgins, J. Charles W. Bauschlicher and L. J. Allamandola. *The Astrophysical Journal* 2005, 632, 316.
- [63] Richard P. Feynman, “Lectures on Physics”, “Quantum Mechanics and Path Integrals”.
- [64] Richard P. Feynman. “There’s plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of Physics”.
- [65] Física para o Brasil: pensando o futuro / editors: Aloar Chavese, Ronald Cintra Shellard, São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2005.

- [66] P.W. Atkins and R.S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, 3^a ed. Published in the United States, by Oxford University Press Inc., New York, 1997.
- [67] A. Szabo e N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Dover Publications, Mineola, New York (1982).
- [68] M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der Physik, 1927, 389,457.
- [69] J. D. M. Viana, A. Fazzio e S. Canuto, Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos, Livraria da Física (2004).
- [70] Slater J. C. Phys. Ver. American Physical Society, 1929, v.34,1293-1322.
- [71] S.Canuto, Física Atômica e Molecular, notas de aula, IF USP [1999].
- [72] Frisch, M. J.et. al. Gaussian 03, Revision C.2; Wallingford: Gaussian, Inc.:Pittsburgh PA, 2003. Programa de computador
- [73] Chr. Møller, MS Plesset, Phys. Rev. 1934, 46, 618.
- [74] Fock, V. A.; Z. Physik 1930, 61, 126.
- [75] Fock, V. A.; Z. Physik 1930, 62, 795.
- [76] Fock, V. A.; Petrashen, M.; Physik. Z. Sowjetunion 1934, 6, 368.
- [77] H. Berggad Schlegel, J.Chem.Phys. 1986, 84, 4530.
- [78] U.Fano, Phys. Rev. 1961, 124, 1866.
- [79] George D. Purvis, Rodney J. Bartlett, J.Chem. Phys. 1982, 1910.
- [80] Morgan, N. H e Coutinho, K. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- [81] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Chem. Rev. 2003, 103, 1793-1873.

- [82] E. Chigo anota , j. F. Rivas silva, revista colombiana de física, 2005, 37, 2.
- [83] P. Hohenberg e W. Khon, Phys. Rev.1964, 136, 864.
- [84] W. Kohn and L. J. Sham, Physical Review,1965, 140, 1133.
- [85] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc.1927, 23, 542.
- [87] E. Fermi, Atti Accad.Nazl.Lincei,1927, 6, 602.
- [88] LEWARS, E. G. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. 2^a.ed. New York: Springer, 2011.
- [89] W. Kohn,A. D. Becke, R. G. Parr, J. Phys. Chem. 1996, 100, 12974-12980.
- [90] A.D. Becke, J.Chem.Phys. 1993, 98:5648.
- [91] C.Lee,W.Yang, R.G. Parr, Phys.Rev.B, 1988, 37:785.
- [92] ARRUDA, P. M. Algumas considerações sobre conjuntos de bases para cálculo de propriedades elétricas. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, p. 107. 2009.
- [93] DAVIDSON, E.; FELLER, D. Chem. Rev., 86, 1986.681-696.
- [94] CRAMER, C. J. Essentials of Computational Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons, 2002.
- [95] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, J. Chem. Phys.1972, 56, 2257.
- [96] C. V. Raman and K. S. Krishnan. Nature, 1928, 121: 501-502. ;P. Colombar. Spectrosc. Eur. 2004, 16, 8-16.
- [97] Oliveira, G. M. de. Simetria de moléculas e cristais. São Paulo: Artmed editora S.A, 2009.
- [98] Sala, Oswaldo. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. 2^a ed. Unesp. 2008.

- [99] Wilson, E. Bright; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations: The theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. Dover Publications. 1980.
- [100] Nakamoto, Kazuo. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds; Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 6a ed. John Wiley & Sons, Inc. 2009.
- [101] Herzberg, Gerhard. *Molecular Spectra and Molecular Structure; Vol.2: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. van Nostrand Company, Inc. 1956.
- [102] H. Suzuki, *Prog. Theor. Phys.* 1979, 62, 936.
- [103] H. A. Szymanski, *Raman Spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1967).
- [104] Petar D. Todorov, Leonardus W. Jenneskens, and Joop H. van Lenthe, *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 2010, 132, 034504.
- [105] Charles W. Bauschlicher, Jr., Els Peeters, and Louis J. Allamandola, *The Astrophysical Journal*, 2008, 678, 316-327.
- [106] Alessandra Ricca, Charles W. Bauschlicher, Jr., Christiaan Boersma, *The Astrophysical Journal*, 2012, 754, 22.
- [107] A. L. Mattioda, A. Ricca, J. Tucker, C. W. Bauschlicher Jr., and L. J. Allamandola, *The Astronomical Journal*, 2009, 137, 4054–4060.
- [108] C. Boersma, C. W. Bauschlicher, Jr., A. Ricca, A. L. Mattioda, E. Peeters, A. G. G. M. Tielens, and L. J. Allamandola, *The Astrophysical Journal*, 2011, 729, 14.
- [109] C.W. Bauschlicher Jr. a, E.L.O. Bakes, *Chemical Physics*, 2000, 262, 285-291.
- [110] Ulrich Fleischer and Peter Pulay, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1998, VOL. 29, 473-481.

