

João Paulo Almeida de Mendonça

**Estrutura, Espectro
e Síntese do Óxido de Grafeno
do Ponto de Vista Computacional**

Juiz de Fora - MG, Brasil

2016

João Paulo Almeida de Mendonça

**Estrutura, Espectro
e Síntese do Óxido de Grafeno
do Ponto de Vista Computacional**

Dissertação para a obtenção de título de Mestre pelo programa de Pós-Graduação em Física da Universidade federal de Juiz de Fora.

Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF
Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Fernando Sato
Coorientadora: Georgia Maria Amaral Junqueira

Juiz de Fora - MG, Brasil

2016

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Almeida de Mendonça, João Paulo.

Estrutura, Espectro e Síntese do Óxido de Grafeno do Ponto de Vista Computacional / João Paulo Almeida de Mendonça. -- 2016.

110 p. : il.

Orientador: Fernando Sato

Coorientadora: Georgia Maria Amaral Junqueira

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, ICE/Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.

1. Física Computacional. 2. Química Quântica. 3. Óxido de Grafeno. 4. Materiais. I. Sato, Fernando, orient. II. Amaral Junqueira, Georgia Maria, coorient. III. Título.

Agradecimentos

Certa vez me disseram que um estudante do curso de física é, em primeira aproximação, um cérebro num palito. Se isso for verdade, temos que definir o que é primeira aproximação. Para isso, vamos usar uma série de Taylor. Se você não sabe o que é uma série de Taylor, talvez deva ter pego essa dissertação para ler por engano. Mas, apenas pra refrescar a memória, vamos ver como é essa série:

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f^{(n)}(x)|_a}{n!} (x-a)^n$$

Usualmente tomamos $f(x) : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$, mas como estamos tentando expandir algo (ou alguém) muito mais complexo, vamos ter que introduzir alguns conceitos novos: Vamos modelar o sistema “eu” por uma $\mathcal{A}(p)$ tal que $\mathcal{A} : \mathfrak{P} \rightarrow \mathfrak{R}$, onde \mathfrak{P} é o espaço de perguntas diretas possíveis e $\mathfrak{R} = \{\text{sim, não, talvez, sei lá...}\}$ é o conjunto de todas as respostas válidas para essas perguntas. Nosso modelo assume que “eu” sou, *a priori*, uma relação que liga perguntas à respostas. Não sei quanto a vocês, mas acho que esse é um bom modelo.

Com isso, a série de Taylor fica um pouco mais inusitada, tomando a forma:

$$\mathcal{A}(p) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mathcal{A}^{(n)}(p)|_a}{n!} (p-a)^n$$

Meus professores provavelmente acharam meu cérebro como o primeiro termo da série porque a escolha do ponto $a \in \mathfrak{P}$ provavelmente foi a de um a relacionado às perguntas que me fazem em sala de aula. Sabemos que a escolha de a é qualquer, então vamos escolher uma que tem haver com realmente a essência de \mathcal{A} . Escolhemos então $a = \text{“Quem é você?”}$. Talvez, apenas talvez, esse a seja uma divergência de \mathcal{A} , mas como bons físicos, vamos propor que \mathcal{A} é pelo menos bem comportada.

Agora podemos achar os termos da série de Taylor um a um, começando pelo primeiro. O termo constantes é o $\mathcal{A}(p)|_a = \mathcal{A}(a)$. Se você pegou a minha lógica, sabe que $\mathcal{A}(a) = \text{“Eu”}$. Isso parece meio trivial, mas ter como primeiro termo “Eu” introduz no modelo uma propriedade real de \mathcal{A} : Em primeira aproximação, temos que tomar escolhas baseados em quem nós somos de verdade, e não nos outros. Sou muito grato por quem eu sou e por todos os fatos que fizeram com que eu fosse assim.

O segundo termo da série $\mathcal{A}'(p)|_a (p-a)$ é um pouco mais difícil de ser avaliado, mas a resposta mais correta é $\mathcal{A}'(p)|_a = \mathcal{M}(a)$, onde \mathcal{M} é a função que modela as respostas que meus pais e mestres associam às perguntas que lhes são propostas. A lógica de porque essa é justamente a derivada primeira de \mathcal{A} está no fato de que as opiniões das pessoas que me educaram influenciam muito nas minhas respostas, tanto que posso dizer até linearmente. A opinião dos

meus pais influencia muito no que eu acho justo ou certo e no que eu admiro num ser humano. As opiniões dos meus professores e dos meus mestres guiam os meus passos contra a ignorância e mudam gradativamente minha maneira de ver o mundo. Justamente por ser grato a quem eu sou, agradeço a meus pais pela maravilhosa educação que me deram, muitas vezes às custas de abdicar dos seus próprios sonhos em prol dos meus. Agradeço também aos meus professores, os quais a sorte me fez encontrar no meu caminho. Certamente, eu sou só mais um dos que tiveram a sorte de ter vocês como faróis no meio das trevas. Em especial, agradeço ao meu orientador, o prof. Dr. Fernando Sato, pela confiança em mim depositada e às experiências que com tanta paciência compartilha comigo a quase seis anos. Também agradeço em especial a minha co-orientadora, a Dr. Georgia M. A. Junqueira, que nos últimos dois anos teve um papel muito importante, facilitando tudo o meu aprendizado na área que escolhi trabalhar no mestrado.

Quando pensamos na derivada segunda de \mathcal{A} , avaliar seu valor em a é uma questão de pensar que este termo da série se torna mais expressivo quando a pergunta p se afasta de a . Além disso, por ser quadrático, esse termo só contribui positivamente nas respostas dadas por \mathcal{A} . É como se esse termo fosse responsável por tornar as respostas associadas às ps por \mathcal{A} cada vez mais positivas, e é isso que torna esse termo tão importante. $\mathcal{A}'(p)|_a = \mathcal{L}(a)$, onde \mathcal{L} é a função que modela como as pessoas que eu amo associam perguntas às respostas. Essas pessoas são as grandes responsáveis por tornar a minha maneira de ver o mundo menos negativa e são a chave pra que eu muitas vezes veja a esperança quando ninguém mais vê. Esse termo leva em conta o fruto da contribuição de tantas pessoas, que fica muito difícil lista-las aqui. Sou grato a todos os meus amigos e às pessoas que já amei nessa vida por tornarem meus dias cada vez menos cinzas.

Gostaria de destacar aqui algumas pessoas especiais às quais agradeço: Meus colegas de pesquisa Maxwel G. M. Junior (pelo companheirismo), Alessandro H de Lima (por toda grande ajuda que me ofereceu e pela qual não tenho como pagar) e João Paulo C. Silva (pela incrível companhia que representa hoje numa caminhada que comecei sozinho). Também agradeço aos meus amigos Anain (pelo laço de irmandade), Francisco (por compartilhar de um amor muito maior que nós dois: a matemática), Vivian (por me alegrar mesmo nas horas mais difíceis), Ramona (por ter trazido um pouco mais de humanidade às minhas horas de ócio), Ronaro (pelas vezes em que apontou a lógica ou a comédia onde eu não esperava os encontrar), Gabriel (pela confiança que deposita em mim e pelas perguntas que me faz) e Tales (por ter me socorrido em situações em que não havia socorro provável).

Vou parar no terceiro termo, pois já enchi duas páginas com blá, blá, blá e agradecimentos. Gostaria ainda de agradecer à Capes, ao CNPq e à Fapemig pelo suporte financeiro. Também agradeço à UFJF, pela infraestrutura e por me acolher, sendo meu segundo lar durante todos esses anos.

*“Mathematics became an experimental subject.
Individuals could follow previously intractable problems
by simply watching what happened when they were programmed
into a personal computer...
The PC revolution has made science more visual and more immediate
by creating films of imaginary experiences of mathematical worlds...
Words are no longer enough.”*

John D. Barrow, *Cosmic Imagery: Key Images in the History of Science* (2008)

Resumo

É notória a atenção que o grafeno tem ganho na comunidade científica. Esse material tem se tornado o foco de vários grupos de pesquisa devido às suas excelentes propriedades físicas e ao fato de que sua superfície e bordas podem ser funcionalizadas com relativa facilidade. Na busca do grafeno, através da esfoliação química do grafite, o óxido de grafeno (GO) é um produto intermediário que tem chamado muita atenção. O GO pode ser utilizado não somente na síntese de grafeno, mas também em outras várias aplicações tecnológicas diretas.

Nessa dissertação, é feita uma discussão sobre como uma molécula finita e bem conhecida, o coroneno [C₂₄H₁₂], pode ser usada para criar um modelo para estudar as alterações estruturais e espectroscópicas geradas por grupos oxigenados, produzindo uma assinatura próxima a nossos dados experimentais. Ainda, é analisada a síntese do GO, sugerindo mecanismos de reação hipotéticos com embasamento teórico e experimental, no qual o íon sulfato é o agente oxidante das camadas do grafite.

Para tal, foram realizadas otimizações estruturais e cálculos de espectros IR (via AM1 e DFT-B3LYP) e Raman (via DFT-B3LYP). Como resultados, obtivemos dados compatíveis com nossos experimentos e uteis para a análise de espectros IR e Raman de GO. Isso significa facilitar o entendimento e a atribuição dos picos comumente encontrados em medidas experimentais e de compreensão mais detalhada do processo de síntese deste material.

Agradecemos à FAPEMIG, ao CNPq e à Capes pelo suporte financeiro à esta pesquisa. Também gostaria de agradecer aos colegas do Departamento de Física - UFJF e do Departamento de Química - UFJF.

Palavras-chave: Óxido de Grafeno. AM1. DFT. Espectroscopia. Síntese.

Abstract

It is easy to realize the attention that graphene has gained in the scientific community. This material has become the focus of several research groups because of their excellent physical properties and the fact that its surface and edges can be functionalized. In the search of graphene by chemical exfoliation of the graphite, the graphene oxide (GO) is an intermediate product which has drawn much attention by itself. The GO can be used not only in graphene synthesis, but also in other various direct technological applications.

In this dissertation, we made discussion of how a finite and well known molecule, the coronene [C₂₄H₁₂] can be used to create a model to study the structural and spectroscopic changes generated by oxygenated groups on GO, producing a signature comparable with experimental data. Furthermore, the synthesis of GO is analyzed, suggesting a hypothetical reaction mechanism with a theoretical and experimental foundation, on which the sulfate ion is the oxidizing agent of the layers of graphite.

To do this, structural optimizations and calculations of IR spectra (via AM1 and DFT-B3LYP) and Raman (via DFT-B3LYP) were carried out. As results, we obtained data compatible with our experiments, and useful for the analysis of IR and Raman spectra of GO, with regard to facilitating the understanding and the assignment of commonly found peaks in experimental measurements and also more detailed information about the synthesis process of this material.

We would like to thank FAPEMIG, CNPq and Capes for financial support to this research. We would also like to thank our colleagues from the Department of Physics – UFJF and the Department of Chemistry - UFJF.

Keywords: Graphene oxide. AM1. DFT. Spectroscopy. Synthesis.

Sumário

	Prefácio	15
I	ESTUDO TEÓRICO DA ESTRUTURA E DOS ESPECTROS	17
1	INTRODUÇÃO	18
2	METODOLOGIA	22
3	RESULTADOS	27
3.1	Consistência do Modelo com uso do Coroneno	27
3.2	Espectro e estrutura do Coroneno Funcionalizado	30
3.3	Coroneno Funcionalizado como um Modelo de GO	31
4	COMPARAÇÃO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS	35
5	ESTENDENDO O RESULTADO PARA MOLÉCULAS MAIORES	38
6	CONCLUSÃO	42
II	FORMAÇÃO DOS RADICAIS OXIGENADOS	43
1	INTRODUÇÃO	44
2	METODOLOGIA	46
3	RESULTADOS	50
3.1	Análise dos Resultados	50
4	CONCLUSÃO	55
	Considerações Finais e Perspectivas	57
	APÊNDICES	59
	APÊNDICE A – ELEMENTOS DE QUÍMICA QUÂNTICA	60

A.1	Como se trata uma molécula a nível de mecânica quântica?	60
A.2	É possível separar o problema eletrônico do dos núcleos?	61
A.3	O que é a aproximação e o método de Hartree-Fock?	63
A.4	O que é uma base no contexto de Química Quântica?	64
A.5	O que significa base 6-31G?	65
A.6	O que é uma SCF e como ela é calculada?	67
A.7	O que são métodos semi empíricos?	69
A.8	Como funciona a metodologia AM1?	70
A.9	Como são calculadas as intensidades IR?	70
A.10	Como são calculadas as atividades Raman?	72

APÊNDICE B – ANÁLISE DA ROTA DE SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO

B.1	Introdução	74
B.2	Metodologia	75
B.2.1	A Síntese	75
B.2.2	Os Testes Químicos	76
B.2.2.1	Teste com Nitrato de Prata (AgNO_3)	77
B.2.2.2	Teste com Permanganato de Potássio (KMnO_4)	77
B.2.2.3	Teste com Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	79
B.2.3	Os Testes Físicos	80
B.2.4	Coleta de Amostras	82
B.3	Resultados	83
B.4	Impactos da Coleta de Parciais	88
B.5	Análise dos Resultados	91
B.6	Conclusão e perspectivas	96

ANEXOS 99

Dados Suplementares 100

Artigo Publicado 105

REFERÊNCIAS 115

Prefácio

A ideia por trás de toda a pesquisa descrita nesta dissertação surge com uma cooperação oportuna entre o Grupo na Nanociência e Nanotecnologia (NANO) e o Laboratório de Simulação Computacional do Departamento de Física, ambos da Universidade Federal de Juiz de Fora.

O grupo NANO, impulsionado pelos avanços na área de tecnologia e metodologia de produção e caracterização de filmes finos e dispositivos de eletrônica orgânica, vem focando seus esforços cada vez mais no estudo de semicondutores orgânicos. Os projetos desenvolvidos pelo grupo exploram temas como a síntese orgânica, síntese de nanomateriais de carbono, estudo de propriedades estruturais, ópticas e elétricas, teoria de transporte em dispositivos e o desenvolvimento de novos produtos tecnológicos de potencial aplicação industrial ou doméstica.

Recentemente no Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO), o grupo tem estudado com particular atenção os diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), que representam uma potencial alternativa tecnologicamente viável, eficiente, ecológica e econômica para os tradicionais dispositivos usados para iluminação ou para displays. Durante o planejamento da arquitetura de um dispositivo qualquer, surge sempre o apelo por materiais que apresentem características de interesse a um baixo custo. Essa apelo surgiu, em particular, na procura de um material transparente, flexível e condutor para uso como eletrodo na construção de OLEDs planos, de displays ou de células solares.

Uma das soluções o que grupo explora hoje é o uso do óxido de grafeno para tais eletrodos. Em um estudo em andamento, realizado pelo doutorando Alessandro H. de Lima, sob a orientação do Prof. Welber G. Quirino, o óxido de grafeno tem apresentado características boas de condução e de transparência, sendo inclusive já aplicado em dispositivos como os OLEDs.

Com uma proposta inicial de ajudar a entender como essas propriedades se somam a esse material, o Laboratório de Simulação Computacional tem cooperado com o Grupo NANO, desenvolvendo pesquisas via cálculos clássicos, semiempíricos e *ab initio* que tentam explicar vários aspectos e propriedades desses material. Atualmente estão envolvidos neste trabalho o mestrando João Paulo A. de Mendonça (autor dessa dissertação), o também mestrando Francisco de Freitas, o graduando João Paulo C. Silva e a Pós-doc Dr. Georgia M. A. Junqueira, sob a supervisão do Prof. Dr. Fernando Sato.

O texto aqui apresentado traz um resumo dos primeiros resultados obtidos pelo grupo como fruto desta cooperação, que são a base para os atuais estudos desenvolvidos por ele. A fim de facilitar a leitura e a compreensão do mesmo, dividimos o texto em duas

partes principais: Na primeira trataremos do problema enfrentado ao tentar modelar o GO do ponto de vista teórico atomístico. Logo na introdução, o leitor já será apresentado à ideia de que não há consenso na comunidade científica quanto à estrutura atomística do óxido de grafeno, uma vez que os processos de síntese variados podem afetar muito a estrutura e que a mesma não pode ser observada se não por meio de espectroscopia. Discutimos no texto então a solução encontrada em nosso laboratório para estudar o GO em nível atomístico, focando na reprodução de espectros experimentais de IR e Raman.

Na segunda parte, usamos técnicas de otimização de geometria combinadas com conhecimento prévio fornecido pela literatura para obter informações de como se dá a formação de radicais oxigenados na síntese do óxido de grafeno pelo método de Hummers. Focamos nossos estudos na obtenção de um mecanismo parcial de síntese no qual o íon sulfato seria o agente oxidante das folhas de grafeno. Como resultado, obtivemos um conjunto completo de equações que por si só já justificam a formação de radicais oxigenados na síntese. Como esse processo ainda carece de comprovação, iniciamos a discussão de como identificar produtos desse mecanismo durante a síntese.

Por ultimo, faremos uma breve conclusão, focando nas perspectivas que decorrem desses resultados, em boa parte projetos em andamento atualmente no Grupo NANO ou no Laboratório de Simulação Computacional.

Essa dissertação conta ainda com dois apêndices: O primeiro com um apanhado básico da teoria de Química Quântica utilizada nesse trabalho, explicada em um nível mais simples e de fácil compreensão mesmo para pessoas que não são desta área específica. No segundo apêndice documentamos uma serie de testes químicos e análises desenvolvidos em conjunto pelos grupos durante o processo de síntese, trazendo luz a muitas questões em aberto que são de interesse tanto experimental como teórico. Ainda disponibilizamos ao fim um anexo com informações suplementares à primeira parte do trabalho, como gráficos e tabelas que não foram mostradas no texto principal.

Parte I

Estudo teórico da estrutura e dos espectros
Raman e Infravermelho do Óxido de Grafeno

1 Introdução

É notória a importância e a atenção que o grafeno tem ganhado na literatura nos últimos anos[1]. Mas o que torna esse material tão importante? Grafeno nada mais é que uma forma cristalina e bidimensional na qual os átomos de carbono podem se organizar, formando uma malha hexagonal comumente chamada de *honeycomb*, por conta da semelhança do arranjo geométrico visto nos favos de abelha (Fig. 1). De fato, a semelhança não é mera coincidência, pois em ambos os casos vemos a solução encontrada por sistemas naturais frente a problemas onde com o menor consumo (numero de ligações químicas ou volume de cera gasto) temos o maior lucro (maior superfície ou maior espaço pra estocar mel). Em ambos os casos, a simetria é no fundo um fenômeno emergente, mas não nos aprofundaremos muito nesse tópico.

O nome grafeno, por sua vez, vem como a combinação do termo grafite com o radical *-eno*, normalmente usado para nomear hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs), *e.g.* benzeno, naftaleno, antraceno, coroneno, etc. O grafeno ideal, no qual a folha sem defeitos se estende infinitamente em todas as direções completamente plana, é de fato o maior dos PAHs possível, mesmo que apenas teoricamente. Além disso, o grafeno pode ser visto como bloco base para a construção de todos os materiais de carbono tais como os fulerenos, os nanotubos ou ainda o próprio grafite.

Esse material tem se tornado o tema de vários estudos científicos por conta de suas excelentes propriedades física e químicas[2]. Em termos de mecânica, o grafeno é o material mais resistente já testado em laboratório, tendo um limite de resistência à tração intrínseco de 130GPa e um módulo de Young de 1TPa[3]. Eletronicamente, a resistividade de uma folha suspensa de grafeno é da ordem de $1,00 \cdot 10^{-8} \Omega m$, o que é menor que qualquer outro material já medido.

Essas propriedades tornam a aplicação deste material pela indústria cada vez mais interessante, porem isso só se faz possível por meio do conhecimento detalhado não só das propriedades físico-químicas do material, mas também de suas características estruturais e espectroscópicas. O maior problema enfrentado por qualquer aplicação em materiais na industria acaba sendo o desenvolvimento de métodos que não só produzam um material de qualidade, mas também sejam ecologicamente limpos e economicamente vantajosos[4]. No caso do grafeno, qualidade significa folhas de grande área, de preferência mono-camadas e com o menor número de defeitos possível. A melhora destas características garantem que as propriedades se aproximem das do grafeno ideal.

Apesar da existência de outros métodos, a esfoliação química de grafite em meio líquido tem se mostrado uma valiosa técnica para a produção em larga escala de grafeno,

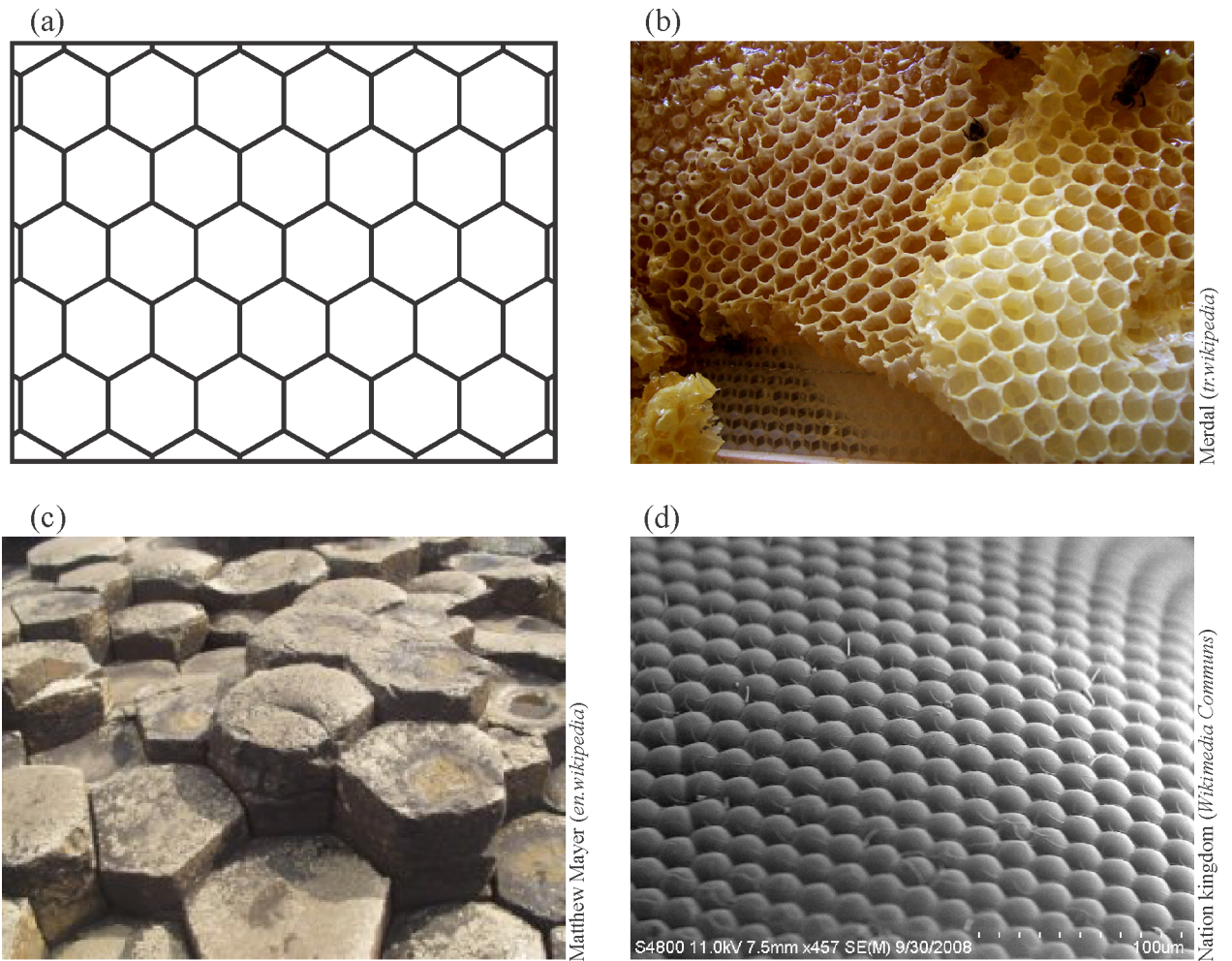


Figura 1 – O arranjo geométrico hexagonal visto em (a) é presente no grafeno e pode ser visto como um fenômeno emergente. Ele pode ser visto também em diversos exemplos de sistemas naturais, tais como nos favos de abelha (b), em colunas de basalto como as da Giants Causeway (Irlanda) (c) ou ainda na organização de um olho de uma mosca (d).

sendo capaz de produzir material de qualidade e em grandes quantidades. Todavia, por se tratar de um processo químico, existem muitas variações desse método, sendo possível a utilização de muitos reagentes distintos que interferem diretamente na qualidade dos resultados, na eficiência e rentabilidade da produção. De um modo geral, todas as variações seguem uma mesma lógica: Grafite, após um processo de expansão, sofre uma forte oxidação no qual grupos funcionais oxigenados e defeitos estruturais se formam nas camadas de grafite que se desprendem umas das outras, criando um material intermediário conhecido como Óxido de Grafeno(GO)[5, 6]. Em seguida, o GO é submetido a um processo de redução para a remoção dos grupos funcionais aderidos a ele, que tem com o resultado o grafeno. Na realidade, o processo de redução não remove completamente os grupos funcionais formados na oxidação e também não é capaz de alterar os possíveis defeitos gerados durante a síntese. Por isso, é dado ao material resultante da redução um nome

mais técnico: Óxido de Grafeno Reduzido (rGO).

Recentemente, o GO tem superado a ideia de que ele seria um material intermediário usado somente com o objetivo de produzir grafeno comercial. Ele tem se tornado o alvo de pesquisadores interessados em transformar esse material em ferramenta para aplicações tecnológicas diretas. Alguns exemplos são: (i) O desenvolvimento de eletrodos condutores e transparentes para uso na construção de dispositivos de eletrônica orgânica, como em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) e sensores¹[5, 6]. (ii) Uso em purificação de água, como agente absorvedor de íons suspensos. Trabalhos recentes apontam sua eficiência, por exemplo, na purificação de água contaminada com metanol[7]. (iii) Desenvolvimento de agente sensível para sensores em nano-escala, usando como artifício a flutuação de propriedades do óxido de grafeno ao interagir com o meio. Sensores desse tipo podem ser usados, por exemplo, para análise rápida de DNA[8]. (iv) Produção de membranas finas e resistentes para usos comerciais diversos, via um processo análogo ao usado com as tradicionais membranas de celulose via suspensão aquosa, porém com características físicas superiores[9], entre tantas outras aplicações.

Tendo isso em vista, se torna cada vez mais importante compreender não só as características espectroscópicas e estruturais para o grafeno, mas também as do seu óxido. Nesta primeira parte do texto, vamos falar de como usamos técnicas computacionais, como otimização de geometria e cálculos espectrais, juntamente com medidas experimentais para compreender melhor como a assinatura espectroscópica e a estrutura das folhas de grafeno são afetadas pela inserção de radicais oxigenados durante o processo de síntese química do grafeno.

A estrutura simples e a presença de átomos de número atômico baixo podem passar a falsa impressão de que o grafeno é um material simples de trabalhar via cálculos computacionais. Contudo, quando pensamos em termos de suas aplicações, notamos que as propriedades e características eletrônicas deste material não são nada convencionais[2]. Assim, um método semi-empírico ou clássico de muitos corpos, via campo de força ou potencial de par, podem pecar por não serem capazes de mostrar os peculiares comportamentos eletrônicos que o carbono apresenta nessa estrutura, uma vez que não seriam sensíveis às variações de estado eletrônico que um mesmo átomo pode ter ao longo de um processo[10].

Foram realizadas otimizações de geometria molecular, cálculos de espectro vibracional infravermelho(IR) e Raman via via AM1[11] e DFT-B3LYP[12, 13] para estudar a influência dos grupos funcionais oxigenados nas propriedades vibracionais do grafeno. O uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e do funcional B3LYP é bem conhecido na literatura por seus excelentes resultados em cálculos como os de espectro Raman ou IR, quando comparado com cálculos *ab initio* análogos[14]. O Modelo Austin 1 (AM1)

¹ Essa aplicação tem sido explorada atualmente no Laboratório de Eletrônica Orgânica da UFJF.

tem sido usado como uma valiosa ferramenta para a obtenção de espectros IR teóricos preliminares com baixo custo computacional mesmo em moléculas complexas[15].

Escolhemos usar o coroneno ($C_{24}H_{12}$, Fig. 3) como base para a criação de nosso modelo. Essa molécula possui área suficiente para que possamos funcionalizá-la com os principais grupos funcionais encontrados em óxido de grafeno, incluindo os encontrados nas bordas das folhas. A presença de grupos funcionais na borda da folha só é possível graças ao fato de nosso modelo ser finito. Em um modelo infinito, a folha não possui bordas. Nesse aspecto, o uso de um modelo finito nos ajuda a aproximar nosso modelo do sistema real, onde a folha possui bordas que influenciam em sua assinatura espectroscópica.

No próximo capítulo, discutiremos em mais detalhes a escolha do coroneno como modelo para o estudo de GO, bem como a metodologia que foi utilizada em nossos cálculos.

2 Metodologia

Neste trabalho usamos uma molécula bastante conhecida para construir um modelo para o estudo do Óxido de Grafeno, o Coroneno [$C_{24}H_{12}$] (3). O coroneno é membro de uma família de moléculas chamada de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs), i. e. moléculas orgânicas constituídas apenas de átomos de carbono e hidrogênio, formadas pela associação de anéis aromáticos. Outros exemplos de membros bem conhecidos esta família podem ser vistos na Fig. 2. É notório que o próprio grafeno é um hidrocarboneto poliaromático extremo, sendo o membro maximal em área desta família de moléculas. Nada mais natural, portanto que escolher um outro membro desta família como base de nosso modelo.

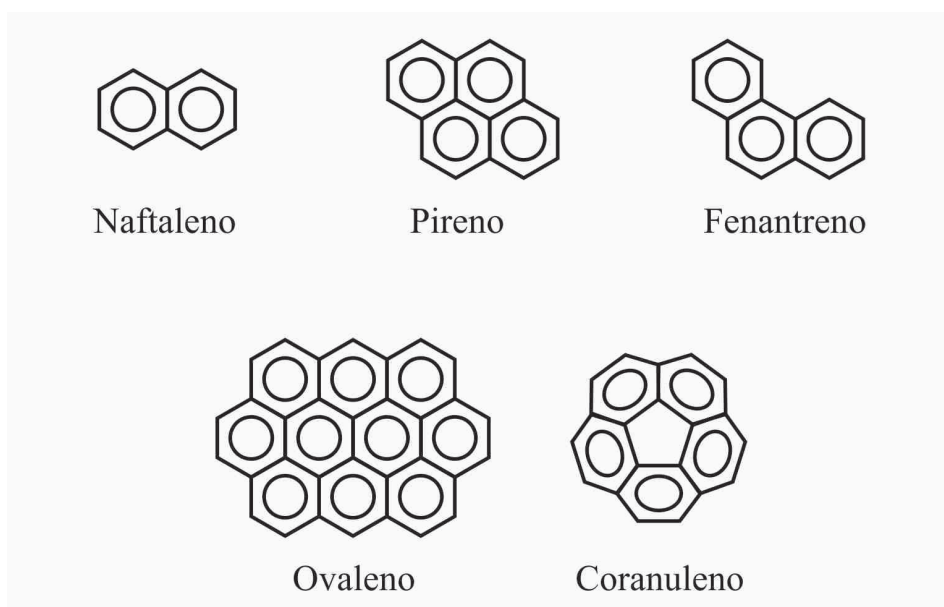


Figura 2 – Exemplos de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs).

O coroneno é um caso de particular interesse nesse estudo por conta de duas características-chave que ele compartilha com o grafeno. Primeiramente, no coroneno é possível encontrar uma configuração onde um átomo de carbono sp^2 é vizinho de três carbonos também sp^2 , formando uma geometria trigonal plana. Essa é a configuração encontrada em todos os átomos de carbono presentes numa folha de grafeno ideal e infinita.

Além disso, o coroneno é uma molécula de simetria D_{6H} , assim como o grafeno. É importante notar que os PAHs de simetria D_{6H} constituem uma família ordenada por tamanho, da qual o coroneno é o segundo elemento¹. O primeiro deles é o benzeno, todavia o benzeno não possui vizinhança característica citada acima. Para cálculos de

¹ Essa série de moléculas está muito relacionada com a natureza das redes hexagonais, de forma que é bem conhecida não só em física e química, mas também em matemática. A contagem de número de

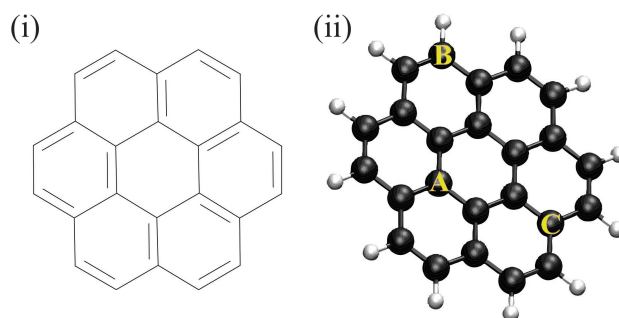


Figura 3 – (i) Diagrama da molécula de coroneno. (ii) Representação gráfica da molécula de coroneno, construída a partir da versão otimizada da molécula via DFT-B3LYP. Os átomos A, B e C foram escolhidos como posições estratégicas para a fixação de grupos funcionais oxigenados, uma vez que todos os outros átomos de carbono da molécula são equivalentes por simetria.

espectroscopia, é importante ter em mente que fatores como vizinhança atômica e simetria análogos aos vistos nos sistemas estudados são chaves para a obtenção de resultados compatíveis aos experimentais. desta forma, estudar uma molécula que apresenta ambas é uma boa estratégia.

Como curiosidade, vale citar que o coroneno possui uma forma mineral, conhecida como karpaita, um sólido cristalino de cor amarelada. Ele também é solúvel em vários solventes orgânicos, entre os quais se destacam o tolueno e o próprio benzeno [16]. Essa molécula também já foi usada em outros estudos para analisar certos processos oxidativos em grafeno [17] e também para estudo de interações que ocorrem entre anéis aromáticos, que surgem também quando analisamos as interações entre duas folhas de grafeno [18]. A figura 3 mostra uma representação esquemática de coroneno, bem como uma figura ilustrativa da geometria da molécula.

Um primeiro passo em nosso estudo foi verificar o quanto e como adotar um modelo molecular pequeno pra representar o GO pode afetar a análise de nossos dados e a comparação dos mesmos com os dados experimentais. Uma discussão mais aprofundada de como essa parte do trabalho foi feita pode ser vista mais a frente, na primeira seção de resultados. Feito isso, escolhemos os grupos funcionais de interesse nesse estudo tomando como base o modelo de Lerf–Klinowski, o qual faz inferências atomísticas na estrutura do GO por meio apenas de análise de dados experimentais de espectroscopia [19]. Segundo esse modelo, os principais grupos funcionais presentes nas folhas de GO são a carboxila (-COOH), a hidroxila (-OH) e as pontes epóxi (anel C-O-C). Note que esses grupos são orgânicos oxigenados, e com isso, o nosso modelo de GO não é mais um hidrocarboneto

anéis de subestruturas em uma rede hexagonal que preservam a simetria D_{6H} , organizada em ordem crescente, é conhecida como a seqüência bola de cristal das redes hexagonais, e está registrada na Enciclopédia On-line de Seqüências Inteiras (OEIS) como A003215. o primeiro elemento, $a_1 = 1$, está relacionado com o benzeno. O segundo elemento, $a_2 = 7$, está relacionado ao coroneno. O elemento maximal, $a_{n \rightarrow \infty} = \infty$ corresponde ao grafeno ideal plano e infinito.

puro, muito menos um PAH.

Para funcionalizar a molécula de coroneno com esses grupos, vamos usar como vantagem a simetria D_{6H} , que nos permite de antemão isolar algumas posições na molécula que se repetem por rotação ou reflexão. No caso do coroneno, os 24 átomos de carbonos podem ser gerados por reflexão de apenas 3 átomos, que recebem as *labels* A, B e C. Os átomos do tipo A são equivalentes, em termos de primeiros e segundos vizinhos, aos átomos encontrados no interior de uma grande folha de grafeno, e os átomos do tipo B aos encontrados na lateral passivada. Os átomos do tipo C são intermediários, pois apresentam carbonos sp^2 como primeiros vizinhos mas também ao menos um hidrogênio como segundo vizinho, o que já indica a proximidade da borda. Como essas são as únicas posições possíveis na molécula a menos de simetria, podemos testar a estabilidade dos grupos funcionais em relação a cada uma dessas posições e economizar tempo de computação sem nenhuma perda de generalidade. na figura 3 essas posições são mostradas em destaque.

É importante notar que uma molécula de coroneno tem diâmetro da ordem de um nanometro e uma folha de grafeno já é um objeto do mundo macroscópico (em termos de largura). Com isso, algumas estruturas já relatadas na literatura como presentes em GO não podem logisticamente ser reproduzidas em nossos modelos. Entre estas, é válido destacar a existência de posições relativas de formação entre grupos funcionais que são conhecidas como mais favoráveis [20, 21] e ainda a presença de uma estrutura baseada em domínios no GO de síntese química, facilmente identificada via Imageamento Raman, onde picos como a banda 2D só são visíveis em algumas regiões da folha e não em outras[22].

Contudo, grupos funcionais isolados podem apresentar posições preferenciais de formação devido a diversas circunstâncias experimentais ou ainda por conta da natureza do próprio grupo. Por exemplo, é sabido que, em amostras de GO obtidas através de técnicas que incluem tratamento químico com ácido fórmico ($HCOOH$) ou de ácido oxálico ($(COOH)_2$), é esperada uma maior concentração de carboxilas na lateral da folha que no interior [23]. Além disso, a ponte épxi deve estar, por definição, entre dois carbonos. Com isso, sua presença é mais favorável em regiões sem vacâncias ou bordas, como o interior da folha. Todas essas informações são relevantes para a análise adequada e para a escolha de um modelo que melhor se adeque à realidade experimental.

Todas as geometrias estudadas nesse trabalho foram previamente otimizadas via método de aproximação quadrática (QA), em fase gasosa com uso do Modelo de Austin # 1 (AM1) [11], um método semiempírico e, de maneira independente, com o uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [12, 13] empregando uma base de valência do tipo 6-31G e do funcional B3LYP. Para a verificação da estabilidade e da boa otimização, calculou-se frequências harmônicas e foi verificado que todas as frequências obtidas eram reais. Isso caracteriza as geometrias obtidas pontos de mínimo na Superfície de Energia Potencial (PES). As mesmas metodologias usadas para a otimização foram então usadas

para a análise vibracional, usando a aproximação harmônica.

Por conta das aproximações consideradas ao escrever o campo elétrico total usando o AM1, não é possível calcular as intensidades Raman com o uso desse método. Os resultados de cálculos de espectros Raman apresentados nesse trabalho foram obtidos via DFT-B3LYP, usando as estruturas já otimizadas com a mesma metodologia. As intensidades Raman são então estimadas com o uso da equação a seguir [24, 25, 26]:

$$I_i^R = C(\nu_0 - \nu_i)^4 \nu_i^{-1} B_i^{-1} S_i, \quad (2.1)$$

Onde I_i^R é a intensidade Raman teórica, que pode ser comparada à intensidade obtida em experimento; ν_0 é a frequência espectral do laser de excitação usado no experimento, sendo considerada como $18797,0 \text{ cm}^{-1}$, O que corresponde a nossa linha experimental de laser (532nm); ν_i é a frequência espectral calculada em cm^{-1} e S_i é a atividade do espalhamento Raman calculada em $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$. A Constante C foi considerada como 10^{-14} (Esse valor deve ser ajustado para uma melhor concordância de intensidades entre os valores teóricos e experimentais. Ele foi ajustado a partir da intensidade da banda G.). B_i é um fator que toma conta da interferência da temperatura nas intensidades do espalhamento Raman e o seu valor foi considerado como 1, uma vez que estamos apenas interessados em estudar o perfil dos espectros obtidos [26].

A equação 2.1 não só auxilia na concordância entre experimento e teoria, mas também introduz o conceito inicial de deslocamento de banda ao modelo, como é exemplificado na figura 4.

Todos os cálculos apresentados nesse trabalho foram realizados com o uso do pacote de programas GAMESS [27, 28], o qual é um software livre para uso em cálculos em química quântica molecular *ab initio*.

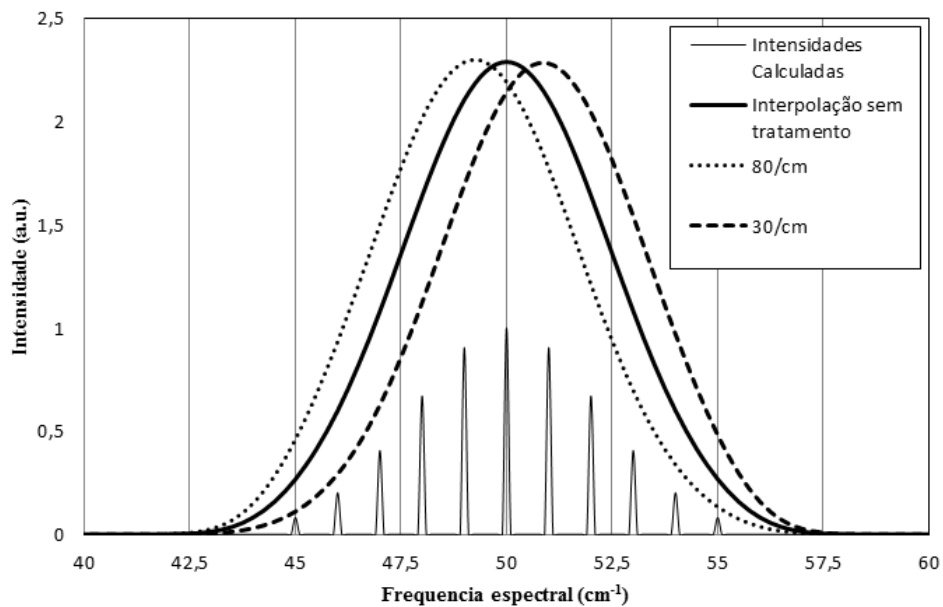


Figura 4 – Exemplo de como o tratamento de dados, como proposto, pode deslocar as bandas num espectro teórico. Uma banda hipotética é calculada como a sobreposição de pequenos picos de intensidade variada como ilustrado na série “Intensidades Calculadas” do gráfico acima. Apenas interpolando esses picos por gaussianas sem aplicar o tratamento proposto pela equação 2.1 obtemos a série “Interpolação sem Tratamento”. Quando aplicamos a equação aos dados, antes da interpolação com gaussianas, usando $\nu_0=30\text{cm}^{-1}$ e $\nu_0=80\text{cm}^{-1}$ obtemos as séries “30/cm” e “80/cm”, respectivamente. Podemos notar que, em ambos os casos, a banda se desloca de sua posição original.

3 Resultados

3.1 Consistência do Modelo com uso do Coroneno

Começamos testando se o tamanho da molécula de coroneno não influencia drasticamente na assinatura de espectro IR obtida teoricamente. Para fazer isso, estudamos um conjunto de moléculas para as quais calculamos suas respectivas assinaturas espectrais IR. A série de moléculas estudadas foram os quatro menores PAHs que possuem simultaneamente a simetria D_{6H} e a presença de ao menos um carbono sp^2 vizinho de outros três carbonos de mesma hibridação. Como já foi citado no capítulo anterior, o coroneno é o menor elemento dessa família. Além dele, também foram estudadas as moléculas de fórmula $C_{54}H_{18}$, $C_{96}H_{24}$ e $C_{150}H_{30}$. Uma representação esquemática dessas moléculas pode ser vista na figura 5.

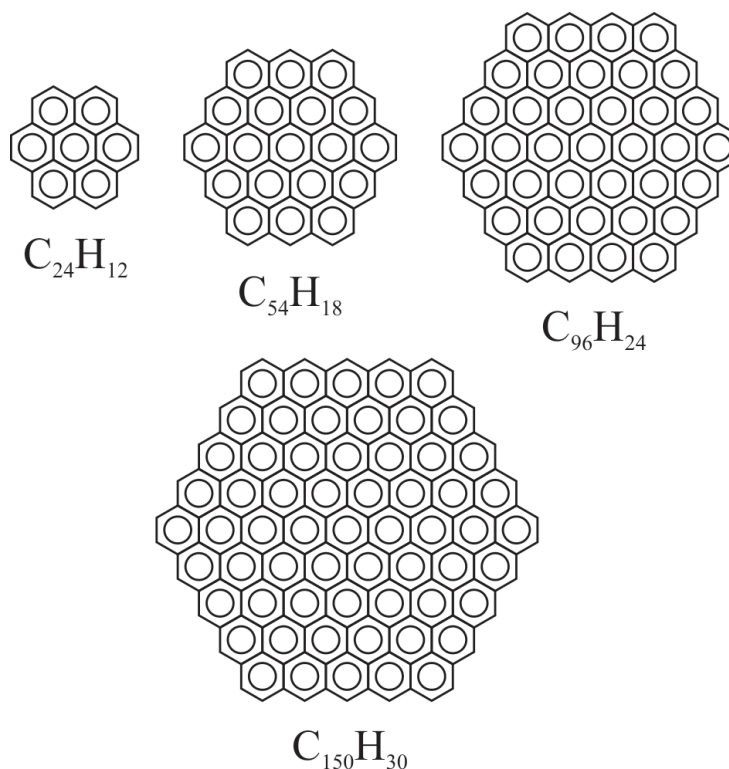


Figura 5 – Representação esquemática dos PAHs de simetria D_{6H} que foram utilizados para ver o efeito do tamanho da molécula sobre o espectro IR.

Cada uma destas moléculas foi completamente otimizada e teve o espectro IR calculado apenas via nível AM1. Cálculos análogos via DFT não foram possíveis, em virtude da dificuldade de convergência dos campos auto-consistentes (SCF) e do elevado custo computacional que esse nível de teoria gera ao trabalhar com moléculas com um número elevado de elétrons.

Em todos os casos, as geometrias moleculares obtidas foram completamente planas, o está de acordo com o esperado para uma folha de carbonos sp^2 , que nessa configuração adotam uma geometria trigonal plana. As frequências e intensidades IR obtidas para essas moléculas podem ser vistas no gráfico da figura 6.