- [111] Leandro de Abreu and Alejandro López-Castillo, *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 137, 044309.
- [112] ANTONCZAK, S.J. *Mol. Struct. TheoChem.* 2008, v. 856, p. 38 – 45.
- [113] QUEIROZ, A.N.; GOMES, B.A.Q.; MORAES, W.M.Jr.; BORGES, R.S. *Eur. J. Med. Chem.* 2009, 44, p.1644-1649.
- [114] Bernd M. Schmidt and Dieter Lentz, *Chem. Lett.* 2014, 43, 171–177
- [115] Sheka, E.F, *Internacional Jornal de Quantum Chemistry*, 2014, 114, 1079-1095.
- [116] Hiroya Nakata, Dmitri G. Fedorov, Satoshi Yokojima, Kazuo Kitaura, and Shinichiro Nakamura *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2014, 10, 3689-3698.
- [117] Cançado, Luiz G. *Physical Review X*, 2014, 4, 031054.
- [118] A. López Castillo, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2012, 112, 3152–3157.
- [119] E. Chigo Anota, *Superficies y Vacío*, 2009, 22, 19-23.
- [120] E. Chigo Anota, M. Salazar Villa, *Superficies y Vacío*, 2009, 22, 23-28.
- [121] M.Y. Han; B. Ozyilmaz; Y. Zhang and P. Kim. *Phys. Rev. Lett.* 2007, 98:206805.
- [122] X. Li; X. Wang; L. Zhang; S. Lee and H. Dai. *Science*, 2008, 319:1229.
- [123] Y. Son; M. L. Cohen and S. G. Louie. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97,216803.
- [124] A. H. Castro Neto; F. Guinea; N. M. R. Peres; K. S. Novoselov and A. K. Geim. *Rev. Mod. Phys.*, 2009, 81,109.
- [125] T.Luo Q.W.Shi H. Zheng, Z.F.Wang and J.Chen. *Phys. Rev. B*, 2007, 75,165414.

- [126] Y.W. Son M.L. Cohen L.Yang, C.H. Park and S.G. Louie. Phys. Re. Lett., 2007, 99,186801.
- [127] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. Phys. Rev. B,1996, 54,710-712.
- [128] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada and K. Kasukabe, J. Phys. Soc. Jpn.1996, 65, 1920-1925.
- [129] S.Alvarez, E.Ruiz. J.W.Steed, P.A. Gale, Supramolecular chemistry, from molecules to nanomaterials, 2012, 5, 1993-2044.
- [130] Chem. Soc. Rev, 2010, 39, 228-240.
- [131]U. Hofmann and R. Holst, Ber. Dtsch. Chem. Ges. B, 1939, 72, 754–771.
- [132] G.Ruess, Monatsh. Chem., 1946, 76, 381–417.
- [133] W.Scholz and H. P. Boehm, Z. Anorg. Allg. Chem., 1969, 369, 327–340.
- [134] T.Nakajima, A. Mabuchi and R. Hagiwara, Carbon, 1988, 26, 357–361.
- [135] T.Nakajima and Y. Matsuo, Carbon, 1994, 32, 469–475.
- [136] A. Lerf, H. He, M. Forster and J. Klinowski, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 4477 4482.
- [137] W. Cai, R. D. Piner, F. J. Stadermann, S. Park, M. A. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S. J. An, M. Stoller, J. An, D. Chen and R. S. Ruoff, Science, 2008, 321, 1815–1817.
- [138] H. He, T. Riedl, A. Lerf, J. Klinowski, J. Phys. Chem., 1996, 100, 19954–19958.
- [139] MURRELL J. N, HARGET A. J. Semi-empirical Self-Consistent-Field Molecular Orbital Theories of Molecules, Wiley-Interscience,1971.

- [140] LIPKOWITZ K. B, BOYD D. B, Evidence that there is a future for semi-empirical molecular orbital calculation, *Reviews in Computational Chemistry*, VCH, v. 5, Publishers, NY, (1994).
- [141] M. Zhang, *Applied Surface Science*, 2012, 261, 298– 305.
- [142] M. Sathish, *Journal of Power Sources*, 2012, 217, 85-91.
- [143] S. Ni, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509, L305– L307; Rochele C. A. Bevilaqua, Carlos E. Cava, Ivana Zanella, Rodrigo V. Salvatierra, Aldo J. G. Zarbin, Lucimara S. Romand, Solange B. Fagan, *Phys.Chem.*, 2013, 15, 14340.
- [144] Yang Tian, DiWu, Xiao Jia, Binbin Yu, Sihui Zhan, *Journal of Nanomaterials*, 2010, 2011, pp 5.
- [145] Zhong-Shuai Wu, Guangmin Zhou, Li-Chang Yin, Wencai Ren, Feng Li, Hui Ming Cheng, *Nano Energy*, 2012, 1, 107–131.
- [146] C.K. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 2001, 44, 359.
- [147] P. Lian, S. Liang, X. Zhu, W. Yang and H. Wang, *Electrochim. Acta*, 2011, 58, 81.
- [148] T.F. Yi, H.P. Liu, Y.R. Zhu, L.J. Jiang, Y. Xie and R.S. Zhu, *J. Power Sources*, 2012, 215, 258.
- [149] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang and S.V. Dubonos, *Science*, 2004, 306, 666.
- [150] D.Y. Wei, J.G. Yu, H. Huang, Y.N. Zhuo and F.Q. Wang, *Mater. Lett.*, 2012, 66, 150.
- [151] G. Williams, B. Seger and P.V. Kamat, *ACS Nano*, 2008, 2, 1487.
- [152] C.N.R. Rao, K. Biswas, K.S. Subrahmangama and A. Govindaraj, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 2457.