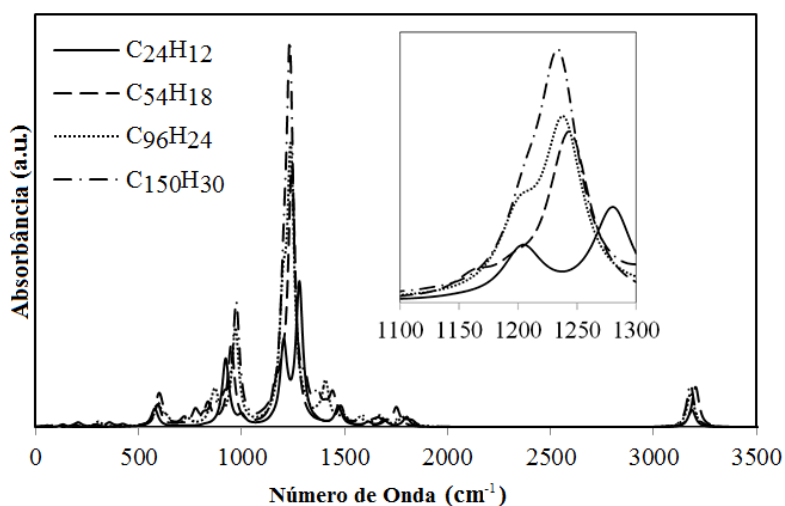


Figura 6 – Espectros IR obtidos para as moléculas mostradas na figura 5 (resultados via AM1).

Os espectros mostrados na figura 6 para moléculas de diferentes tamanhos mostra uma similaridade entre elas quando olhamos para os picos mais intensos do espectro. O pico por volta de 3200 cm^{-1} apresenta um deslocamento (*shift*) para números de onda maiores conforme a molécula aumenta de tamanho. Contudo, esse deslocamento não ultrapassa 20 cm^{-1} e pode ser completamente entendido uma vez que ele se trata na verdade de uma banda formada pela sobreposição (*overlap*) de diferentes modos relativos a estiramentos das ligações CH no plano da molécula. Durante a otimização, esses modos podem se degenerar por conta de pequenas quebras da simetria da molécula, o que acaba por gerar flutuações na posição final do pico correspondente a essa banda. Conforme a molécula cresce, aumenta o número de átomos e com ele o número de graus de liberdade da molécula. O aumento da mobilidade atômica facilita a quebra de simetria, que por sua vez torna esse efeito da mobilidade da banda de estiramento CH mais intenso (6).

O mesmo fenômeno pode ser visto novamente no espectro com a banda mais proeminente na região $950 - 1000\text{ cm}^{-1}$, que também está ligada a estiramentos C-H. Nessa banda em particular, o movimento dos átomos de hidrogênio é perpendicular ao plano. Como esses modos apresentam maior complexidade, envolvendo movimentos que naturalmente quebram a geometria plana, é esperado que essa variação de posição seja maior que a vista na banda de estiramento CH no plano. Isso se verifica com uma variação de posição que chega a aproximadamente 50 cm^{-1} .

Isso também ocorre com o pico em 1250 cm^{-1} , que se desloca para a esquerda com o

crescimento da molécula, ganhando cada vez mais intensidade em relação aos outros picos. Esse efeito acaba tornando o pico em 1200cm^{-1} praticamente imperceptível no espectro da molécula de $\text{C}_{150}\text{H}_{30}$. Esses dois picos estão relacionados a estiramentos assimétricos e simétricos das ligações CC no plano da molécula e são vistos em destaque na figura 6.

Também vimos que o pico mais intenso do espectro, justamente o pico em 1250cm^{-1} , se torna cada vez mais intenso conforme a molécula cresce, enquanto picos de baixa intensidade se tornam cada vez menos intensos em relação a ele. Esse pico envolve unicamente modos vibracionais relacionados a ligações CC, enquanto os picos menores envolvem, em sua maioria, deformações e estiramentos de ligações CH. Com isso, a assinatura espectral das bordas se torna cada vez mais fraca conforme a cresce em área. Isso pode ser considerado como uma vantagem: O uso de uma molécula pequena como o coroneno, ao mesmo tempo, dá informações sobre as ligações CC como as vistas nos grandes PAHs e mantém uma forte assinatura de bordas, isso é, de ligações CH. Essas assinaturas nem sempre são facilmente visíveis em experimento.

Outro fato importante que foi verificado com nossos testes é que o coroneno mostra razões entre as intensidades de picos muito diferentes quando comparando com as mesmas razões obtidas para as moléculas maiores. Isso pode ser visto claramente nos já citados picos em 950cm^{-1} , 1200cm^{-1} e 1250cm^{-1} , aproximadamente. Além disso, o coroneno exibe um maior número de picos relativamente intensos que as moléculas maiores. Ressaltamos que essas observações levam em conta as intensidades relativas entre picos, e não as intensidades absolutas de cada pico. Isso acontece principalmente porque o pico mais intenso varia muito de intensidade absoluta quando a molécula aumenta de tamanho. Ao mesmo tempo, os demais picos crescem num ritmo mais modesto ou não crescem.

Mais uma vez, isso pode ser encarado como uma vantagem para nossa escolha de modelo: O coroneno apresenta de maneira consistente os picos mais intensos vistos em moléculas maiores com pequenas flutuações de posição. Além disso, ganhamos em intensidade de picos que seriam praticamente imperceptíveis em moléculas maiores ou no experimento. As comparações entre dados experimentais com os obtidos por esse modelo podem ser úteis para indicar fraquezas de nível de teoria (por exemplo por apresentar picos intensos imperceptíveis no experimento ou vice e versa) ou ainda indicar a necessidade de refinamentos experimentais (indicando, por exemplo, que uma maior resolução espectral ou amostras mais puras deveriam ser obtidas para que um dado efeito esperado seja observado, o que nem sempre é possível).

Vale salientar que as contribuições de grupos funcionais à assinatura IR de uma molécula são geralmente bem localizadas. Desta forma, a comparação vista aqui deve ser a mesma vista em moléculas análogas funcionalizadas, desde que se mantenham os tipos de grupos utilizados. Infelizmente, grandes moléculas, como em $\text{C}_{150}\text{H}_{30}$, funcionalizadas com grupos oxigenados na mesma proporção C:O:H que obtivemos em nosso modelo seriam

muito complexas para realizarmos cálculos de espectro IR¹, mesmo via AM1.

Em suma, os principais aspectos da assinatura IR são os mesmos, independente do tamanho da molécula que escolhemos para nosso modelo. Isso mostra que o coroneno pode ser usado como um modelo para representar moléculas de GO de diversos tamanhos diferentes, o que é o caso das amostras obtidas no laboratório. Além disso, o tamanho reduzido da molécula torna possível a obtenção clara de picos não tão claros em moléculas maiores, podendo assim trazer novas informações e auxiliar na compreensão do espectro vibracional do GO.

3.2 Espectro e estrutura do Coroneno Funcionalizado

Começamos essa etapa do trabalho por analisar como cada grupo funcional - hidroxila, carboxila e ponte epoxi - afeta individualmente o espectro do coroneno quando ligados a cada uma das três posições não equivalentes A, B e C mostrados na figura 3. A hidroxila e a carboxila se ligam à molécula por meio de uma ligação covalente simples e com isso suas estabilidades e assinaturas espectrais foram obtidas para cada uma das três posições de simetria. A ponte epóxi, Durante os passos de otimização, se liga à molécula rompendo uma ligação ressonante ou dupla e tornando-a parte de um anel. Com isso, esse grupo foi testado na ligação entre dois átomos vizinhos do tipo A [A-A], entre um átomo do tipo A e do tipo C [A-C] e entre um átomo do tipo B e um do tipo C [B-C], em todos os casos uma ligação ressonante foi rompida durante os passos de otimização para se converter no anel característico da ponte epoxi. Para cada uma das moléculas de teste, foram calculados três espectros (IR-AM1, IR-B3LYP e RAMAN-B3LYP). Devido ao grande volume de resultados e visando uma melhor apresentação dos mesmos, esses dados estão colocados no Anexo A.

Em suma, a ponte epóxi se mostrou estável via otimização em ambos os métodos, mas apenas na configuração onde a ligação alvo era uma ligação A-C. Apesar de nossas pre-otimizações com mecânica molecular mostrarem todas as três configurações como estáveis, o resultados obtidos via AM1 e via DFT concordam entre si, mostrando que fora da configuração A-C, os passos de otimização são tais que a ponte se rompe e o oxigênio se solta da folha. No caso A-C, a geometria converge em poucos passos e a molécula permanece com a ponte epóxi na mesma posição, o que indica a estabilidade desta configuração. Além disso nossos resultados apontam para o fato de que a ponte epoxi se mostra muito dependente da estabilidade da folha, por se mostrar uma geometria muito peculiar e bastante tensionada, onde os carbonos sp³ da base do funcional estão em

¹ Destacamos que essa é uma limitação do próprio método, e não uma limitação do software ou de recursos de hardware. Cálculos dessa magnitude são geralmente realizados com o auxílio de funções de base deslocalizadas, como por exemplo ondas planas. Outra alternativa seria o uso de um modelo periódico, que foge do escopo de nosso estudo.

uma geometria deformada do tetraedro esperado.

Outro fato interessante é que a hidroxila foi o radical que produziu as moléculas de mais rápida convergência, atingindo geometrias altamente estáveis. Esse resultado se verifica nas três posições em que o radical foi testado e em ambos os níveis de teoria. Também foi visto que a funcionalização com esse radical gerou bem menos impacto na geometria da molécula quando comparado com os demais. Além disso, a carboxila se mostrou mais estável em carbonos do tipo A e do tipo B (no centro e na borda da folha), indicando uma preferência por evitar carbonos do tipo C.

Foi observado que para moléculas similares, i.e. isômeros, estudadas a energia total da molécula não se altera mais do que a energia térmica de moléculas de mesmo tamanho à temperatura ambiente. Desta forma, as nossas escolhas entre isômeros é baseada em nada mais que conveniência quanto a montagem do modelo. A energia de cada molécula estudada segue no anexo A.

Também é válido mencionar que focamos nossas escolhas de posições para a funcionalização do modelo em estabilidade e energia da molécula obtida ao invés de energias de formação, o que é o mais usual ao estudar como radicais se formam. Nossas escolhas para gerar a geometria do modelo se provaram boas pela qualidade de nossos resultados e pela concordância dos mesmos com nossos dados experimentais.

3.3 Coroneno Funcionalizado como um Modelo de GO

Com as informações obtidas via análise e discussão das otimizações feita na seção anterior, começamos a construção do modelo que usamos para descrever o GO.

Primeiramente, a ponte epóxi foi posicionada na ligação entre um carbono do tipo A e outro do tipo C, uma vez que essa foi a única configuração que se mostrou estável via otimização. A hidroxila e a carboxila tinham maior liberdade de posicionamento, uma vez que os cálculos mostraram que não há diferença energética significativa entre a funcionalização na posição A e a na B, isso é, a diferença entre as energias obtidas para estas geometrias é menor que a energia térmica à temperatura ambiente. Assim, a carboxila foi fixada em um carbono do tipo A, uma vez que esse arranjo se mostrou mais estável. A hidroxila foi fixada em um carbono do tipo B. o arranjo final da molécula pode ser visto na figura 7.

Uma vez a molécula montada, foram realizados os cálculos de otimização e espectro IR e Raman para a mesma. As figuras 8 e 9 mostram os espectros IR obtidos para nosso modelo via AM1 e B3LYP, respectivamente, e a figura 10 mostra o espectro Raman do modelo obtido via B3LYP. Para facilitar a comparação e a interpretação de nossos dados, nós exibimos nessas figuras os espectros obtidos para o coroneno, do coroneno

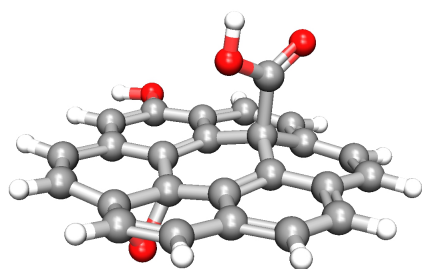


Figura 7 – Representação gráfica da geometria B3LYP obtida para a molécula modelo para o estudo de GO, construída a partir de funcionalização de coroneno.

funcionalizado com cada um dos radicais de interesse nas posições escolhidas e o espectro do modelo de GO completo, como foi mostrado na figura 7.

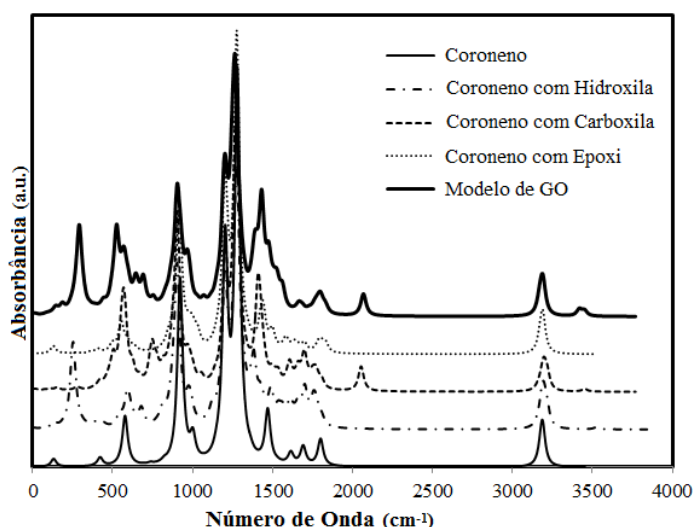


Figura 8 – Espectro IR teórico obtido para as moléculas de interesse via AM1.

Os picos Raman e IR exibidos na assinatura do nosso modelo proposto de GO podem ser vistos em sua grande maioria em algumas (picos de grupos funcionais específicos) ou em todas (picos relacionados a ligações do coroneno) as moléculas menores. Isso mostra que mesmo em face das pequenas flutuações de geometria, os métodos que estamos utilizando são consistentes ao longo de todas as otimizações². Além disso vemos um espectro com muitos picos de intensidade relativa alta. Isso, como já discutimos, é uma característica do modelo molecular finito que adotamos.

Nas tabelas 1 e 2, os modos vibracionais observados e suas respectivas frequências espectrais e intensidades relativas são mostrados. Aqui usamos o seguinte código para

² É possível afirmar isso uma vez que já falamos que em espectros vibracionais, de um modo geral, a contribuição dos grupos funcionais à assinatura espectral é bem definida e localizada. Esse fato é fundamental para que se possa fazer a identificação de um pico como causado por um único grupo funcional, mesmo que o modo vibracional associado a ele seja um modo coletivo da molécula.

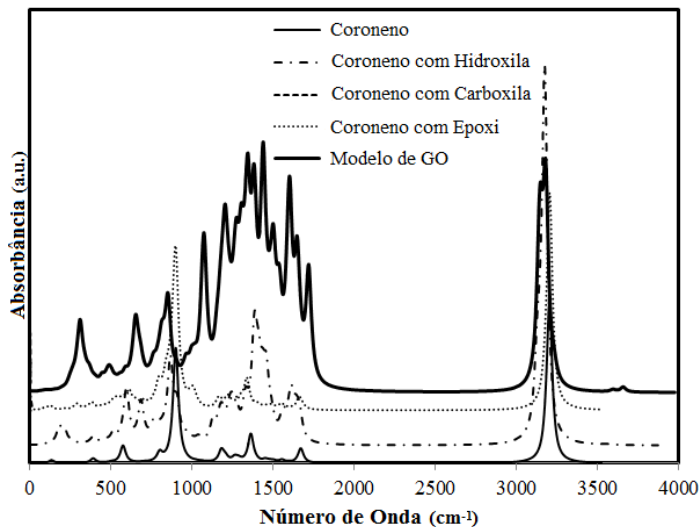


Figura 9 – Espectro IR teórico obtido para as moléculas de interesse via B3LYP.

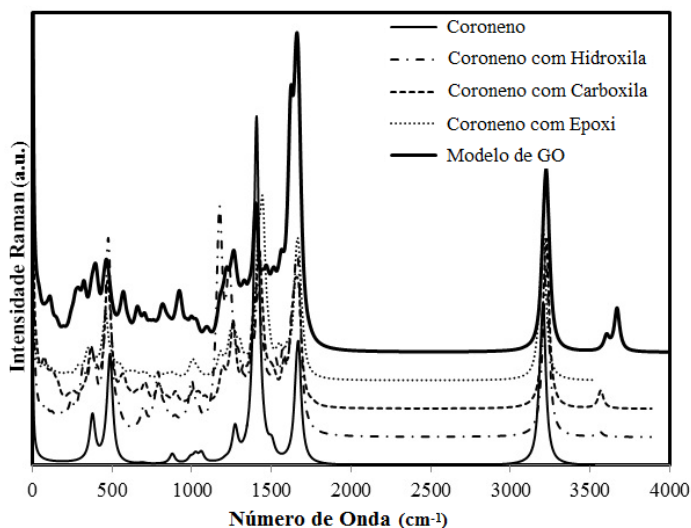


Figura 10 – Espectro Raman teórico obtido para as moléculas de interesse via B3LYP.

descrever a intensidade relativa dos picos: [vw] para *very weak* (muito fraco), [w] para *weak* (fraco), [s] para *strong* (forte) e [vs] para *very strong* (muito forte). Vale lembrar que temos como referência de [vs] o pico mais intenso do espectro. Ao comparar os espectros obtidos via AM1 e via B3LYP, fica claro que os métodos não concordam bem em termos de intensidades de picos. Todavia, pela leitura das tabelas vemos que os métodos concordam significativamente com relação às frequências espectrais (i.e. quanto à posição dos picos), quanto aos modos vibracionais e quanto à atribuição, que fica assim obtida única e exclusivamente via cálculo.

Com uma observação cautelosa da tabela 1, podemos ver que dois modos distintos são associados ao mesmo tipo de vibração ($\delta_s(C-C)$). Isso ocorre porque novos grupos foram adicionados à molécula, gerando uma quebra de simetria que leva a uma

Tabela 1 – Atribuição dos picos encontrados no espectro Raman teórico, via B3LYP, obtido para o modelo de GO baseado em coroneno.

Modo Vibracional	Grupo	Número de Onda (cm^{-1})[Intensidade]
$\delta(C - C) + \nu(COH)$	-COOH	670[vw]
$\nu_{oop}(CH)$	-H	786[w]
$\nu(OH) + \nu(C = O)$	-OH	1077[vw]
$\delta(C - C) + \nu(CH)$	Carbonos	1164[w]
$\delta_s(C - C)$	-O- (epoxi)	1340[w]
$\delta_{as}(C - C) + \nu(CH)$	Carbonos	1387[vs]
$\delta_s(C - C)$	Carbonos	1529[s]
$\delta_s(C - C)$	Carbonos	1654[vs]
$\nu(CH)$	-H	1603[vs]
$\delta(CH)$	-H	3185[vs]

Tabela 2 – Atribuição dos picos encontrados nos espectros IR teóricos, via AM1 e B3LYP, obtidos para o modelo de GO baseado em coroneno.

Modo Vibracional	Grupo	AM1	DFT
		Núm. de Onda(cm^{-1})[Int.]	Núm. de Onda(cm^{-1})[Int.]
$\nu_{oop}(OH)$	-COOH	524[s]	652[s]
$\nu_{oop}(CH)$	Carbonos	804 - 980[vs]	800 - 852[vs]
$\delta(C - O)$	-COOH + epoxi	915 - 992[s]	998[w]
$\delta(CC)[sp^3]$	-COOH + epoxi	1028-1070[w]	1068[vs]
$\nu(COH)$	-COOH	1432[vs]	1314[vw]
$\nu(CH)$	Carbonos	1264 - 1414[vs]	1439 - 1484[vs]
$\delta(CC)[sp^2]$	Carbonos	1630 - 1700[vw]	1063 - 1668[s]
$\delta(C - O)$	-OH	1801[s]	1668[vw]
$\delta(C = O)$	-COOH	2068[s]	1720[vs]
$\delta(CH)$	Carbonos	3169 - 3193[s]	3139 - 3232[vs]
$\delta(OH)$	-COOH	3419[w]	3596[vw]
$\delta(OH)$	-OH	3451[w]	3658[vw]

Os valores apresentados como em “804-980” significam que múltiplos picos de mesma atribuição foram encontrados nesse intervalo.

quebra da degenerescência de energia nos estados de fônons, i.e. nos estados vibracionais auto-sustentáveis da molécula. Na literatura, é possível achar artigos dando destaque a esses dois picos em dados de espectroscopia Raman experimental [29].

Uma análise mais detalhada dessas tabelas vai ser realizada ao longo do próximo capítulo, durante a comparação com os dados experimentais.

4 Comparação com os Dados Experimentais

No sentido de verificar a boa concordância de nossos resultados com dados experimentais, obtivemos os espectros Raman e IR para o GO sintetizado quimicamente.

As amostras de GO foram obtidas por meio da oxidação, por agentes químicos, de flocos de grafite em meio líquido, processo esse baseado em uma modificação do método desenvolvido por Hummers e Offemam[30]¹. O método consiste de uma pré-exfoliação dos flocos de grafite, seguida de uma forte oxidação em uma solução ácida. Após isolado e neutralizado, o GO foi transferido para um substrato de Si/SiO₂ no qual as medidas de Raman foram realizadas a uma energia de excitação de 2,33eV em um espectrômetro Senterra (Bruker Corporation). As medidas de IR (obtidas por meio da Transformada de Fourier da luz transmitida pela amostra, uma vez exposta a radiação infravermelha) foram tomadas sobre filmes finos de GO, sem substrato, em um espectrômetro Vertex 70 (Bruker Corporation).

A figura 11 mostra a transmitância IR medida experimentalmente, plotada junto com os resultados teóricos obtidos via AM1 e B3LYP. As intensidades experimentais discordam das intensidades teóricas de maneira evidente, porém lembremos que as intensidades previstas para o mesmo pico já variam muito entre os dois métodos. Contudo, se repete a boa concordância entre as posições no espectro dos picos mais intensos, sendo esses reproduzidos por ambos os níveis de teoria. A comparação numérica entre as posições de picos experimentais e picos teóricos pode ser vista em detalhes na tabela 3.

Muitos desses picos estão em completa concordância com outras atribuições espectrais comumente encontradas na literatura [31, 32, 33, 34], mas também obtivemos todos os picos de intensidade significativa medidos no experimento, com a exceção de picos relativos ao meio. Esses resultados trazem consigo novas atribuições e também uma confirmação à dois níveis de teoria de algumas dúvidas comuns na atribuição de espectros IR de GO. Por exemplo, o pico em 980cm⁻¹ do espectro experimental é citado na literatura como possivelmente relacionado às pontes epóxi [34]. Nossos resultados reforçam essa hipótese por meio de confirmar que essa assinatura está vinculada a vibrações C-O presentes nas pontes epoxi e nas carboxilas, como pode ser visto comparando os dados da tabela 3 e da tabela 2.

Os resultados de espectro Raman teóricos e experimentais são comparados na figura 12. Mais uma vez, podemos ver uma boa concordância entre teoria e experimento a menos de intensidades, analogamente aos resultados de IR. Os picos mais relevantes do espectro

¹ Todo o processo de síntese foi conduzido na própria UFJF, pelo doutorando Alessandro H. Lima, sobre a supervisão do Prof. Welber G. Quirino. Toda a preparação se deu no na Sala de Preparo de Amostras do Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO), de uso do grupo NANO.

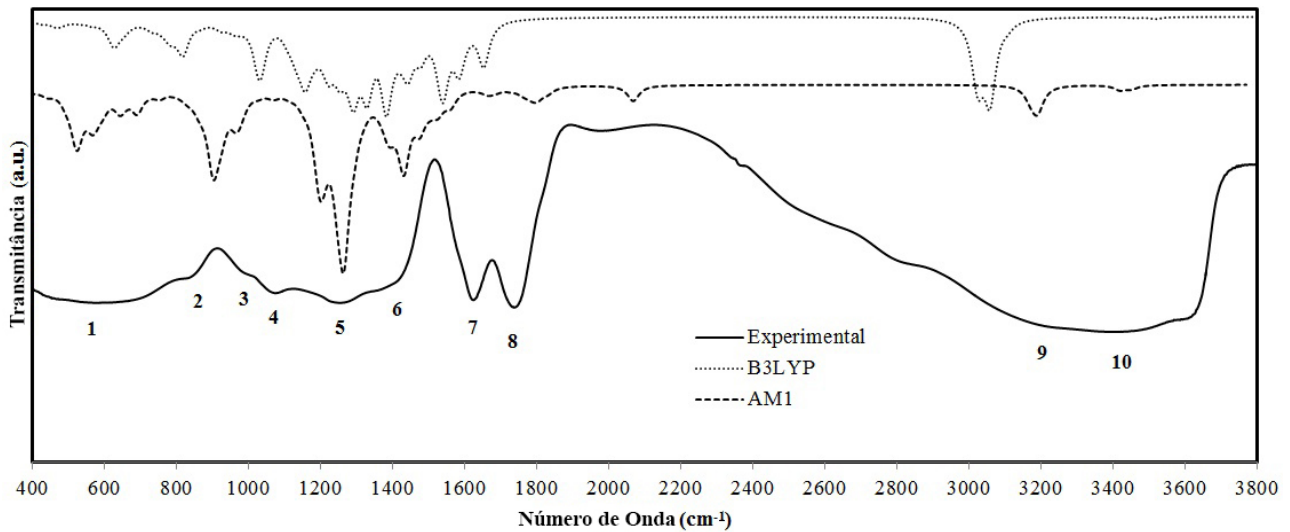


Figura 11 – Espectros IR teóricos e espectro IR experimental obtidos para o GO.

Tabela 3 – Comparação entre as posições de picos obtidas nos cálculos e no experimento.

Numeração do Pico	Experimental	AM1	B3LYP
1	600	524	652
2	850	804 - 980	800 - 852
3	980	915 - 992	998
4	1070	1028, 1069	1068
5	1250	1432	1314
6	1430	1264 - 1414	1439 - 1484
7	1620	1630 - 1700	1063 - 1668
8 ^a	1720	1801	1668
		2068	1720
9	3100 - 3300	3169 - 3193	3139 - 3232
10 ^a	3300 - 3600	3419	3596
		3451	3658

Todos os valores estão em cm^{-1} .

^a Os picos 8 e 10 tem dois valores teóricos porque identificamos duas assinaturas teóricas compatíveis com a posição do pico experimental.

aqui são o da banda D, que está relacionado a um modo respiratório (*breathing mode*) dos anéis hexagonais de carbono da folha e se torna presente no experimento graças a quebras de simetria por defeitos, e o da banda G, que está relacionada a modos tangenciais das ligações entre carbonos sp^2 . As bandas D e G experimentais foram encontradas nas posições 1337cm^{-1} e 1597cm^{-1} , respectivamente, enquanto os picos equivalentes calculados via B3LYP tem posições 1333cm^{-1} e 1590cm^{-1} , respectivamente². Esse resultado é fascinante por mostrar a eficiência de nosso modelo, junto ao nível de teoria, em respeito à boa

² Em função de tornar possível a comparação de frequências teóricas B3LYP e frequências Raman experimentais, foi mostrado em [35] que devemos multiplicar os dados teóricos por um fator de escala. no caso particular do funcional B3LYP, esse fator é estimado como 0,9614.

estimativa de posições em espectro Raman.

Também podemos notar na figura 12 que alguns picos estão presentes apenas na assinatura teórica. Esse é o caso dos cinco primeiros picos mostrados na tabela 1. Esses picos são associados a radicais como a carboxila ou a ponte epoxi. Picos como estes geralmente não são perceptíveis no espectro Raman experimental porque sua contribuição é muito pequena em comparação aos modos relativos aos átomos de carbono. Além disso, em grandes moléculas a periodicidade é um fator chave para o aumento da intensidade do sinal Raman dos picos. Numa molécula de GO real, os átomos de carbono apresentam uma estrutura muito mais periódica que a dos grupos funcionais, o que influi em suas assinaturas espectrais. É importante ter em mente que picos Raman em sistemas relacionados ao grafite sempre ocorrem devido a transições entre estados eletrônicos reais[36]. Em consequência disso, a intensidade relativa Raman dos picos associados à folha aumenta significativamente como pode ser visto nas medidas experimentais.

Contudo, esses picos adicionais já foram discutidos no estudo da influência do tamanho da folha de coroneno ao modelo e podem ser considerados como um ganho de informação em relação às medidas experimentais. Eventualmente, esses picos podem ser vistos direta ou indiretamente em experimentos neste ou em outro sistema. Previsões teóricas anteriores podem ser úteis para a indentação e para o entendimento dos mesmos, por já contar com a associação aos modos vibracionais em um estudo de nível atômico.

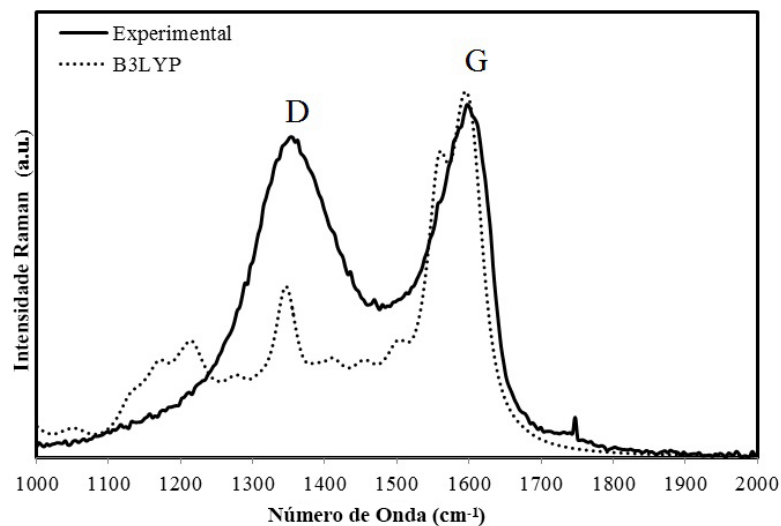


Figura 12 – Espectro Raman teórico e experimental obtido para no GO. A energia de excitação é de 2,33eV (532nm).

5 Estendendo o Resultado para Moléculas Maiores

Nossos resultados mostraram que é possível criar um modelo para reprodução do espectro e fazer inferências quanto à estrutura do óxido de grafeno. Contudo, esses não são os únicos fenômenos físicos de interesse quanto a esse material. O óxido de grafeno já foi apresentado na introdução como responsável por vários tipos de aplicações tecnológicas diretas e cada uma destas exige um tipo de modelagem adequada, muitas vezes por meio de modelos moleculares maiores que o aqui estudado.

Como também já foi dito, baseamos nosso modelo no modelo experimentalmente proposto por Heyong He *et al* [19], que é conhecido como o modelo de Lerf-Klinowski. Esse modelo (que propõem que, atomisticamente, o óxido de grafeno é formado por folhas de grafeno funcionalizadas com pontes epóxi, hidroxilas e carboxilas) é um exemplo de como técnicas experimentais podem nos ajudar a inferir detalhes para ajudar a construção do modelo teórico.

Dentre as técnicas usadas para construir o modelo de Lerf-Klinowski, se destaca o uso da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A ideia básica do XPS é a de incidir um feixe de raios X sobre a amostra. Pelo efeito fotoelétrico, elétrons podem absorver energia da radiação incidente e são ejetados do material com energia cinética equivalente à do fóton absorvido menos a energia do orbital molecular (estado eletrônico ligado) no qual o elétron estava. Com isso, os elétrons coletados por um detector podem ser contados quanto à energia cinética, gerando um gráfico de contagens eletrônicas por energia cinética. Após uma análise detalhada, podemos extrair dados interessantes desse espectro, como por exemplo a porcentagem média de elétrons que foram arrancados de ligações que envolviam uma certa espécie atômica. De maneira indireta, estaríamos determinando a proporção entre as espécies atômicas em uma amostra.

Uma análise mais complicada, mas ainda assim possível, seria a obtenção do número de ligações de um certo tipo em relação ao número total de ligações. O problema de uma análise desse tipo para o óxido de grafeno é que a análise XPS parte do pressuposto que, ao menos na escala do diâmetro do feixe de raios X incidente, a amostra é homogênea. Todavia, essa aproximação não é boa para o GO graças a presença de estruturas de meso-escala como a já citada formação de domínios [22]. Com isso, um dado tão específico exigiria uma análise mais rigorosa da estrutura da folha em nano-escala, obtendo dados quantitativos locais. A proporção das espécies atômicas também é uma grandeza que flutua localmente na meso-escala. Porém para a construção de um modelo atomístico, ela pode servir de base para um fragmento que descreva o comportamento razoável da

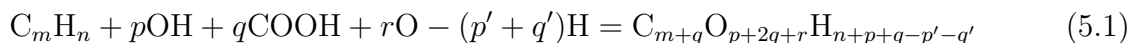
amostra estudada. Claro, cabe ao pesquisador a arte de analisar que dados ele deve ou não considerar de ajuda na construção do modelo, e isso varia para cada experimento ou fenômeno simulado.

Outros dados experimentais úteis podem ser os dados de Raman e IR, que foram os que usamos nesse trabalho. Além disso, mesmo para sistemas com um elevado nível de desordem atômica, a difração de raios X (XRD) pode dar informações valiosas quanto à grupos de simetria global da amostra ou ainda o comprimento médio de ligação no material. Para modelos próximos à meso-escala, o imageamento Raman acompanhado de uma identificação detalhada dos picos (como a feita aqui) pode indicar quais regiões na folha estão mais amorfizadas ou possuem uma população mais elevada de um certo grupo funcional. Imagens de microscopia podem ainda ser usadas para entender a estrutura adotada pelas folhas em cada tipo de situação.

De um modo geral, uma vez escolhido o conjunto de dados experimentais de suporte, para se adequar a eles, temos que funcionalizar a folha de grafeno escolhida de uma maneira adequada. Esse problema começa, na verdade, com a escolha de uma folha de grafeno de tamanho adequado ao problema em questão. Chamaremos essa folha de $C_M H_N$. Em seguida, baseado nos dados experimentais, escolhemos os grupos funcionais de interesse. Pra exemplificar, trabalharemos com os grupos já estudados: ponte epóxi (-O-), carboxila (-COOH) e hidroxila (-OH).

Vamos propor que concluímos que vamos funcionalizar a molécula com p grupos hidroxila (dos quais p' estão na borda e substituem hidrogênios), q grupos carboxila (dos quais q' substituem hidrogênios) e r grupos epóxi. Em um modelo com cargas, seria necessário considerar que o mesmo pode adquirir carga negativa à medida que adicionamos grupos funcionais, o que complica muito o problema. Porém, um mecanismo fundamental da síntese química do óxido de grafeno faz com que o meio roube os elétrons sobressalentes da molécula, o que permite que para esse trabalho possamos ignorar o balanceamento de cargas e supor uma molécula final invariavelmente neutra¹ Vale lembrar que essa restrição aqui é apenas para exemplificar o método e não nos diz nada a respeito de que nossas moléculas finais seriam de camada aberta ou fechada. considerar esse aspecto traz ainda mais variáveis para o balanceamento.

Sem pensar no problema do posicionamento dos grupos por hora, vamos ver como fica a estequiometria da molécula funcionalizada:



Como já dito, m e n vêm da escolha da folha de grafeno de trabalho inicial,

¹ Na parte II do texto, discutiremos mais esse mecanismo, relacionado à natureza ácida do meio de síntese.

então são os parâmetros p , p' , q , q' e r que devem ser ajustados para fitar os dados experimentais. Como eles devem ser fitados é um problema que depende do conjunto de dados experimentais com que você escolhe trabalhar. Tratar um modelo com cargas, acabaria introduzindo uma nova equação para o balanceamento e acabaríamos tendo que introduzir um cátion (H^+ , por exemplo) na equação anterior, gerando mais uma variável.

Para exemplificar como extrair os valores citados, vamos usar o caso em que dispomos da proporção entre as populações das espécies atômicas, isso é, conhecemos C:O:H. Com base nesse dado, podemos calcular facilmente as porcentagens de população de cada espécie (ρ_H , ρ_O e ρ_C), definida como o número de átomos da espécie em particular dividido pelo número total de átomos. Podemos assim construir o sistema a seguir:

$$\begin{cases} \rho_C &= \frac{m+q}{m+n+2p+4q+r-p'-q'} \\ \rho_O &= \frac{p+2q+r}{m+n+2p+4q+r-p'-q'} \\ \rho_H &= \frac{n+p+q-p'-q'}{m+n+2p+4q+r-p'-q'} \end{cases} \quad (5.2)$$

Temos então um total de três equações para 5 variáveis à determinar. Isso ainda não fixa os nossos resultados, mas se o sistema for possível já diminui nosso espaço de configurações possíveis consideravelmente. Nesse momento, o autor pode optar por escolher por conta própria, propondo valores que julgue coerentes, por algum motivo razoável, para duas das constantes a determinar e obtendo os valores das demais para o sistema acima.

Outra consideração que pode ser útil é propor uma relação entre as populações de grupos funcionais com base em dados experimentais ou em alguma limitação do modelo. Em um modelo pequeno com expectativa de reproduzir dados vibracionais, como foi nosso caso, é interessante que todos os tipos de grupos funcionais estejam igualmente representados no modelo, o que pode ser encarado como a condição $p = q = r$, adicionando duas equações ao sistema. Outra consideração que pode ser feita do ponto de vista matemático, como por exemplo $p \geq p'$, $q \geq q'$, $p \geq 0$, $q \geq 0$, $r > 0$, $p' \geq 0$ e $q' \geq 0$. Essas últimas sete equações não dão uma informação concreta quanto a um resultado exato, mas ajudam a tomar a escolha de uma solução que se adequa às condições matemáticas impostas pela natureza do problema. Isso é, escolher p negativo seria o mesmo que “retirar” hidroxilas da folha que já não tem nenhum.

Uma vez que todas as constantes forem escolhidas adequadamente, podemos partir para montagem final do modelo. É razoável considerar uma distribuição aleatória de defeitos e funcionais quando estudamos superfícies irregulares[37]. Nesses casos é útil considerar uma distribuição fractal ou pseudo aleatória dos grupos ao longo da superfície, de acordo com o que se adequa ao modelo. Na literatura, é possível encontrar muitos modelos de como isso pode ser implementado[37, 38]. O modelo pode ainda optar por uma distribuição que descreva os dados de imageamento Raman, caso disponha destes dados,

ou ainda usar uma distribuição escolhida em termos de estabilidade e de energias (ideia adotada neste trabalho).

O pesquisador que pensa em investir em um modelo maior deve ainda ter em mente que quanto maior é a molécula, mais difícil se torna o tratamento atomístico do ponto de vista de recursos computacionais. Além disso, num modelo grande se torna cada vez mais forte o efeito de interações entre grupos funcionais e entre a molécula de GO e o meio para a geometria e para as características físicas do sistema. A inclusão destes aspectos trazem luz a muitos aspectos interessantes de serem estudados, mas seu custo elevado exige que estes aspectos do modelo sejam estudados com cautela sempre que um novo problema for atacado.

6 Conclusão

Nessa parte do trabalho, apresentamos um modelo teórico para o estudo do espectro e da estrutura atomística óxido de grafeno baseado em uma molécula bem menor e mais simples, o coroneno. O coroneno funcionalizado, apesar de não reproduzir as mesmas intensidades espectrais vistas em moléculas maiores, se mostrou muito eficiente ao prever as posições dos picos mais intensos da assinatura espectral Raman e IR do GO.

Os níveis de teoria usados (AM1 e B3LYP) discordam muito em termos de intensidades, contudo eles apresentaram basicamente as mesmas posições de picos e atribuições espectrais. Além disso, observamos que o espectro Raman apresenta menos picos relativos a grupos funcionais que o espectro IR, assim como o visto no experimento.

Em nossos cálculos de espectro IR, todos os picos mais intensos encontrados no experimento se mostraram visíveis tanto nos resultados B3LYP quanto nos AM1. Essa concordância é fundamental para uma atribuição mais segura dos picos e confirma que nosso modelo foi suficiente para fornecer dados importantes como cada um dos grupos contidos nele influencia na assinatura espectral. Ainda, o resultado exemplifica a eficiência de cálculos semi empíricos, caso do AM1, na previsão de posições de picos em espectros vibracionais.

Os cálculos Raman mostraram vários picos que não podem ser identificados nos dados obtidos via experimento. Esses picos estão geralmente relacionados a grupos funcionais que não dão uma contribuição significativa à assinatura Raman, mesmo estando presentes na amostra experimental. Todavia, esses dados representam um ganho de informação para o entendimento do GO a nível molecular e atomístico e podem ser úteis para explicar dados experimentais no futuro.

Por fim, apresentamos os conceitos básicos que devem ser levados em conta para a construção de modelos moleculares maiores do óxido de grafeno tendo em vista os resultados aqui obtidos. Assim, esse material pode ser usado como ferramenta para a construção de modelos que sejam úteis em futuros estudos.

Parte II

Formação dos Radicais Oxigenados em Óxido de Grafeno por Meio do Íon Sulfato

1 Introdução

Na parte anterior desta dissertação, demos um apanhado geral do material que estamos estudando, o Óxido de Grafeno (GO). Nessa segunda parte, focaremos com particular interesse na síntese do mesmo.

O Óxido de Grafeno foi primeiramente obtido por Benjamin C. Brodie em 1859, a partir do tratamento de grafite sólido com uma mistura concentrada de cloreto de potássio (KCl) e ácido nítrico (HNO_3). O que Brodie obteve foi a formação de uma placa de cor amarelada e semitransparente sobre o grafite, que seus estudos indicavam ter fórmula $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_5$. Em seu artigo, Brodie[39] chega a comparar esse material com outros já existentes, porém apenas por inferência. O processo de síntese por ele proposto tem como agravante a periculosidade dos reagentes envolvidos e por isso seu uso não é muito difundido na literatura.

Foi em 1975 que Hummers e Offeman publicaram um artigo[30] no qual descreviam um método de síntese do óxido de grafeno mais seguro e eficiente que o que Brodie já havia proposto. Esse método utilizava uma mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4), nitrato de sódio (NaNO_3) e permanganato de potássio (KMnO_4). A popularidade deste método foi tão grande que até hoje ele é usado por diversos autores, com apenas algumas modificações[5, 6].

O processo de esfoliação química de Grafite para a obtenção de grafeno se baseia em três passos simples: Na expansão, na oxidação e na redução do composto. Na expansão, são empregadas técnicas que visam primariamente aumentar a distância média entre as folhas de grafeno que naturalmente se encontram empilhadas no grafite. Nessa etapa, é comum utilizar métodos físicos (como a expansão térmica[40], exposição à ultra-som ou exposição à microondas) e métodos químicos (como a aplicação de ácido oxálico ($(\text{COOH})_2$) ou outros compostos que liberem carboxilas, que ao se ligarem às extremidades das folhas de grafeno, acabam por alterar sua geometria e viabilizar a separação mais eficaz das camadas [23]. Obviamente, muitos trabalhos saem nessa área e estes métodos estão constantemente sobre avaliação e sofrem várias revisões.

A oxidação é etapa na qual o grafite expandido é de fato esfoliado. Essa etapa em si é a que configura a síntese do óxido de grafeno, sendo, portanto, na qual vários grupos optam por usar o método de Hummers. Porém, de um modo geral, se aplicam fortes oxidantes que causarão a deformação e a funcionalização das camadas do grafite expandido. O acúmulo de defeitos, tanto químicos quanto estruturais, gerados nesse processo é que vai levar ao desprendimento das folhas de grafeno. No entanto, há um preço a ser pago: O produto desse método é um grafite cheio de radicais indesejáveis para a maioria das aplicações de grafeno, uma vez que alteram significativamente sua assinatura espectrográfica (como

visto na Parte I) e suas características físicas. É o produto dessa etapa que usualmente chamamos Óxido de Grafeno (GO)[41]. Geralmente, são aplicados agentes oxidantes tais como ácidos fortes (é o caso do ácido sulfúrico, nosso foco aqui) e sais, além de agentes catalisadores[42].

Uma vez que o GO é obtido, o último passo é a redução do mesmo. Essa etapa se dá por aplicação de fortes agentes redutores. Não entraremos em muitos detalhes no que diz respeito a essa parte do processo.

Em termos químicos, durante a oxidação o que ocorre é a fixação de radicais oxigenados, tais como hidroxilas e pontes epoxi, na folha de grafeno. Todavia, sabemos que entre os reagentes não existem moléculas orgânicas que porventura doem esses radicais. Isso é que motiva este trabalho: Entender com mais detalhes como são formados os grupos funcionais oxigenados que normalmente surgem no GO.

Apesar do método de síntese acima ser difundido e bem utilizado, ainda há uma série de outras perguntas em aberto sobre exatamente como ele funciona. As modificações que o método sofreu ao longo dos anos acaba por tornar necessário uma continua revisão dos processos químicos envolvidos no mecanismo de síntese, uma vez que se trata de um processo demorado e de vários componentes.

Nessa parte do trabalho, utilizamos algumas reações previamente conhecidas na literatura como argumento base para estudarmos a oxidação de folhas de grafeno apenas por efeito da presença do íon sulfato. Realizamos uma busca, via otimização de geometria molecular, por configurações estáveis formadas por meio da interação do íon sulfato com os átomos de carbono, usando mais uma vez o coroneno como modelo molecular de folha de grafeno. A partir de nossos resultados, podemos inferir uma série de reações hipotéticas que por si só podem descrever um mecanismo de síntese de certos grupos oxigenados no óxido de grafeno. Além disso, sugerimos que íons poderiam ser estudados experimentalmente na síntese para que possamos verificar o caminho de reação proposto¹.

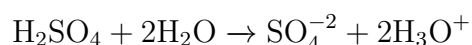
¹ Mais informações sobre estes testes também estão disponíveis no apêndice 2.

2 Metodologia

Utilizamos um modelo simplista, porém que se mostrou eficiente, de descrever os processos estruturais e químicos envolvidos na oxidação do grafeno. Estudaremos uma molécula de coroneno [C₂₄H₁₂] análoga a estudada na parte I. Já foi visto que a molécula de coroneno é eficiente pra descrever aspectos espectroscópicos e processos oxidativos das folhas de grafeno, o que por si só já é um bom argumento pra utilizar ela nessa parte do estudo. Além disso, nessa molécula temos a vantagem de dispor de um arranjo estrutural caracterizado pela presença de um anel que não possui nenhum hidrogênio ligado a ele, exatamente o mesmo arranjo dos anéis encontrados na folha de grafite infinita ideal.