- [153] C.J. Fu, G.G. Zhao, H.J. Zhang and L. Shuang, 2013, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 6269.
- [154] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J.M. Tarascon, *Nature*, 2000, 407, 496.
- [155] X.R. Wang, S.M. Tabakman and H.J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 8152.
- [156] I.R.M. Kottegoda, N. Hayati Idris, L. Liu, J.I. Wang and H.K. Liu, *Electrochim. Acta*, 2011, 56, 5815.
- [157] Y.S. He, D.W. Bai, X.W. Yang, J. Chen, X.Z. Liao and Z.F. Ma, *Electrochem. Commun.*, 2010, 12, 570.
- [158] R.S. Ruoff, Y.W. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W.W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychosz, M. Thommes, D. Su and E.A. Stach, *Science*, 2011, 332, 1537.
- [159] Z.Y. Wang, D.Y. Luan, S. Madhavi, C.M. Li and X.W. Lou, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 8061.
- [160] V. Chandra, J. Park, Y. Chun, J.W. Lee, I.C. Hwang and K.S. Kim, *ACS Nano*, 2010, 4, 3979.
- [161] B.J. Li, H.Q. Cao, J. Shao, M.Z. Qu and J.H. Warner, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 5069.
- [162] X.Y. Wang, X.F. Zhou, K. Yao, J.G. Zhang and Z.P. Liu, *Carbon*, 2011, 49, 133.
- [163] Changjing Fu, Guogang Zhao, Haijun Zhang, Shuang Li, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, 9, 46-60.
- [164] Sumit Saxena, Trevor A. Tyson, Ezana Negusse *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 3433–3437.

- [165] Sumit Saxena, Trevor A. Tyson, Shobha Shukla, Ezana Negusse, Haiyan Chen, Jianming Bai, *Applied Physics Letters*, 2011, 99, 013104.
- [166] Si Zhou, Angelo Bongiorno, *Sci. Rep.*, 2013, 3, 2484.
- [167] Si Zhou, Angelo Bongiorno, *Acc. Chem. Res.* 2014, 47, 3331–3339.
- [168] Serge Ayissi, Paul A. Charpentier, Nasrin Farhangi, Jeffery A. Wood, Krisztian Palotas, Werner A. Hofer, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 25424–25432.
- [169] D. W. Boukhvalov, *RSC Adv.*, 2013, 3, 7150–7159.
- [170] Shi, P. & Ye, N. *The Royal Society of Chemistry*, 2014, 6, 9725-9730.
- [171] Minghan Xu, Jing Chai, Nantao Hu, Da Huang, Yuxi Wang, Xiaolu Huang, Hao Wei, Zhi Yang, Yafei Zhang, *Nanotechnology*, 2014, 25, 395602.
- [172] Liang Yang, Ruilong Zhang, Bianhua Liu, Jianping Wang, Suhua Wang, Ming Yong Han, Zhongping Zhang, *Angew. Chem. Int.*, 2014, 53, 1-6.
- [173] Tae Kim , Alexandre Magasinski, Karl Jacob, Gleb Yushin , Rina Tannenbaum, *Carbon*, 2013, 52, 54 –64.
- [174] Zubir, N.A., Yacou, C., Motuzas, J., Zhang, X.W. & Diniz da Costa, J.C. *Sci. Rep.* 2014, 4, 4594.
- [175] Kan, J. & Wang, Y. *Sci. Rep.* 2013, 3, 3502.
- [176] Xianjun Zhu, Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Meryl D. Stoller, Rodney S. Ruoff, *American Chemical Society*, 2011, 4, 3333-3338.
- [177] Shibing Nia, Deyan Heb, Xuelin Yang, Tao Li, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509, L305– L307.
- [178] K. K. Lee, S. Deng, H. M. Fan, S. Mhaisalkar, H. R. Tan, E. S. Tok, K. P. Loh, W. S. Chin, C. H. Sow, *Nanoscale*, 2012, 4, 2958–2961

[179] Jin Qu, Ya-Xia Yin, Yong-Qing Wang, Yang Yan, Yu-Guo Guo, Wei-Guo Song, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 3932–3936.

[180] Mei Zhang, Mengqiu Jia, Yuhong Jin., *Applied Surface Science*, 2012, 261, 298-305.