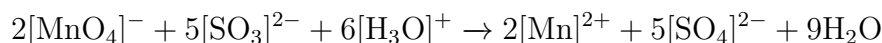
Como reagente, focaremos nossos esforços no ácido sulfúrico [H₂SO₄] [31]. Na verdade, quando essa molécula entra em solução aquosa, o que de fato temos é a presença do íon sulfato, fruto da dupla ionização desse ácido, que é ditada pela equação abaixo:

Ionização do Ácido Sulfúrico em Água:

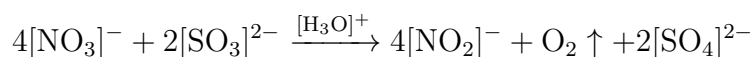


Obviamente, a síntese do óxido de grafeno pelo método de Hummers é um processo muito complexo, e seria muito esperar que o único agente oxidante presente na reação fosse o íon sulfato. Nossa premissa aqui não é atacar todo o processo de síntese, e sim apenas um conjunto específico de equações de equilíbrio que podem, hipoteticamente, reger subprocessos que ocorrem ao longo da síntese. A ideia de usar o ácido sulfúrico nasce a partir do seguinte raciocínio: Se o íon (SO₄)⁻² atacar a folha, no mínimo perderia um oxigênio para a mesma. Com isso, teríamos a formação de íons sulfito [(SO₃)⁻²]. É bem conhecido na literatura[43] que os íons (NO₃)⁻ e (MnO₄)⁻, ambas espécies inicialmente presentes na síntese, podem servir de agentes oxidantes, repopulando a solução rica em sulfito com íons sulfato. As equações que ditam esse processo podem ser vistas a seguir:

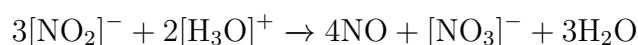
Atuação do Íon Permanganato Sobre o Íon Sulfito:



Atuação do Íon Nitrato Sobre o Íon Sulfito:



Possível Reoxidação do Íon Nitrito:



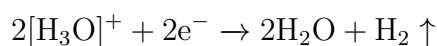
Sendo assim, é possível conceber um mecanismo de oxidação no qual o ácido sulfúrico seria o principal agente oxidante e os demais componentes adicionados à síntese se justificariam no intuito de serem agentes mantenedores da população de íons sulfato ao longo de todo o processo de síntese. Como já dito antes, a presença de outros agentes oxidantes na síntese é notória, porém é de se esperar que diversos processos distintos de oxidação ocorram em paralelo. O processo estudado aqui é uma hipótese, que precisa ser testado para ser consolidada. Falaremos mais disso durante a análise dos resultados.

Para entender como a oxidação ocorre, realizamos uma varredura estratégica de como o íon sulfato pode se ligar à molécula de coroneno. Partimos de uma das ligações do coroneno localizadas no anel central, o qual apresenta maior semelhança com os anéis encontrados numa folha de grafite. Sobre essa ligação colocamos o íon sulfato, variando sua posição ao longo da mesma tanto no que diz respeito à distância do plano do coroneno (Δy) quanto no deslocamento do íon na direção paralela à ligação (Δx). Sendo assim, ao todo montamos 49 estruturas diferentes. No esquema 13, podemos entender melhor como as estruturas foram montadas.

Uma vez montadas as 49 estruturas, a estabilidade e o rearranjo gerado pelo radical como foi colocado será estudada através de otimização de geometria. O método que estamos utilizando aqui mais uma vez foi o método de Aproximação Quadrática (QA). Esse método foca na derivada segunda do potencial no ponto como critério de otimização, e isso é muito importante para que a otimização encontre mínimos locais próximos às posições onde os radicais foram colocados, caso existam. Para o cálculo dos campos auto-consistentes (SCFs), usamos o Modelo de Austin 1 (AM1)[11] e usamos novamente o software GAMESS[27] para efetuar os cálculos.

Outro aspecto que deve ser pensado no nosso modelo é que estamos trabalhando com um sistema finito, isso é, com um número pequeno de átomos isolados do meio externo. Uma característica chave aqui é que o íon sulfato apresenta carga. Sendo assim, o sítio da rede onde ele se liga ficaria em um elétron sobressalente. Todavia, os elétrons têm grande mobilidade nas folhas de grafeno, o que faria com que uma carga extra possa ser facilmente transportada para outras partes da molécula que estejam carentes da mesma. Outro fato importante é que a síntese se dá em meio ácido, i.e. rico em $(\text{H}_3\text{O})^+$. O meio ácido poderia, durante algum mecanismo de reação, absorver eletros da molécula, fazendo assim com que o sítio formado tivesse carga nula. A absorção de elétrons pelo meio se dá pela equação:

Eliminação de Elétrons Livres no Meio Ácido:



Qualquer uma das duas hipóteses abre acesso ao sistema a uma gama de configurações e geometrias neutras que certamente não são as vistas em uma molécula carregada. No intuito observar também essas geometrias extras de nosso sistema, foram realizadas

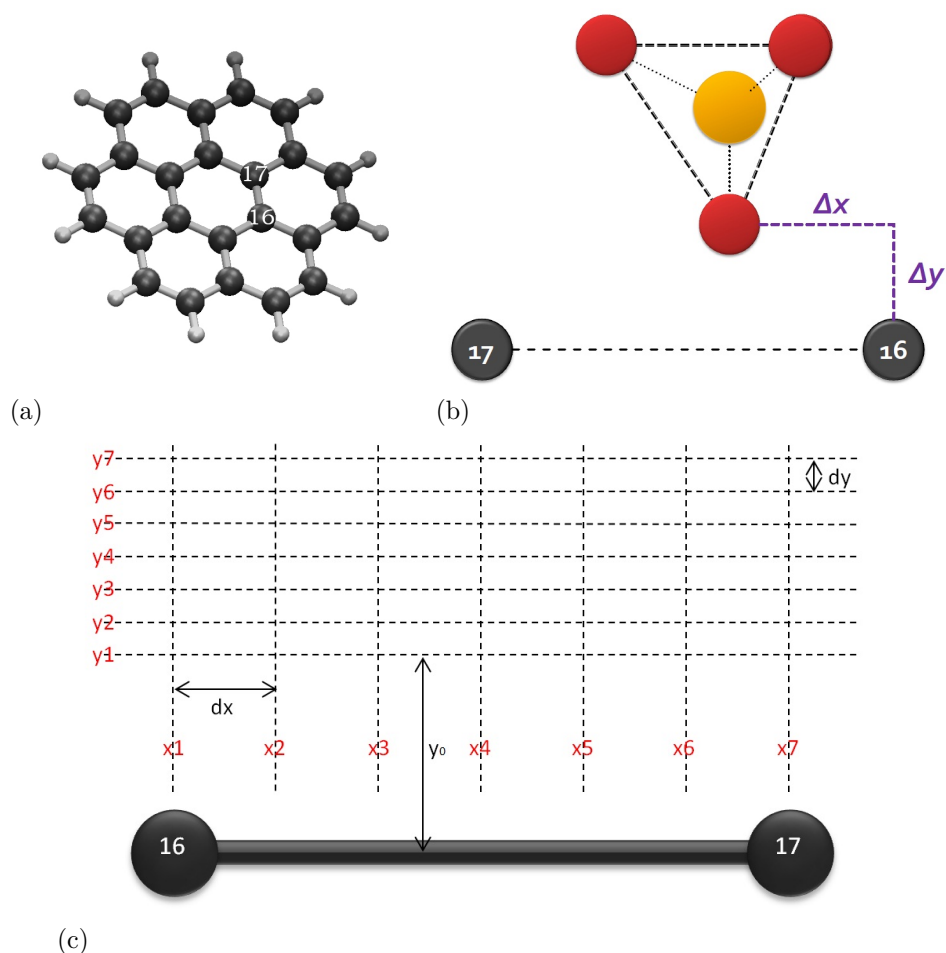


Figura 13 – Em (a), vemos um modelo da molécula de coroneno. Em destaque, estão numerados os átomos 16 e 17, entre os quais fizemos os testes com o íon sulfato. Em (b), mostramos como o íon sulfato é posicionado em relação à ligação entre os carbonos 16 e 17. Note que o íon sulfato não é simétrico no que diz respeito a reflexão, tanto a direção de Δx quanto na de Δy , o que não nos permite fazer apenas uma parte da varredura. Em (c), vemos um esquema demonstrando a grade na qual foram posicionados os íons de sulfato. O oxigênio na base do íon tetraédrico é posicionado em uma das intercessões das linhas tracejadas da figura. Essa se relaciona a (b) por $\Delta y = y_0 + n.dy$ e $\Delta x = m.dx$, com m e n variando de 0 a 6, o que nos dá um total de 49 pares Δx e Δy . Quanto às medidas, temos: $y_0 = 0,8000\text{\AA}$, $dy = 0,1000\text{\AA}$ e $dx = 0,2382\text{\AA}$.

otimizações não só das estruturas com carga total -2, mas também de estruturas análogas neutras. Essa medida é fundamental para uma compreensão mais completa dos estados possivelmente acessíveis ao sistema.

3 Resultados

A partir da otimização das estruturas, fizemos um levantamento primário de cada um dos casos encontrados. Para que se possa fazer uma descrição mais adequada dos resultados, as geometrias foram divididas em três grupos por semelhança das estruturas formadas. Exemplos destas estruturas podem ser vistos na figura 14.

Nas estruturas com carga total -2, todos os cálculos foram realizados com sucesso, i.e. nenhum problema de convergência de método ocorreu em nenhuma das geometrias. O que observamos foi a prevalência do sulfato aderido à molécula na forma de grupo funcional (Como visto em (b), na figura 14.). Esse resultado se repetiu em todas as geometrias carregadas, gerando estruturas de energias análogas.

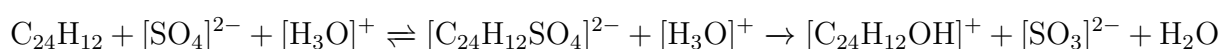
Já nas estruturas com carga neutra, foram obtidas geometrias dos três grupos. Para facilitar a visualização dos resultados, adaptamos o esquema em (c) na figura 13 e o apresentamos a seguir.

3.1 Análise dos Resultados

Conforme vimos, três estruturas básicas surgiram por meio dos cálculos. Vamos aqui analisar um pouco mais cada uma delas:

A estrutura mais comum encontrada durante as simulações foi o radical sulfato agregado à molécula por meio de uma ligação covalente simples. No caso das estruturas carregadas, o que surge é um acúmulo natural de carga no funcional. Como essa carga é de sinal negativo (sobra de elétrons) e o meio onde a molécula está inserida é ácido (sobra de prótons, no caso na forma de $(\text{H}_3\text{O})^+$), temos que o radical sofreria efeitos vindos da atração eletrostática do meio externo. Isso nos faz concluir que, apesar de aparecer muito em nossas simulações, esta forma seja uma forma metaestável, talvez precedendo a formação de um grupo funcional ou mesmo de um outro arranjo do sulfato neutro.

Porém, uma consequência dessa instabilidade é a facilidade de reação que este estado oferece pra molécula. Por exemplo, poderíamos ter uma reação do tipo:



Outra geometria que surgiu em nossos resultados foi a vista em (a) na figura 14, marcada pela formação da ponte epóxi. A ponte epóxi, assim como a hidroxila, já é bastante conhecida como uma integrante da estrutura do GO, por conta de sua assinatura

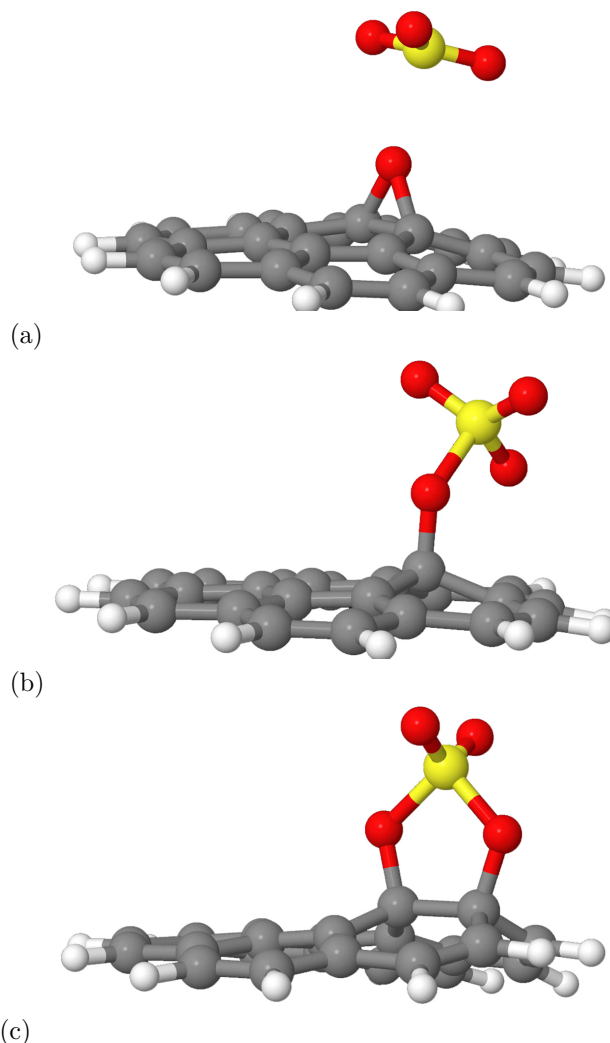
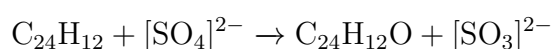


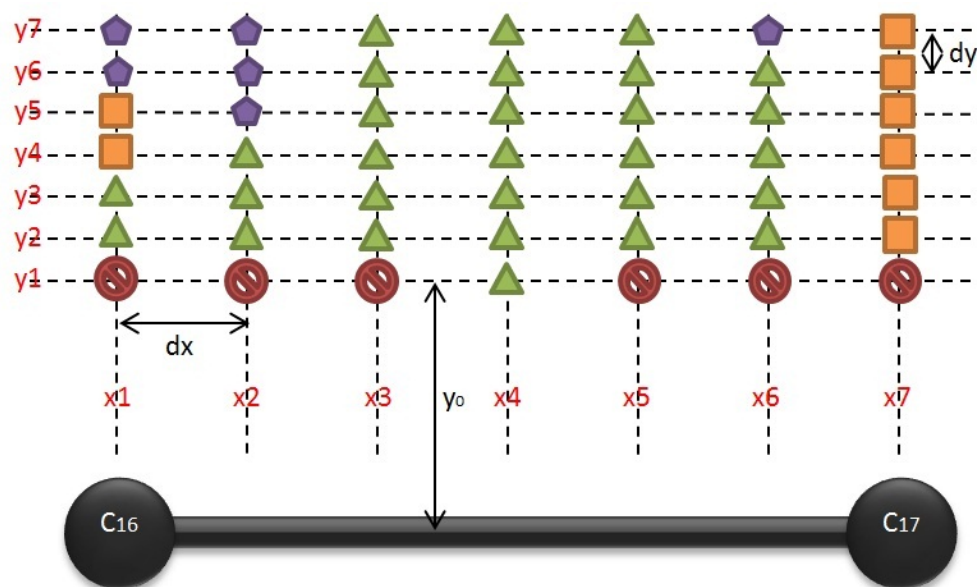
Figura 14 – Em (a), vemos que a estrutura otimizada gerou uma ponte epóxi e liberou um grupo $[SO_3]^{2-}$. Em (b), a estrutura se mostrou estável com a permanência do sulfato como uma funcionalização. Em (c), vemos a formação de um complicado arranjo atômico conhecido como sulfato cíclico.

espectroscópica[19]. Além disso, a ponte epóxi é responsável por certos comportamentos químicos do GO, sendo essa chave no processo de funcionalização [44].

O que nossos resultados indicam é que o íon sulfato poderia reagir com a folha de grafeno de forma a gerar pontes epóxi. O processo mais simples que nossos cálculos permitem inferir pode ser descrito pela equação abaixo:



Outro resultado obtido foi a presença do sulfato cíclico (visto em (c) na figura 14), um arranjo estável onde o íon sulfato perderia seus elétrons sobressalentes para o meio e, por meio de duas ligações covalentes simples, se associaria à molécula (no caso, o grafeno), formando uma ponte em forma de anel pentagonal. Essa estrutura, uma vez anexada a



Legenda		
EPO		Formação de Ponte Epoxi
SUL		Radical Sulfato Estável
PEN		Formação de Sulfato Cíclico
VER		Geometria Inicial Inválida

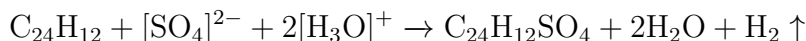
	Contagem	Porcentagem
EPO	29	67,4%
SUL	8	18,6%
PEN	6	14,0%
TOTAL	43	100,0%

Figura 15 – Esquema representa graficamente onde cada solução do aparece nas simulações em que se buscavam geometrias estáveis neutras. Abaixo, legenda dos símbolos e dados da frequência de cada resultado.

uma molécula, tem comportamento químico muito semelhante ao da ponte epóxi[45], o que indica que possivelmente poderia ser veículo para funcionalizações com radicais mais complexos. Por outro lado, ela tem as mesmas ligações que podem ser vistas na fixação de íon sulfato como radical. Isso torna essa geometria muito difícil de ser identificada experimentalmente, seja via análise química ou via técnicas de espectroscopia.

O que vimos em nossos cálculos é que uma situação onde a estrutura tem livre mobilidade de cargas pode tornar possível a formação deste grupo. A mobilidade de cargas entre as moléculas estudadas e o meio é aqui a peça chave para entendermos o que está acontecendo. A carga neutra que colocamos em nossa simulação não indica que o íon iniciaria a reação neutro, o que seria um erro. O que temos é uma possível reação que possui um agente externo capaz de assimilar as cargas extras que faltam na estrutura

otimizada. Como em nosso processo temos um íon de carga $2-$, o que nos seria interessante é um agente ácido. Esse papel aqui é desempenhado pelo $[\text{H}_3\text{O}]^+$. Haja visto isso, podemos indicar uma possível equação que pode descrever reação:



Vale aqui ressaltar que o processo $2[\text{H}_3\text{O}]^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \uparrow$ faz o papel do meio externo citado acima, capaz de retirar elétrons sobressalentes da molécula resultante. O resultado disso é uma redução do pH do meio à medida que hidrogênio molecular (H_2) abandona a reação (Geralmente, esse processo leva à formação de bolhas que podem ser vistas macroscopicamente. **ATENÇÃO:** H_2 é um gás inflamável.).

Outro resultado interessante que tivemos em nossas simulações é que o caminho de reação é fortemente influenciado pela posição de encontro das moléculas iniciais. Na figura 15 temos uma visão espacial de como isso ocorreu. Note que o epóxi se forma quando o átomo da base do sulfato se encontra mais próximo do centro da ligação entre os dois átomos de interesse. Vemos também que o sulfato cíclico se forma quando a base do íon sulfato se encontra mais próxima dos átomos de interesse em si. Esses resultados obviamente estão relacionados com o fato de que o caminho da reação depende da posição de colisão das moléculas reagentes e de suas energias cinéticas. Infelizmente, nesse trabalho não podemos fazer uma análise maior deste processo, devido às limitações do nível de teoria e tempo. Um real estudo de mecanismos de reação via dinâmica molecular seria necessário para nos aprofundarmos nessa discussão,

Apesar de terem reagentes comuns, as reações anteriormente citadas têm produtos bem distintos. Com isso, alguns testes podem mostrar se essas reações estão de fato ocorrendo no experimento[43]. Um fato relevante aqui é que, teoricamente falando, todas são prováveis caminhos de reação. O que ocorre é que em laboratório, questões como temperatura, volume e pH alteram o equilíbrio químico do sistema e acabam tornando os caminhos mais ou menos prováveis, conforme o caso. Esse fatores também podem gerar barreiras de potencial que não permitem a formação de alguns produtos, o que não pode ser visto num cálculo de otimização.

No caso do sulfito, produto das reações que geram a hidroxila e a ponte epóxi, temos uma assinatura muito característica da sua formação: O íon sulfito, quando em meio ácido, pode atingir o equilíbrio de cargas e dar origem ao trióxido de enxofre $[\text{SO}_3]$, gás solúvel em água que apresenta um odor característico e que oferece um certo risco devido ao seu teor corrosivo e potencialmente tóxico. Felizmente, ao analisarmos o equilíbrio da reação, vemos que esse caminho é pouco provável a menos que a síntese se dê em ambientes de baixa pressão, o que favorece a formação de gases. Todavia, é possível identificar o forte odor característico desse gás ao longo da síntese, mesmo a baixas concentrações.

A formação do sulfato cíclico, como proposta, traz como um produto o hidrogênio molecular, que é inflamável. O experimental pode, em um experimento controlado, submeter o gás que se desprende da reação à uma chama. No caso do hidrogênio, o gás se inflamará rapidamente. Obviamente, esse teste deve ser evitado caso o ambiente seja fechado ou de pressão controlada. No último caso, se a pressão for baixa, a combustão do H_2 pode servir de fonte de energia para a combustão do SO_3 . Isso daria lugar a uma reação potencialmente explosiva. Sendo assim, esse teste deve ser planejado com calma.

Em todo caso, o experimental sempre poderá recorrer a técnicas como a espectroscopia para determinar os radicais afixados nas moléculas de interesse (aqui, no grafeno). Além disso, testes qualitativos podem ser realizados no intuito de identificar outros produtos característicos da síntese, e isso será explorado com mais detalhes no Apêndice 2.

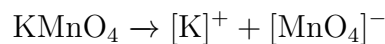
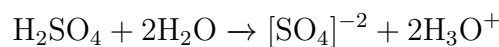
4 Conclusão

Inicialmente apresentamos mais detalhes de uma das possíveis rotas para esfoliação de grafeno, baseada na sua oxidação e em seguida na sua redução. Por ser uma técnica bastante difundida, demos destaque a oxidação pelo método de Hummer, focando nossos interesses em um reagente em particular, muito utilizado nesse tipo de esfoliação: O Ácido Sulfúrico. Usamos como argumento para tal foco reações bem conhecidas que tornam possível um mecanismo de equilíbrio que preserva o nível de sulfato no meio de síntese.

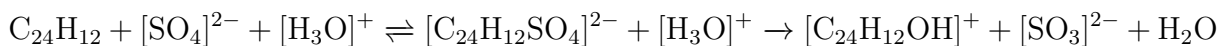
Mostramos, via otimização com potencial semi-empírico (AM1, via GAMESS), como o íon sulfato interage com um modelo pequeno do que seria uma folha de grafeno: o Coroneno. Nossos resultados mostraram que para estruturas de carga total -2, o sulfato prefere se ligar a molécula formando um radical sulfato, provavelmente metaestável. Todavia, nos modelos com carga neutra, que simulam a absorção de elétrons pelo meio, encontramos três configurações estáveis: (a) a formação do radical sulfato, (b) a formação da ponte epóxi e (c) a formação do sulfato cíclico.

Essas geometrias serviram de base para a montagem de todo um mecanismo hipotético de reações que pode por si só explicar uma rota de síntese do óxido de grafeno. A fim de fácil observação dos mesmos, listamos abaixo todas as equações químicas fundamentais propostas para esse processo. Vale lembrar que esse modelo, apesar de gerar um sistema complexo de equações, é um modelo muito simplista, que toma como base o ataque de um único íon à molécula oxidada. O caso real deve apresentar um mecanismo ainda mais complexo.

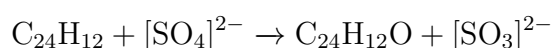
Ionização dos Reagentes em Água:



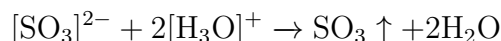
Formação do Grupo Funcional Hidroxila:



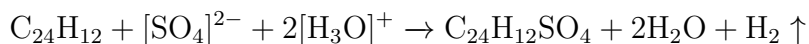
Formação do Grupo Funcional Ponte Epóxi:



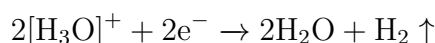
Liberação do gás Trióxido de Enxofre:



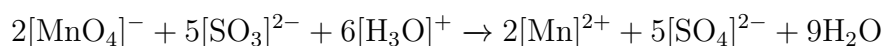
Fixação do Sulfato e formação de Sulfato Cíclico (neutro):



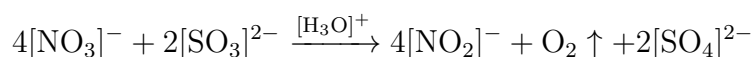
Eliminação de Elétrons Livres no Meio Ácido:



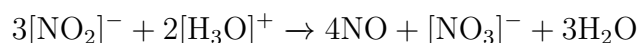
Atuação do Íon Permanganato Sobre o Íon Sulfito:



Atuação do Íon Nitrato Sobre o Íon Sulfito:



Possível Reoxidação do Íon Nitrito:



Nossos resultados apontaram que o íon sulfato pode ter um papel fundamental na formação de radicais oxigenados como a hidroxila e a ponte epóxi graças a este mecanismo. Além disso, os resultados indicaram uma certa predileção do caminho de reação em função da posição relativa inicial entre a molécula e o íon.

Como esse mecanismo é hipotético, indicamos algumas ideias básicas de como um experimental poderia averiguar se cada um dos processos que citaremos estão ocorrendo no experimento, a fim de, de antemão, poder prever os radicais presentes na estrutura do GO que é obtido durante a síntese do grafeno. Essa discussão que se inicia aqui segue no Apêndice 2.

Desta forma, nossos resultados fornecem informações detalhadas a fim de auxiliar no desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas de síntese de óxido de grafeno, e por conseqüente de síntese química de grafeno.

Considerações Finais e Perspectivas

Os resultados aqui mostrados são os passos iniciais de uma linha de pesquisa em desenvolvimento a cerca do óxido de grafeno, pelo Laboratório de Simulação Computacional em cooperação com o Grupo NANO, abrangendo pesquisas teóricas e experimentais.

Na primeira parte do trabalho, exploramos um modelo minimalista que se mostrou suficiente para descrever o espectro e alguns aspectos estruturais do óxido de grafeno. É importante notar que o modelo aqui proposto foi construído visando adequação direta à metodologia experimental adotada para preparação das amostras. Com a obtenção de um modelo baseado em nossa amostra, pudemos então dar partida a uma série de estudos de aperfeiçoamento de modelo e de simulação direta de aplicações, ambas linhas que eram impossíveis sem um vislumbre inicial dos aspectos atomísticos desse material.

Em seguida, apresentamos um estudo já inserido no próprio processo de síntese. Mais do que o resultado em si, que foi a elaboração de uma caminho hipotético de reação com embasamento em simulação, essa parte do trabalho foi fundamental para a compreensão, do ponto de vista teórico, do processo de síntese. Obviamente, não descrevemos o mecanismo de síntese como um todo via simulação, mas esse trabalho, junto ao desenvolvido no Apêndice 2, torna possível a elaboração de novas hipóteses testáveis quanto ao processo de produção do grafeno quimicamente.

Embora tenhamos atacado primeiramente o problema da oxidação, todos os processos desenvolvidos pelo grupo NANO com esse material são de pleno interesse do ponto de vista teórico. Na própria síntese, os processos de expansão dos flocos de grafite e o de redução do GO, tanto química quanto termicamente, são mecanismos de muito interesse inclusive na literatura, como já visto no texto. A redução térmica em particular é o processo pelo qual as folhas de óxido de grafeno perdem grupos oxigenados por efeitos térmicos, i.e. as ligações que prendem os grupos funcionais se rompem por conta da vibração térmica da molécula. É interessante saber como e a que temperatura cada tipo de ligação se rompe, a fim de otimizar o processo de redução, tornando-o mais eficiente em recuperar a estrutura sp^2 da folha de grafeno. Além disso, é interessante saber se alguma configuração ou geometria é mais resistente à redução térmica, a fim de criar processos alternativos para se livrar dos mesmos.

Além disso, também há um grande interesse em entender melhor como as folhas de GO se comportam em solução. Isso é importante porque esse material é usado em aplicação geralmente na forma de uma solução em água ou outros solventes orgânicos. Entender como as folhas de óxido de grafeno se organizam numa solução estática é importante para esclarecermos processos ligados à aglutinação de folhas ou formação de macro estruturas.

Obviamente, esses estudos devem ser feitos via potenciais clássicos reativos, uma vez que estamos lidando com um número elevado de átomos ($10^3 - 10^4$ partículas mais água no caso de usá-la por explícito). Com tudo, esse estudo pode ser a chave para a explicação da formação de solução coloidal no preparo de soluções concentradas de óxido de grafeno. Essa solução apresenta um caráter viscoso que pode ser útil para algumas aplicações diretas (como cobertura de superfícies por imersão) e desinteressante para outras (como a aplicação da solução via spray). Portanto, é importante compreender se há algum grupo funcional específico ou algum contaminante que seja o real responsável para a formação deste colóide.

Apêndices

APÊNDICE A – Elementos de Química Quântica

Nesse apêndice, temos como objetivo esclarecer algumas das dúvidas recorrentes que qualquer pessoa de outra área de concentração ou que nunca teve contato com tópicos de química quântica poderia ter. No intuito de tornar essas seções mais claras e de fácil compreensão, os tópicos foram organizados em esquema de perguntas e respostas e redigidos com uma linguagem descomplicada o quanto foi possível, uma vez que se trata de uma área muito técnica¹.

Abaixo, discutiremos um pouco mais sobre tópicos básicos como o problema de muitos elétrons e a aproximação de Hartree-Fock. Por fim, atacaremos algumas questões mais específicas a esse trabalho, como a base 6-31G e os métodos pelos quais calculamos atividades espectrais.

Caso o leitor se interesse pelos temas aqui discutidos, esses tópicos podem ser encontrados também na literatura, em livros de química quântica e de estrutura eletrônica (e.g. [46]).

A.1 Como se trata uma molécula a nível de mecânica quântica?

Esse é exatamente o tipo de pergunta que não pode ser tratada levemente. Uma molécula é um sofisticado sistema composto, de uma maneira simplista, de núcleos (prótons mais nêutrons) e de elétrons interagentes. Em física, sistemas interagentes são geralmente problemas muito complicados e que acabam na maioria dos casos nos dando apenas soluções aproximadas.

O problema de uma molécula é um dos problemas cujo número de partículas envolvidas é muito grande. Por exemplo, uma simples molécula de água (H_2O) possui 3 núcleos e 10 elétrons, o que nos dá um total de inicialmente 13 partículas de massas e de cargas variadas. Do ponto de vista clássico, um sistema de mais de 3 partículas interagentes não possui solução analítica exata e isso se observa também no tratamento quântico.

Quanticamente, o problema central de compreender a geometria de uma molécula pode ser encarado como a busca das soluções da equação de Schrödinger não relativística

¹ Partimos aqui do pressuposto que o leitor já tem algum conhecimento prévio de química geral e de mecânica quântica, bem como de álgebra linear. Caso não esteja familiarizado com esses tópicos, pode ser necessário estudá-los um pouco mais antes de seguir seus estudos em química quântica.

e independente do tempo:

$$\mathcal{H} |\Psi\rangle = \mathcal{E} |\Psi\rangle \quad (\text{A.1})$$

Onde \mathcal{H} é o operador Hamiltoniano correspondente ao sistema de partículas estudado, Ψ é o autovetor de estado da molécula e \mathcal{E} é a auto energia associada ao estado Ψ da molécula, configurando assim uma equação de autovalores e autovetores.

A complexidade de resolução desta equação está justamente na interação entre as partículas do sistema como descritas em \mathcal{H} . Para ilustrar, tomemos uma molécula geral com M núcleos e N elétrons. Vamos considerar também que esses núcleos e elétrons só interagem via interação Coulombiana. Desta forma, o operador \mathcal{H} pode ser escrito em unidades atômicas como sendo:

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

Onde ∇_i^2 é o operador Laplaciano que atua sobre as coordenadas da i -ésima partícula, r_{ij} é a distancia entre a i -ésima e a j -ésima partícula, M_A é a massa da partícula A (em unidades atômicas, M_A é dado pela razão da massa da A -ésima partícula e a massa de um elétron), Z_A é o numero atômico correspondente ao A -ésimo núcleo. Note que, a fim de tornar a expressão mais clara, usamos letras maiúsculas (A e B) para os índices relacionados núcleos e letras minusculas (i e j) para os em relação aos elétrons. Nesse Hamiltoniano, o primeiro termo representa a parcela da energia cinética relativa aos elétrons e o segundo a parcela relativa aos núcleos. Os três termos seguintes representam respectivamente a interação Coulombiana elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo.

Esse modelo porém é muito simplista, numa molécula podem existir interações ainda mais complexas e que envolvam termos de ordem menor em r_{ij} ou ainda de derivadas de ordem superior às vistas em ∇_i^2 . Isso se dá porque sistemas moleculares estão sucessíveis a interações eletromagnéticas com o meio ou ainda a dissipação de energia. O problema do tratamento via mecânica quântica de uma molécula é muito delicado, e deve ser pensado com cautela, para que se escolha uma metodologia que mais se adegue ao sistema estudado.

A.2 É possível separar o problema eletrônico do dos núcleos?

A resposta mais correta para essa pergunta seria não. Isso se dá porque, entre outros fatores, lidamos com um sistema onde os núcleos e os elétrons tem carga e interagem entre si, fazendo com que um termo misto apareça no Hamiltoniano que descreve o sistema. Para que possamos separar o problema eletrônico, precisaríamos de mudar fundamentalmente as considerações que fazemos em nosso sistema.

Uma abordagem possível para separar esses problemas é a introduzida pela aproximação de Born-Oppenheimer. Usamos como base o fato de que o núcleo é composto por prótons e nêutrons, de massas $1,6726219 \cdot 10^{-27} \text{Kg}$ e $1,674927471 \cdot 10^{-27} \text{Kg}$ respectivamente. Já os elétrons tem uma massa de $9,10938356 \cdot 10^{-31} \text{Kg}$, praticamente duas mil vezes menor que a das partículas formadoras do núcleo. Desta forma, num sistema fechado, é esperado que os núcleos se movam muito mais lentamente que os elétrons. Desta forma, tratar o sistema como constituído de núcleos parados e elétrons móveis se torna uma boa aproximação e essa é a dita aproximação de Born-Oppenheimer.

Para ilustrar, consideremos o mesmo sistema que pensamos na seção anterior. Considerando os núcleos imóveis, podemos assumir que as derivadas em ∇_A^2 se anulam no segundo termo de \mathcal{H} e que o termo em que computamos a interação núcleo-núcleo se torna uma constante. Constantes somadas ao Hamiltoniano não alteram a forma dos autovetores, somente somam aos autovalores, e com isso podemos procurar os auto estados do problema eletrônico descartando esse termo. Com isso, o hamiltoniano para o problema eletrônico \mathcal{H}_{el} assume a forma:

$$\mathcal{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (\text{A.3})$$

Podemos agora resolver a equação de Schrödinger para o problema eletrônico, $\mathcal{H}_{el} |\Psi_{el}\rangle = \mathcal{E}_{el} |\Psi_{el}\rangle$, onde a autofunção Ψ_{el} pode ser encarada com função dos r_i dos elétrons e dos r_A dos núcleos, o que demonstra que o problema não perdeu dimensionalidade em relação ao problema original.

Todavia, os r_A podem ser matematicamente encarados como parâmetros do Hamiltoniano e das auto energias. Isso nos permite separar as auto energias do sistema, as quais podem ser encaradas como a soma de uma contribuição puramente eletrônica com um termo nuclear, i.e. $\mathcal{E}_{tot} = \mathcal{E}_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$, o que caracteriza a separação dos problemas eletrônico e nuclear.

Por outro lado, se os núcleos se movem muito mais lentamente que os elétrons, podemos ainda propor que os núcleos se movem sujeitos ao campo médio gerado pelos elétrons. Com isso, podemos tirar a média temporal em todas as r_i posições dos elétrons no Hamiltoniano inicial, criando um Hamiltoniano para o problema nuclear \mathcal{H}_{nuc} :

$$\mathcal{H}_{nuc} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (\text{A.4})$$

Nesse Hamiltoniano, os r_A são as variáveis que representam a posição da A-ésima partícula e as médias $\langle r_i \rangle$ podem ser vistas como apenas parâmetros. Podemos manipular

essa expressão, usando os autovalores encontrados no problema eletrônico. Os termos da expressão anterior delimitados pela média, juntamente ao termo da interação núcleo-núcleo, atuam sobre os autovetores de \mathcal{H}_{nuc} como simplesmente \mathcal{E}_{tot} , que é parametrizada pelas posições r_A , como vimos antes. Isso faz com que o hamiltoniano \mathcal{H}_{nuc} assumira a forma simplificada:

$$\mathcal{H}_{nuc} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{tot}(r_A) \quad (\text{A.5})$$

O que pode ser interpretado como se os núcleos atômicos se movessem sobre uma superfície potencial criada pela solução do problema eletrônico. Isso nos permite por fim procurar a solução do problema nuclear via equação de Schrödinger na forma $\mathcal{H}_{nuc} |\Psi_{nuc}\rangle = \mathcal{E} |\Psi_{nuc}\rangle$. A grande vantagem de resolvermos o problema nuclear é que ele descreve todos os movimentos rotacionais e vibracionais a molécula, bem como nos fornece as energias totais (\mathcal{E}) relativas à molécula.

A.3 O que é a aproximação e o método de Hartree-Fock?

Com exceção de alguns casos elementares, como o do átomo de hidrogênio, em química quântica geralmente lidamos com sistemas de vários elétrons. Por mais que já tenhamos visto que podemos trabalhar o problema eletrônico e o problema nuclear separadamente, ainda temos um problema várias partículas interagentes, o que é muito complicado (por vezes até impossível) de se resolver. A solução para esse problema se dá por meio da aproximação de Hartree-Fock, o que faz com que a mesma seja uma das considerações mais importantes para que possamos resolver sistemas moleculares do ponto de vista quântico. Aqui, vamos dar uma ideia de como essa aproximação surge.

No método de Hartree-Fock, adotamos a maneira mais simples de criar uma função de onda assimétrica para a descrição de um sistema de N elétrons é por meio do uso de determinantes de Slater. Obtemos assim a função de onda $\Psi_0 = \chi_1(\vec{r}_1)\chi_2(\vec{r}_2)\dots\chi_N(\vec{r}_N)$, associada ao ket:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_N\rangle \quad (\text{A.6})$$

Pelo princípio variacional, sabemos que a melhor função de onda para descrever o sistema é aquela que possui o menor valor de energia associado a ela, isso é, aquela para a qual o valor de E_0 é mínimo. E_0 pode ser obtido por:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A.7})$$

Onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano eletrônico completo. Desta forma os χ_i podem ser associados à escolha de orbitais e spin. Por meio do princípio variacional, é possível determinar uma equação, chamada de equação de Hartree-Fock, que permite escolher os orbitais e spin para minimização de E_0 . Não mostraremos como essa equação é derivada, por se tratar de um procedimento complicado que nos desviaria do foco, porém essa equação tem a forma:

$$\hat{f}_i \chi_i(\vec{r}_i) = \epsilon \chi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{A.8})$$

Onde \hat{f}_i é um operador efetivo de um elétron, chamado de operador de Fock. Este operador é da forma:

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v_i^{HF} \quad (\text{A.9})$$

Onde v_i^{HF} é o potencial médio efetivo que o i -ésimo elétron sofre por efeito dos outros. O potencial de Hartree-Fock v_i^{HF} traz com si a ideia básica da aproximação de Hartree-Fock, que é trocar o problema de N elétrons interagentes por N problemas de um elétron que se move sobre a ação do campo médio produzido pelos demais.

A.4 O que é uma base no contexto de Química Quântica?

Um fato importante que ganhamos da álgebra é que o espaço das funções analíticas no \mathbb{R}^3 tem dimensão infinita, e com isso resolver o sistema formado pelas N equações de Hartree-Fock seria equivalente a diagonalizar uma matriz infinita. Apesar de matematicamente coerente, esse tipo de cálculo é, por definição, incomputável num período finito de tempo.

Contudo, sabemos de antemão que estamos trabalhando com funções muito particulares, que descrevem um sistema físico com algumas propriedades e simetrias conhecidas. Podemos usar essas propriedades para reduzir o espaço em que estamos trabalhando a um espaço vetorial de dimensão finita, escolhendo um conjunto de funções ortogonais $\{\Phi_j | j = 1, 2, 3, \dots, K\}$ que descrevam bem essas propriedades. Podemos então escrever as funções $\chi_i(\vec{r})$ em termos das funções Φ_j , e usar essa forma expandida para resolver as equações de Hartree-Fock.

É importante ter em mente que sem a escolha de uma base finita, a equação de Hartree-Fock, assim como qualquer equação de autovalores e autovetores, não pode ser resolvida numericamente. Também é possível usar um conjunto finito a menos de variação de parâmetros, o que teoricamente nos dá um conjunto infinito. Todavia, quando trabalhamos com parâmetros em aberto nas funções de base, podemos determiná-los mais

a frente usando o fato de que as soluções das equações de Hartree-Fock são tais que obtemos por fim um E_0 minimal.

Também deve ficar claro que a escolha de um conjunto base ruim pode gerar resultados estranhos, por exemplo as equações de Hartree-Fock podem não ter solução ou ainda os $\chi_i(\vec{r})$ obtidos não possibilitarem a obtenção de um E_0 minimal via variação de parâmetros. A boa escolha de um conjunto de funções de base deve ser tal que tenha funções suficientes para descrever com eficiência o estado do sistema mas que não possua funções demais, o que dificultaria os cálculos. Essa escolha deve ser feita para cada caso separadamente.

A.5 O que significa base 6-31G?

Durante os processos de interesse em química, tais como ligações para a formação de uma molécula, os elétrons de valência são protagonistas na descrição de mecanismos de interesse. Com base nisso e na complexidade de geometria que esses orbitais podem apresentar, é comum usarmos mais de um tipo de função de base para expandí-los. Cada tipo de função das usadas pode ser por sua vez composta de uma combinação linear de gaussianas previamente definida visando descrever uma geometria em específico. Conjuntos de bases onde mais de um tipo de função é usado pra representar os orbitais de valência são comumente chamadas de *double*, *triple*, *quadruple-zeta* e assim por diante, em função da variedade de tipos de função que são usadas para descrever os orbitais de valência.

Bases do tipo *double-zeta*, o que é o caso da 6-31G, são comumente referidas por meio da notação X-YZG: X diz o número de gaussianas primitivas na base que descreve os elétrons de orbitais internos ao átomo. Y e Z juntos mostram que os elétrons de valência são descritos por dois tipos de funções de base (por exemplo, no caso de uma *triple-zeta*, a notação seria X-YZWG, onde Y, Z e W simbolizam os três tipos). Os valores de Y e de Z significam quantas gaussianas primitivas foram combinadas para que se formasse cada tipo de função usada nos átomos de valência.

No caso da base 6-31G, temos que 6 gaussianas primitivas foram combinadas para formar a base que descreve os elétrons de caroço (i.e., elétrons de camadas internas à de valência) e dois tipos de funções foram usadas simultaneamente para descrever os elétrons de cada orbital de valência, um composto por 3 gaussianas primitivas e outro composto por apenas uma.

Pra que se possa apresentar aqui as funções que compõem base 6-31G, vamos introduzir a notação para as gaussianas primitivas normalizadas como sendo:

$$g_{1s}(\alpha, \vec{r}) := \left(\frac{8\alpha^3}{\pi^3} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha r^2} \quad (\text{A.10})$$

$$g_{2px}(\alpha, \vec{r}) := \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{\frac{1}{4}} x e^{-\alpha r^2} \quad (\text{A.11})$$

É importante ressaltar que usamos 1s e 2p como exemplos, 1s é análogo a 2s, 3s, etc. O mesmo vale para 2p. Além disso, também usaremos a notação compacta g_{2p} para a combinação das gaussianas g_{2px} , g_{2py} e g_{2pz} .

Usando essa notação, podemos então escrever as bases funções de base usadas na 6-31G para diferentes átomos. Primeiro, para átomos de uma camada (caso do H ou do He) as funções de base usadas para este átomo serão da forma:

$$\begin{aligned} \phi'_{1s}(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^3 d'_{i,1s} g_{1s}(\alpha'_{i,1s}, \vec{r}) \\ \phi''_{1s}(\vec{r}) &= g_{1s}(\alpha''_{i,1s}, \vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Onde ϕ'_{1s} e ϕ''_{1s} são usadas simultaneamente, independente de qual dos átomos, H ou He, esteja sendo estudado. Isso pode ser entendido como se o orbital 1s fosse formado pela composição dessas duas funções. Note que não aparece nenhuma função do tipo composta por 6 gaussianas, isso se dá porque o H e o He não possuem nenhum elétron se não os de valência. Os coeficientes $d'_{i,1s}$, $\alpha'_{i,1s}$ e $\alpha''_{i,1s}$ são coeficientes que serão determinados com a condição de que E_0 é mínimo.

Para átomos de duas camadas (i.e. Li, Be, B, C, N, O, F e Ne), as funções de base utilizadas serão da forma:

$$\begin{aligned} \phi_{1s}(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^6 d_{i,1s} g_{1s}(\alpha_{i,1s}, \vec{r}) \\ \phi'_{2s}(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^3 d'_{i,2s} g_{2s}(\alpha'_{i,2s}, \vec{r}) \\ \phi''_{2s}(\vec{r}) &= g_{2s}(\alpha''_{i,2s}, \vec{r}) \\ \phi'_{2p}(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^3 d'_{i,2p} g_{2p}(\alpha'_{i,2p}, \vec{r}) \\ \phi''_{2p}(\vec{r}) &= g_{2p}(\alpha''_{i,2p}, \vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Onde mais uma vez os termos $d_{i,1s}$, $d'_{i,2s}$, $d'_{i,2p}$, $\alpha_{i,1s}$, $\alpha'_{i,2s}$, $\alpha''_{i,2s}$, $\alpha'_{i,2p}$ e $\alpha''_{i,2p}$ são coeficientes a determinar. A função g_{2s} , assim como discriminado antes, possui a mesma forma da função g_{1s} . É comum vermos versões dessas equações onde se adota $\alpha'_{i,2s} = \alpha'_{i,2p} =: \alpha'_{i,2sp}$ e $\alpha''_{i,2s} = \alpha''_{i,2p} =: \alpha''_{i,2sp}$, o que diminui o custo computacional com integrais e não tira a generalidade do método, introduzindo apenas que ϕ_{2s} e ϕ_{2p} tem o mesmo comportamento radial.

Em suma, teremos para esses átomos uma função composta de 6 gaussianas primitivas para o orbital 1s e duas funções formadas por 3 e por 1 gaussianas primitivas para cada um dos orbitais 2s e 2p. Também é possível escrever funções de base 6-31G para átomos mais pesados usando a mesma lógica descrita anteriormente.

A.6 O que é uma SCF e como ela é calculada?

SCF (do inglês *self-consistent-field*, que pode ser traduzido como campo auto-consistente) é o nome técnico dado a solução $|\Phi_0\rangle$ encontrada via o método de Hartree-Fock para um conjunto base finito e possivelmente pequeno. É importante não confundir esse conceito com o de Limite de Hartree-Fock, que é a hipotética solução $|\Phi_0\rangle$ encontrada com o uso de uma base completa para o espaço das funções em \mathbb{R}^3 .

A solução $|\Phi_0\rangle$ existe desde que a energia tenha mesmo um mínimo local, se isso se verifica podemos usar o princípio variacional para obter a SCF. O procedimento para a obter essa solução é bem conhecido e pode ser encontrado implementado em diversos pacotes comerciais para cálculos em química quântica, tais como o Gaussian ou o GAMESS. O processo flui na seguinte ordem:

1. Começamos especificando a molécula a ser estudada por meio das posições dos núcleos ($\{r_A\}$), os números atômicos correspondentes a cada núcleo ($\{Z_a\}$), o número de elétrons na molécula (N) e o conjunto de funções de base ($\{\phi_j\}$).
2. Calculamos então uma série de integrais indispensáveis para os cálculos, umas gerais e outras individualmente calculadas para cada elétron k e para cada par de elétrons k e l da molécula. Essas integrais são dadas por:

$$S_{ij} = \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{A.14})$$

$$H_{ij}^{\text{core},k} = \int \phi_i^*(\vec{r}_k) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_A \frac{Z_A}{\|\vec{r}_k - \vec{r}_A\|} \right\} \phi_j(\vec{r}_k) d\vec{r}_k \quad (\text{A.15})$$

$$(ij|ab)_{kl} = \int \phi_i^*(\vec{r}_k) \phi_j(\vec{r}_k) \frac{1}{r_{kl}} \phi_a^*(\vec{r}_l) \phi_b(\vec{r}_l) d\vec{r}_k d\vec{r}_l \quad (\text{A.16})$$

A primeira integral é a chamada integral de *overlap*, a segunda é a chamada integral de um-elétron e a terceira a chamada integral de dois-elétron.

3. Diagonalizamos a matriz de *overlap* ($\mathbf{S} = (S_{ij})$) e obtemos a matriz de transformação $\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$. Para calcular $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$, o procedimento é diagonalizar \mathbf{S} e tomar a inversa da raiz quadrada em sua forma diagonalizada (o que para a forma diagonalizada é somente tomar a inversa da raiz dos elementos da diagonal principal um a um) e em

seguida usar a inversa do operador que diagonalizou a matriz para "desdiagonalizá-la". Podemos fazer isso pois $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U} = \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \Rightarrow \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}^\dagger$.

4. Encontrar um palpite inicial para a matriz densidade \mathbf{P} , definida por:

$$\begin{aligned}
 \rho(\vec{\mathbf{r}}) &= 2 \sum_a^{\frac{N}{2}} |\psi_a(\vec{\mathbf{r}})|^2 \\
 &= 2 \sum_a^{\frac{N}{2}} \psi_a^*(\vec{\mathbf{r}}) \psi_a(\vec{\mathbf{r}}) \\
 &= 2 \sum_a^{\frac{N}{2}} \left[\sum_j C_{ja}^* \phi_j^*(\vec{\mathbf{r}}) \right] \left[\sum_i C_{ia} \phi_i(\vec{\mathbf{r}}) \right] \\
 &= \sum_{ij} \left[2 \sum_a^{\frac{N}{2}} C_{ia} C_{ja}^* \right] \phi_i(\vec{\mathbf{r}}) \phi_j^*(\vec{\mathbf{r}}) \\
 &= \sum_{ij} P_{ij} \phi_i(\vec{\mathbf{r}}) \phi_j^*(\vec{\mathbf{r}})
 \end{aligned} \tag{A.17}$$

5. Calculamos a matriz \mathbf{G} , que é o termo de dois-elétron da matriz de Fock, usando a matriz \mathbf{P} e os valores de $(ij|ab)$ (suprimimos kl para simplificar a notação), como descrito na equação abaixo:

$$G_{ij} = \sum_{ab} P_{ab} \left[(ij|ba) - \frac{1}{2} (ia|bj) \right] \tag{A.18}$$

Lembramos que a matriz de Fock é a representação matricial do operador \hat{f}_i , que é único para cada elétron, então calculamos na verdade \mathbf{G}_i para $i = 1, 2, 3, \dots, N$.

6. Obtemos finalmente a matriz de Fock, somando o Hamiltoniano de core com a matriz \mathbf{G} , isso é, fazemos $\mathbf{F} = \mathbf{H}^{\text{core}} + \mathbf{G}$.
7. Calculamos a transformada da matriz de Fock, isso é, fazemos $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$.
8. Da definição da matriz de Fock segue que $\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \epsilon \mathbf{C}'$, onde \mathbf{C}' é a transformada da matriz de coeficientes de expansão cujos termos aparecem em:

$$\psi_j = \sum_i C'_{ij} \phi_i \tag{A.19}$$

Com isso, nessa etapa do cálculo diagonalizamos \mathbf{F}' para obter os ϵ e, em seguida, a matriz \mathbf{C}' .

9. Calculamos agora $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$.

10. Agora, calculamos uma nova matriz \mathbf{P} a partir da matriz \mathbf{C} , usando a equação:

$$P_{ij} = 2 \sum_a^{\frac{N}{2}} C_{ia} C_{ja}^* \phi_i(\vec{\mathbf{r}}) \quad (\text{A.20})$$

11. Podemos então decidir se o processo convergiu, i. e., decidir quando a nova matriz de densidade \mathbf{P} é a mesma do que a matriz \mathbf{P} encontrada anteriormente, dentro de um critério previamente especificado. Se o processo não tiver convergido, será necessário retomar os cálculos a partir do 5º passo usando a nova matriz de densidade.

12. Se o processo convergiu, podemos então usar \mathbf{C} , \mathbf{P} e \mathbf{F} para calcular as variáveis física de interesse e dizemos que a SCF convergiu e foi encontrada com sucesso.

A condição de minimização da energia que deve ser introduzida no 11º passo é o que introduz a sensibilidade da presença do mínimo local no processo de calculo da SCF. Obviamente, as iterações caminham no sentido de minimização dos autovalores da matriz de Fock, e com isso da energia do sistema. Se não há mínimo local, esse procedimento nunca satisfaz uma condição fina de convergência, já que essa é uma exigência básica para convergência do método variacional.

A.7 O que são métodos semi empíricos?

Os métodos semi empíricos são métodos baseados no já discutido formalismo de Hartree-Fock. a diferença é que em metodologias semi empíricas tomamos uma série de aproximações e em algumas ocasiões alguns dos cálculos são substituídos por parâmetros obtidos por experimento ou por cálculos *ab initio* anteriores. A inserção de parâmetros experimentais nos permite usar explicitamente nos cálculos alguns aspectos macroscópicos ou ainda efeitos não clássicos. Contudo, o grande uso dos métodos semi empíricos se dá em obter resultados preliminares para sistemas moleculares maiores onde um cálculo usando a metodologia de Hartree-Fock completa seria inviável, seja por limitação de memória física ou por um elevado custo em termos de tempo de cálculo.

Focando nossas atenções nas diferenças entre as metodologias, num cálculo semi empírico algumas informações anteriormente calculadas (como as integrais de um ou dois-elétron) são parametrizadas ou até mesmo completamente substituídas por dados prévios. Dessa forma, esses métodos são parametrizados para reproduzir resultados experimentais ou teóricos anteriores, o que os permite contornar parte dos cálculos necessários para uma descrição completa via Hartree-Fock. Todavia, isso faz com que esses métodos sejam suscetíveis a erro quando os sistemas estudados apresentam características muito diferentes das dos sistemas estudados ou se houver algum erro no processo de parametrização.

Esses métodos são particularmente interessantes em sistemas onde há um limitado número de espécies atômicas e de tipos de ligação. Esse é o caso da maioria dos sistemas estudados em química orgânica, o que tem feito com que esses métodos sejam muito aplicados para o estudo de proteínas e hormônios. Vale lembrar que o número elevado de átomos de uma proteína dificulta muito a realização de cálculos usando a metodologia de Hartree-Fock completa.

A.8 Como funciona a metodologia AM1?

O Modelo de Austin 1, ou simplesmente AM1, é um método semi empírico que, como já vimos, tem como princípio substituir alguns dos cálculos realizados no procedimento de Hartree-Fock por parâmetros que visam reproduzir resultados experimentais e teóricos anteriores. Em particular, o AM1 se baseia na aproximação de negligenciar a integral de *overlap* diatômico diferencial (aproximação NDDO), que nada mais consiste que em considerar \mathbf{S} como sendo a matriz identidade.

O AM1 foi desenvolvido por Michael Dewar e colaboradores, e foi publicado em 1985. Ele foi uma tentativa bem sucedida de aprimorar o antigo método MNDO, cujas equações foram modificadas para conterem também gaussianas atrativas e repulsivas decentralizadas em relação ao núcleo atômico. Isso representa um ganho de possibilidades em termos de sistemas atômicos potencialmente descritos pelo método. Em compensação, um único átomo descrito pelo método tem ao todo 13 a 16 parâmetros, em comparação aos 7 do MNDO.

Uma bela leitura para os interessados no método é o texto *AM1: A Quantum Mechanical Molecular Model*, escrito por Eve G. Zoebisch. Nele, o autor discute as principais aspectos dos sistemas modelados pelo método, bem como faz comentários sobre o processo de parametrização e sobre a aceitação do método pela comunidade científica.

A.9 Como são calculadas as intensidades IR?

Antes de se calcular as intensidades IR, é preciso encontrar os modos vibração fundamentais da molécula. Esses são obtidos por meio de solucionar o problema de autovalores abaixo:

$$\sum_{k=1}^{3N} (H_{jk} - \lambda_i M_{jk}) X_{ki} = 0 \quad (\text{A.21})$$

Onde:

$$\begin{aligned}
 j &= 1, 2, \dots, 3N \\
 \lambda_i &= (2\pi\nu_i)^2 \\
 \sum_{k=1}^{3N} \sum_{l=1}^{3N} X_{ki} M_{kl} X_{lj} &= \delta_{ij} \\
 M_{kl} &= \delta_{kl} m_n \\
 k &= 3n - 2, 3n - 1, 3n
 \end{aligned} \tag{A.22}$$

Neste complicado sistema de equações, N é o número de átomos envolvido no problema, $\mathbf{H} = (H_{ij})$ é a matriz hessiana do sistema (também chamada de matriz dinâmica), X_{ki} é o k -ésimo elemento do i -ésimo autovetor (i.e., \mathbf{X} é a matriz cujas colunas são os autovetores postos em ordem), m_n é a massa do n -ésimo átomo (simplicando, \mathbf{M} é uma matriz diagonal por blocos onde os blocos são da forma $\mathbb{I}_{3 \times 3} m_n$ e estão ordenados pelo n) e ν_i é a frequência vibracional do i -ésimo modo.

Podemos então descrever um deslocamento \vec{U}_k na direção do i -ésimo autovetor como sendo dado por:

$$U_{ki} = Q_i X_{ki} \tag{A.23}$$

Onde Q_i se refere à coordenada generalizada Q relativa ao i -ésimo modo normal. Essa equação nos dá uma relação entre as coordenadas cartesianas e o sistema de coordenadas generalizadas relacionadas aos modos vibracionais da molécula.

A derivada de uma propriedade física de interesse A pode então ser tomada em respeito às coordenadas generalizadas conhecendo-a em relação às coordenadas cartesianas atômicas cartesianas x_k por meio da regra da cadeia, chegando à expressão:

$$\frac{dA}{dQ_i} = \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial A}{\partial x_k} X_{ki} \tag{A.24}$$

Por meio destas propriedades, é possível derivar a intensidade IR de primeira ordem para o i -ésimo modo vibracional como sendo:

$$I_i^{IR} = \frac{\mathcal{N}\pi}{3c} \left| \frac{d\vec{\mu}}{dQ_i} \right|^2 \tag{A.25}$$

Onde \mathcal{N} é a densidade numérica ou densidade de partículas, c é a velocidade da luz e $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo do sistema. O fator $\frac{\mathcal{N}\pi}{3c}$ acaba sendo um fator de conversão relativo à natureza do sistema estudado e às unidades consideradas, sendo de

pouca importância em uma comparação de dados com unidades arbitrárias. Já o fator $\left| \frac{d\tilde{\mu}}{dQ_i} \right|^2$ decorre da definição da transmitância no IR e por vezes é chamado de intensidade IR absoluta.

A.10 Como são calculadas as atividades Raman?

Infelizmente, o cálculo das intensidades Raman é mais técnico e complicado que os cálculos IR, e se torna necessário que o leitor possua uma base um pouco mais forte em teoria de espalhamento Raman. Contudo, o leitor pode achar as equações e termos que usaremos aqui com mais riqueza de esclarecimento e com demonstrações mais completas no livro *Light Scattering in Solids II (Basic Concepts and Instrumentation)*, de M. Cardona e publicado pela Springer em 1982.

Com base neste texto, a seção de choque diferencial Raman de primeira ordem para a componente Stokes do i -ésimo modo normal, longe da ressonância, é dada pela equação:

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = \frac{(2\pi\nu_S)^4}{c^4} \left| \hat{e}_S \frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial Q_i} \hat{e}_L \right| \frac{h(n_i^b + 1)}{8\pi^2\nu_i} \quad (\text{A.26})$$

Onde:

$$n_i^b = \left[\exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{A.27})$$

ν_S é a frequência da luz espalhada, \hat{e}_S e \hat{e}_L são os vetores unitários que dão a direção do campo elétrico (i.e., polarização) da luz espalhada e da luz incidente, $\tilde{\alpha}$ é o tensor polarizabilidade e n_i^b é um fator que leva em conta estatística de Bose-Einstein.

Na fase gasosa, a orientação de moléculas livres pode ser considerada como aleatória, sendo assim uma média em \hat{e}_S faz com que a equação anterior descreva melhor o que se observa em um experimento. Além disso, na maioria dos experimentos as amostras são excitadas por luz laser, que é teoricamente formada por ondas planas, em fase e polarizadas. com isso a direção de incidência, a direção de polarização e, por vezes, a direção de observação são perpendiculares entre si. Tomando conta dessas considerações e aproximações, podemos reescrever a seção de choque Raman como:

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = \frac{(2\pi\nu_S)^4}{c^4} \frac{h(n_i^b + 1)}{8\pi^2\nu_i} \frac{I^{Raman}}{45} \quad (\text{A.28})$$

Onde I^{Raman} é a atividade de espalhamento Raman, que pode ser calculada por

meio da expressão:

$$I^{Raman} = 45 \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)^2 + 7 \left(\frac{d\beta}{dQ} \right)^2 = 45\alpha'^2 + 7\beta'^2 \quad (\text{A.29})$$

Onde

$$\alpha' = \frac{1}{3} (\tilde{\alpha}'_{xx} + \tilde{\alpha}'_{yy} + \tilde{\alpha}'_{zz}) \quad (\text{A.30})$$

e

$$\beta'^2 = \frac{1}{2} \left[(\tilde{\alpha}'_{xx} - \tilde{\alpha}'_{yy})^2 + (\tilde{\alpha}'_{xx} - \tilde{\alpha}'_{zz})^2 + (\tilde{\alpha}'_{yy} - \tilde{\alpha}'_{zz})^2 + 6(\tilde{\alpha}'_{xy}{}^2 + \tilde{\alpha}'_{xz}{}^2 + \tilde{\alpha}'_{yz}{}^2) \right] \quad (\text{A.31})$$

Obtemos assim uma razão de depolarização dada por:

$$\rho_l = \frac{3\beta'^2}{45\alpha'^2 + 4\beta'^2} \quad (\text{A.32})$$

Essa é a razão entre a intensidade luz espalhada perpendicularmente e paralelamente à polarização da luz incidente na amostra. α é a polarizabilidade média e β'^2 é a derivada da anisotropia do tensor polarizabilidade.

APÊNDICE B – Análise da Rota de Síntese de Óxido de Grafeno via Método de Hummers Modificado

B.1 Introdução

O completo conhecimento do processo de produção de um material é importante não só para a compreensão do material em sí, mas também na compreensão de suas características e propriedades. Com a informação de como e quando dadas características se inserem no material, é possível otimizar processos de síntese, visando melhorar características de interesse como condutividade e propriedades óticas. Varias dessas propriedades já foram estudadas em óxido de grafeno e, mesmo assim, muitos fenômenos e características desse material ainda carecem de explicação detalhada.

Quanto ao que diz respeito à compreensão do processo de síntese, varias técnicas podem ser empregadas para caracterizar as etapas e seus efeitos ao longo das reações químicas envolvidas. Geralmente técnicas custosas, como espectroscopia ou microscopia *in situ*, são utilizadas para extrair dados desse tipo de processo. Contudo, quando as reações e processos envolvidos na preparação de um material demandam muito mais tempo que a caracterização do material em sí, se torna mais prático estudar cada etapa da síntese por métodos analíticos comuns como espectroscopia ou testes químicos. Estes métodos são muito menos dispendiosos e são de uso difundido na literatura para a caracterização de materiais[47].

A química analítica é a área da química que trata da caracterização qualitativa e quantitativa de elementos e espécies químicas em amostras. Por meio de técnicas deste ramo da química podemos identificar certos íons presentes em uma solução ou até mesmo caracterizar algumas transições eletrônicas presentes ao longo das reações. A obtenção de dados qualitativos, somada ao conhecimento das espécies inicialmente envolvidas na síntese nos dá uma maior base para compreender e explicar os caminhos de reação adotados para a criação do material.

Como realizada no Laboratório de Eletrônica Orgânica da UFJF, síntese de Óxido de Grafeno se baseia em uma modificação do já bem conhecido Método de Hummers . Embora a qualidade dos resultados e alguns detalhes quanto as reações do processo já estejam descritos na literatura, ainda existem algumas perguntas válidas a se fazer: (i) Como os reagentes iniciais se recombinaem no instante inicial da síntese? (ii) O que mantem

a reação de oxidação do grafite ativa durante todo o tempo da síntese? (iii) Em que etapa do processo cada tipo de radical oxigenado é formado? (iii) Os íons nitrogenados e sulfurados presentes na síntese se aderem também às folhas de grafeno? (iv) Que fim se dá aos cátions metálicos adicionados no início da síntese? (v) Como e quando são removidos os produtos não interessantes? (vi) Quão eficiente é a purificação do óxido de grafeno produzido? Dentre tantas outras que surgirão no processo.

A fim de salientar essas e outras perguntas, nos propomos a fazer uma análise química qualitativa e espectroscópica da reação de síntese em cada etapa do processo. Baseados em procedimentos analíticos padrões, estudamos a parte líquida da síntese por meio de reagentes planejados para nos indicar a presença de certos íons.

Para auxiliar a análise dos resultados, realizamos também medidas de Raman. Todavia, nosso foco é fazer um estudo completamente qualitativo da síntese. Os dados extraídos aqui podem ainda ser suplementados via espectroscopia. Apesar de carecerem de complementação, os testes aqui propostos e realizados ofereceram respostas bem embasadas para várias das perguntas acima citadas, bem como a outras que serão apresentadas mais a diante no texto.

B.2 Metodologia

B.2.1 A Síntese

Para uma melhor compreensão e para esclarecer o planejamento dos testes, primeiro vamos discutir um pouco a síntese em si. Aqui, não focaremos em medidas de concentração ou massa de reagentes, pois estramos interessados em uma compreensão qualitativa do processo. Obviamente, tais valores são vitais para uma caracterização quantitativa e para a compreensão do equilíbrio de reação.

Inicialmente, grafite em flocos, nitrato de sódio sólido (NaNO_3) e ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 – 98% peso) são colocados em um becker e submetidos a um banho de gelo. Em seguida, liga-se um agitador dentro do becker e, ao longo de 1 hora, o permanganato de potássio (KMnO_4) é adicionado gradativamente à solução. Aqui vale comentar que a reação entre o ácido sulfúrico e o permanganato é muito intensa e pode causar aumentos bruscos de temperatura, isso justifica o acréscimo do permanganato de potássio em parcelas e o banho de gelo. Outro fato é que a presença marcante do ácido sulfúrico faz com que o permanganato não assuma a cor roxa escura, como esperado, e sim um tom verde escuro. Em seguida, a solução é mantida em banho de gelo por mais 2 horas, nas quais a temperatura deve ser mantida ao redor dos 5°C .

O becker é então retirado do banho de gelo e posto à temperatura ambiente ao longo de 120 horas, mantendo sempre o agitador ligado. Ao longo desses dias, a coloração

da reação muda bruscamente, partindo do tom verde escuro já citado para um tom marrom róseo. Essas mudanças serão documentadas com mais detalhes durante a análise da síntese, pois indicam transições de regime de equilíbrio de reação que foram confirmados pelos testes químicos. Mais detalhes na seção “Análise dos Resultados”.

O líquido resultante está então pronto para a purificação. Adicionamos a ele uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 – 5% volume em água) ao longo de uma hora e depois a deixamos por mais duas horas a uma temperatura de aproximadamente 98°C . Nessa etapa da reação a solução se torna amarela e brilhante. Segundo a literatura [11], isso indica um elevado grau de oxidação do grafite. A temperatura agora é abaixada para 60°C e adicionamos peróxido de hidrogênio concentrado (H_2O_2 – 30% peso), deixando a reação no agitador por mais duas horas em temperatura ambiente, com o intuito inicial de parar o processo de oxidação das folhas de grafeno.

Os produtos sólidos da reação são então separados por centrifugação, o que nos dá uma pasta marrom. Esse material é então lavado quatro vezes com uma solução de H_2SO_4 e H_2O_2 de baixa concentração (3% e 0,5% volume em água, respectivamente), no intuito de remover íons oxidantes e impurezas inorgânicas. O material de cada lavagem é separado novamente por centrifugação e redispersado na solução de lavagem com auxílio de ultrassonificação.

Em seguida, repetimos o processo acima com uma solução de ácido clorídrico (HCl – 5% volume em água) por três vezes e com água pura até que o pH da solução se torne neutro. Nas últimas lavagens, não se usa mais a dispersão por ultrassonificação, pois ela dificulta a separação da parte sólida da mistura. Em vez disso, foi usado apenas o agitador. O resultado final é uma pasta marrom escura que é então seca a vácuo, sem nenhum tratamento térmico envolvido. Nossos testes apresentam, para uma quantidade inicial de 5g de flocos de grafite, 3,6g de óxido de grafeno seco.

B.2.2 Os Testes Químicos

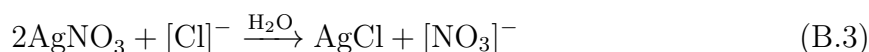
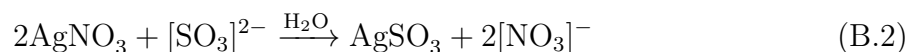
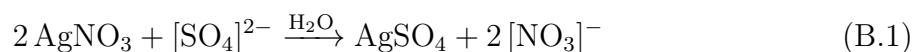
Uma vez conhecida a síntese, podemos escalar nossos principais íons de interesse de identificação durante o processo. A ideia aqui é começar com os íons que são adicionados no início da síntese e tentar identificar suas mudanças de estado eletrônico, pois elas são as chaves para a compreensão das reações que estão ocorrendo ao longo do processo. Também, estamos interessados em verificar se esses íons deixam a solução em algum momento, pois isso indicaria a eficiência dos processos de lavagem do material como descritos.

A seguir, começaremos uma descrição sistêmica dos testes químicos realizados um a um, focando em quais íons podem ser identificados e quais fatores podem interferir nos resultados. Os testes aqui indicados (tanto químicos quanto físicos) são baseados em processos usualmente encontrados na literatura [43].

B.2.2.1 Teste com Nitrato de Prata (AgNO_3)

O nitrato de prata é um sal normalmente comprado na forma de pó branco de alta pureza para testes analíticos. Tendo alta solubilidade em água, se dissocia e forma íons Ag^+ e NO_3^- . Na presença de outros cátions, pode ocasionar uma reação de troca e a formação de sais de prata. O interessante aqui é que muitos sais de prata são insolúveis em água, o que move o equilíbrio de reação no sentido de sua formação. Nossos sais de interesse aqui são o sulfato de prata (Ag_2SO_4), o sulfito de prata (Ag_2SO_3) e o cloreto de prata (AgCl), todos de baixa solubilidade em água. Para este teste, usamos uma solução de 20g/L de nitrato de prata em água.

É importante termos um teste capaz de identificar o cloro para verificarmos a eficiência da lavagem com água no fim do processo de purificação. Quando os íons sulfato (SO_4^{2-}), sulfito (SO_3^{2-}) ou cloro (Cl^-) estiverem na solução, a recombinação dos íons vai fazer com que um precipitado branco se forme, o que torna a reação turva. Em contato com luz, ou temperatura, esse precipitado toma uma cor mais escura, pela dissociação de prata. A seguir, as equações químicas para os processos citados



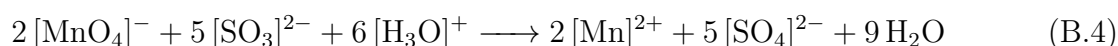
Como já dito, ponto chave para a qualidade deste teste é a baixa solubilidade dos sais de prata, o que garante que a formação dos sais seja favorável. Todavia, estamos estudando uma solução que, no início da síntese, conta só com ácido sulfúrico como solvente. Tanto o sulfato quanto o sulfito de prata são altamente solúveis em meios ácidos tais como o próprio ácido sulfúrico. Por conta disso, não esperamos nenhum resultado positivo nesse testes nos momentos iniciais da síntese. Contudo, se após a neutralização qualquer quantidade apreciável de íons dessas espécies estiver presente na solução, essa será identificada por este teste igualmente ao íon cloro. O AgCl não sofre mudanças bruscas em sua solubilidade em função do pH do meio, com isso é esperada a sua presença nos testes logo assim que o ácido clorídrico for adicionado.

B.2.2.2 Teste com Permanganato de Potássio (KMnO_4)

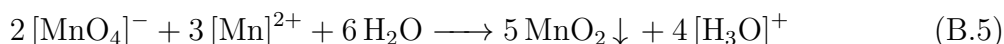
Permanganato de potássio é comumente encontrado na forma de um pó de cor muito escura, levemente avermelhada ou roxa. Quando em solução assume uma cor roxa intensa e bastante característica. Esse é um dos reagentes iniciais da síntese, porém na

ausência de água o permanganato acaba reagindo completamente com o ácido sulfúrico. Para os nossos testes, usaremos novamente uma solução de 20g/L em água, o que faz com que a solução não assuma imediatamente a cor verde (por luz refletida) em contato com o ácido.

Aqui, vamos usar o íon permanganato (MnO_4^-) para indicar a presença de íons sulfito na solução. A reação entre os dois pode ser vista abaixo:

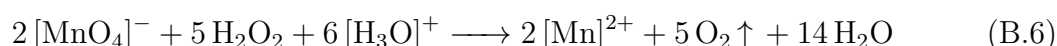


Essa equação depende estritamente do meio ácido para funcionar, o que não é um problema nas etapas iniciais da síntese, mas pode fazer com que ela não funcione bem no último estágio da purificação, onde a solução foi neutralizada. Com a mudança do número de oxidação do manganês, a solução deve mudar gradativamente de cor com o tempo, saindo da cor roxa e indo para o róseo, passando por um tom vermelho intenso. Porém, essa reação acaba por alimentar um mecanismo que elimina o manganês da solução na forma sólida. Conforme a solução se aproxima da proporção 2:3 de permanganato e manganês, passa a prevalecer a reação descrita a seguir:



O produto mais importante para esse teste é o dióxido de manganês (MnO_2), um sólido de cor marrom que se precipita com o tempo na forma de um pó. Com isso a solução não chega a atingir a cor rósea, ao invés disso se torna turva e marrom. O precipitado deve decantar com o tempo, deixando uma solução incolor, em nosso caso, amarelada (devido à presença de outros íons e do próprio óxido de grafeno).

Uma reação que pode complicar a clareza dos nossos resultados é a que ocorre entre o íon permanganato e o peróxido de hidrogênio. Durante as etapas de purificação, adicionamos peróxido de hidrogênio à solução e no momento que separarmos as parciais de teste e adicionarmos o permanganato de potássio, em primeira instância passa a valer a reação:



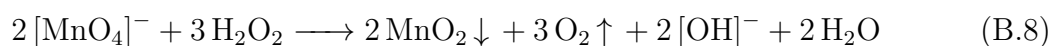
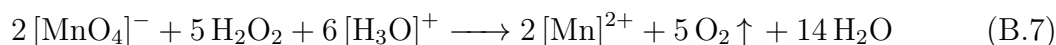
Diferentemente da reação com o sulfito, o permanganato reage muito bruscamente com o peróxido, por conta da liberação de gás oxigênio. A produção de íons de manganês não afeta em muito a cor da solução, por conta da fraca cor rósea característica deste íon. Assim, podemos adicionar permanganato a solução contendo peróxido até que o mesmo comece a afetar a cor da solução, tornando-a inicialmente roxa. Antes disso, as gotas roxas

de permanganato desaparecerão completamente pouco após a adição, com liberação de gases. Quando a solução se tornar roxa, praticamente todo o peróxido já deve ter sido consumido e podemos esperar que o mecanismo do sulfato faça o resultado do teste surgir como o descrito anteriormente.

B.2.2.3 Teste com Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂)

O peróxido de hidrogênio é também conhecido como “Água Oxigenada”, devido ao nome comercial de sua solução de baixa concentração. É um líquido incolor e pouco viscoso que se dissocia gradativamente por exposição à luz ou ao calor, produzindo gás oxigênio e água. É comumente utilizado como descolorante, oxidante ou desinfetante. Aqui, estamos usando uma solução usual em laboratório, de concentração 30% no peso em água, que é conservada em um freezer.

Nesse teste, vamos explorar as reações do íon permanganato com o peróxido de hidrogênio. Essa reação depende muito do pH do meio. Abaixo estão as reações possíveis em caso de meio ácido e neutro, respectivamente:



Em ambos os casos, vemos a alteração do estado de oxidação do manganês de +7 pra +2. Na primeira, o resultado é a formação de íons manganês(II) em solução, e na segunda a formação de dióxido de manganês, que é insolúvel e se precipita. De todas as formas, a reação perde a cor roxa característica do permanganato.

Em meio ácido, a reação acaba por formar íons por conta das interações entre os íons manganês(II) e o meio ácido, por conta das distribuições de carga deste meio. Um fato interessante é que a absorção de luz visível por esse íons é afetada por essa distribuição de cargas. Os átomos de manganês que no estado fundamental tem distribuição eletrônica [Ar] 4s² 3d⁵, perdem os dois elétrons do orbital 4s para atingir o estado de oxidação 2+ e formar o íon manganês(II). Nesse estado, a transição que ocorre para a absorção de luz é dada pela absorção de um fóton por um elétron da camada 3d, que passa a formar um par com outro elétron do mesmo orbital. Essa transição altera o spin do átomo de +5/2 pra +3/2. Por conta disso, essa transição é chamada de uma “transição com proibição de spin”. Essa transição é improvável em meio ácido e por isso os íons manganês(II) não absorvem luz visível sob essas condições, o que os torna completamente incolores.

Já no caso da formação de óxido, a solução inicialmente toma uma cor marrom com um aspecto turvo, mas acaba por precipitar todo o dióxido de manganês na forma de

um pó escuro e marrom. Com isso a descoloração da solução é o que indica o resultado positivo para íons de manganês, em ambos os casos.

B.2.3 Os Testes Físicos

Além dos testes químicos citados acima, existem também algumas caracterizações de aspecto físico que podem nos dar informações valiosas sobre os elementos presentes em uma amostra retirada da síntese.

No caso geral, é muito importante a análise da parte sólida do material via espectros Raman. Estudos já mostraram que por meio de análise das intensidades dos picos D (1350cm^{-1}) e G (2700cm^{-1}) é possível avaliar o nível de oxidação das folhas do óxido de grafeno. Além disso, nessa mesma dissertação, mostramos como nosso grupo trabalhou na atribuição dos picos do espectro Raman vistos no grafeno experimental resultante desta mesma síntese.

Contudo, nesse trabalho em específico, temos interesse particular em identificar os íons metálicos que não foram testados quimicamente. Para tal, usaremos a técnica experimental conhecida como “Teste de Chama”. Esse teste tem como base a emissão de luz por átomos excitados por calor. Colocaremos a amostra em contato com uma chama, fornecendo calor para o material. Com isso, ocasionamos um salto quântico no último elétron do átomo do metal de interesse. Ao voltar ao seu estado de origem, esse elétron emite um fóton de comprimento de onda característico do material e de energia equivalente à absorvida no salto quântico. Os metais de interesse aqui são o sódio (Na), que produz uma chama amarela muito intensa, e o potássio, de chama avermelhada menos brilhante (O potássio metálico ou em sais que não possuam íons metálicos se apresenta pela cor lilás. Mas em espécies como o permanganato de potássio, onde outros sais estão presentes, ele se apresenta como uma vermelhidão na chama. Em nossos resultados, chamaremos essa assinatura como “vermelho”, mas é importante ter em mente que não estamos nos referindo a comprimentos de onda, e sim ao aspecto geral da chama.).

Também são esperadas chamas que apresentem em certas regiões um brilho de tom verde amarelado, característica da presença de manganês. A região da chama que emite cada cor tem relação com a energia característica que deve ser absorvida pela amostra para a emissão de cada fóton. Por isso, esperamos ver as cores de tons mais frios (do violeta ao verde) nas regiões mais intermediárias da chama (onde a temperatura é mais elevada) e os tons mais quentes (do amarelo ao vermelho) nas regiões mais externas da chama (base ou ponta da chama, onde a temperatura é menor). Além disso, a concentração de cada íon pode variar em cada região da amostra, por isso, a amostra deve ser posta em contato completo com a chama e deve repetir os testes para verificar os resultados.

Além disso, para colóides sólidos, cristais ou pós, o teste de chama pode dar

também a informação do nível de fragmentação da amostra, desde que ao menos um de seus componentes seja volátil. O processo físico envolvido é simples: A combustão das partículas da amostra libera gases que, por sua vez, expõem as demais partículas, formando fagulhas. Esse processo geralmente é violento, pois a energia os fragmentos espalhados ficam em contato ainda maior com a chama e com o ar, o que gera um mecanismo de retroalimentação positiva que acelera a reação. No nosso caso, as amostras sólidas possuem folhas de GO que podem se desprender facilmente umas das outras e que quando queimadas liberam gases como o dióxido de carbono (CO_2), entre outros.

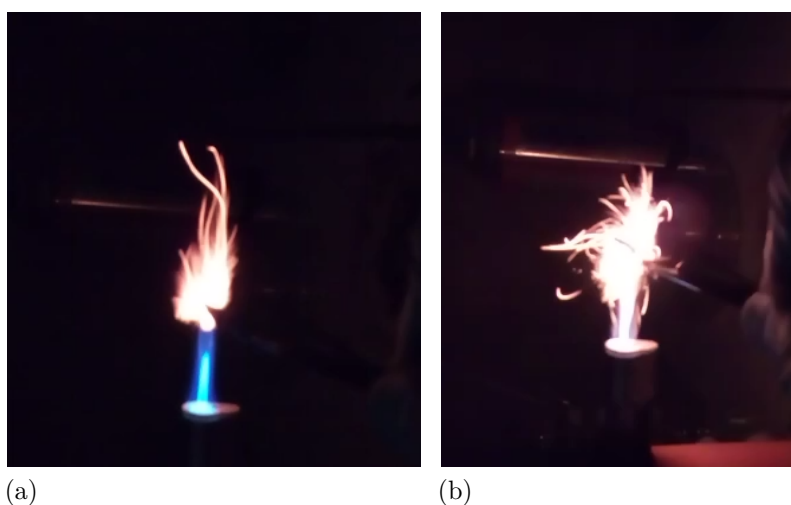


Figura 16 – (a) e (b) mostram imagens do teste de chama realizado na última amostra de GO, obtida após a neutralização em água. A formação de fagulhas indica uma grande granulação da amostra, além de ressaltar que esses fragmentos individuais são altamente voláteis, liberando gases durante a queima que tornam as partículas incandescentes ainda mais rápidas. É possível notar pelas imagens que as partículas em (a) estão mais ordenadas e mais lentas que em (b), isso se dá pois a região da chama à qual a amostra é exposta interfere na energia cinética média das partículas de GO espalhadas.

Este teste tem como empecilho a intensidade da luz amarela emitida pelo sódio. Essa diferença de intensidade não está ligada diretamente a uma presença maior de sódio na amostra, mas sim à sensibilidade que nossa visão tem a este comprimento de onda. Para contornar esse problema, é recomendado o uso de vidro de cobalto, de cor azul intensa, que absorve quase completamente o comprimento de onda característico do sódio. O vidro de cobalto tem um espectro de absorção largo o suficiente para eliminar a interferência do sódio nas medidas, mas também faz com que não se possa ver a emissão característica do manganês, que é de comprimento de onda próximo ao amarelo.

Vale lembrar que o teste de chama em nossas amostras pode acarretar à liberação de gases tóxicos como o trióxido de enxofre (SO_3) e o monóxido de carbono (CO). As amostras que geram fagulhas também geram fuligens que também podem ser tóxicas. Desta forma, o ideal é que o teste seja realizado dentro de uma capela ligada. Para melhor

observação das cores e do aspecto da chama, também é recomendado que o teste seja realizado no escuro.

B.2.4 Coleta de Amostras

Cientes dos testes que de interesse e do tipo de amostras necessárias para cada um, vamos listar quando as amostras devem ser colhidas e analisadas, bem como o procedimento para prepará-las para os testes.

No primeiro dia de síntese, temos que após a adição de permanganato é dado início ao processo de oxidação e este demanda 120 horas sob agitação constante. Neste primeiro momento é interessante colher uma amostra pois a solução certamente possui uma concentração mínima de óxido de grafeno. Separamos aproximados 15mL de material da síntese em um becker e dispersamos em água deionizada até o total de 150mL. Aqui é melhor fazer a adição da amostra pouco a pouco em 100mL de água, dado à intensa liberação de calor que se dá com a ionização do ácido sulfúrico. Depois de completamente solubilizada, podemos completar com o restante de água até a medida dita anteriormente. Em seguida, centrifugamos essa solução por cinco minutos à 14000rpm. A mistura forma duas fases, uma líquida, que será usada em testes químicos e uma sólida, que será usada nos testes físicos.

A parte sólida da amostra para teste de chama foi seca em um forno a 120°C. Temperaturas mais elevadas podem comprometer a integridade da folha de grafeno. Uma vez seca, a amostra pode ser guardada até a ocasião do teste, pois os íons metálicos não se perdem tão facilmente com o calor ou com o tempo. Via teste de chama, serão testadas as parciais do processo de oxidação como um todo, a última amostra de purificação e a última amostra de neutralização.

Já a parte líquida da amostra deve ser testada imediatamente. Isso se dá porque essa solução possui os reagentes e também alguns fragmentos de grafite e óxido de grafeno, então ela ainda continua reagindo conforme o esperado da síntese. Então, separamos porções de 15mL em pequenos beckers de 20mL, nos quais processamos os testes. Usualmente, se fazem testes qualitativos em tubos de ensaio, porém os beckers podem ser usados como uma alternativa no caso de não se ter a vidraria mais usual ou ainda de parte dos testes precisar de passar por forno ou banho de gelo. Como nossa solução é muito ácida e temos algumas reação teste exotérmicas, optamos pelos beckers.

Em seguida, adicionamos os reagentes em cada Becker, catalogando e anotando os resultados. Em alguns testes se torna necessário esperar pela reação completa, pois os processos envolvidos são lentos. Também é importante dispersar adequadamente cada gota de reagente adicionado, para isso agitamos manualmente os beckers à medida que adicionamos as os reagentes com auxílio de uma pepita de Pasteur.

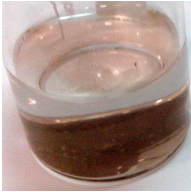
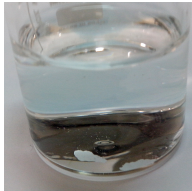



Esse processo deve ser repetido com cada parcial retirada da síntese. Durante as 120 horas de oxidação, foram recolhidas amostras parciais a cada 24 horas, totalizando com a anterior seis amostras. Com essas amostras, vamos verificar o andamento dos reagentes durante a oxidação e ver se algum deles desaparece ou aparece com o tempo de reação. O procedimento de preparação e análise de todas é análogo ao descrito para a primeira parcela.



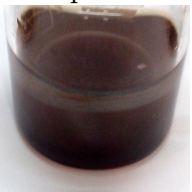
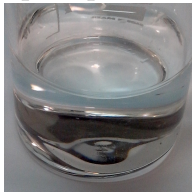



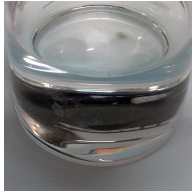




Além dessa amostra, se torna útil testar a presença dos íons após as etapas de purificação, para identificar quais estão sendo retirados em cada lavagem. Para tal, foram recolhidas amostras após a diluição em solução de H_2SO_4 , após a adição de H_2O_2 , após a ultima lavagem com solução de H_2O_2 e H_2SO_4 , após a ultima lavagem com HCl e após o processo de neutralização em água. Isso nos dá mais 5 amostras, somando um total de 11 amostras analisadas sob os mesmos critérios.

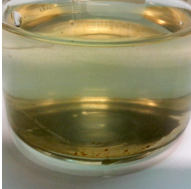
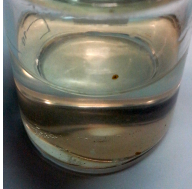


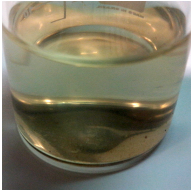


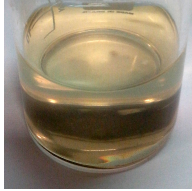




B.3 Resultados

Ao longo dos 5 dias de oxidação e mais 3 dias de purificação, os testes químicos foram realizados nas soluções assim que preparadas. Os resultados foram anotados e, para melhor compreensão, fotografados. Segue abaixo a tabela com todos os resultados obtidos.

Amostra e Solução de Referência	Teste com AgNO_3	Teste com KMnO_4	Teste com H_2O_2
0h de oxidação corridas 	Não Reagente 	Teste Desnecessário: Pela cor, podemos afirmar que a solução está saturada de íons permanganato não reagentes.	Reagente: Descoloração completa da solução. Formação de precipitado. 

Amostra e Solução de Referência	Teste com AgNO_3	Teste com KMnO_4	Teste com H_2O_2
<p>24h de oxidação corridas</p> 	<p>Não Reagente</p> 	<p>Não Reagente</p> 	<p>Reagente: Descoloração completa da solução. Sem precipitado.</p> 
<p>48h de oxidação corridas</p> 	<p>Não Reagente</p> 	<p>Reagente: Mudança de coloração completa da solução. Sem formação de precipitado.</p> 	<p>Reagente: Descoloração completa da solução. Sem precipitado.</p> 
<p>72h de oxidação corridas</p> 	<p>Não Reagente</p> 	<p>Reagente: Mudança de coloração completa da solução. Com formação de precipitado e de espelho.</p> 	<p>Reagente: Descoloração completa da solução. Sem precipitado.</p> 

Amostra e Solução de Referência	Teste com AgNO_3	Teste com KMnO_4	Teste com H_2O_2
<p>96h de oxidação corridas</p> 	<p>Não Reagente</p> 	<p>Reagente: Mudança de coloração completa da solução. Com formação de precipitado e de espelho.</p> 	<p>Reagente: Descoloração completa da solução. Sem precipitado.</p> 
<p>120h de oxidação corridas</p> 	<p>Não Reagente</p> 	<p>Reagente: Mudança de coloração completa da solução. Com formação de precipitado e de espelho.</p> 	<p>Reagente: Descoloração completa da solução. Sem precipitado.</p> 
<p>Após diluição em H_2SO_4</p> 	<p>Não Reagente</p> 	<p>Reagente: Mudança de coloração completa da solução. Com formação de precipitado e de espelho.</p> 	<p>Não Reagente</p> 

Amostra e Solução de Referência	Teste com AgNO_3	Teste com KMnO_4	Teste com H_2O_2
<p>Após acréscimo de H_2O_2</p> 	<p>Não Reagente</p> 	<p>Reagente: Mudança de coloração completa da solução. Com formação de precipitado e de espelho.</p> 	<p>Não Reagente</p> 
<p>Após lavagem com solução $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$</p> 	<p>Não Reagente</p> 	<p>Reagente: Mudança de coloração completa da solução. Com formação de precipitado e de espelho.</p> 	<p>Não Reagente</p> 
<p>Após lavagem com solução HCl</p> 	<p>Reagente: Formação de precipitado branco.</p> 	<p>Não Reagente</p> 	<p>Não Reagente</p> 

Amostra e Solução de Referência	Teste com AgNO_3	Teste com KMnO_4	Teste com H_2O_2
Após lavagem e neutralização em água 	Não Reagente 	Não Reagente 	Não Reagente 

Além dos testes químicos, foram realizados testes físicos em diversas etapas da síntese. Segue a baixo o resultado dos testes de chama realizados na parte sólida da síntese:

Amostra	Teste sem Vidro de Cobalto	Teste com Vidro de Cobalto
0h de oxidação corridas	Verde, Vermelho e Amarelo	Vermelho
24h de oxidação corridas	Verde, Vermelho e Amarelo	Vermelho
48h de oxidação corridas	Verde, Vermelho e Amarelo	Vermelho
72h de oxidação corridas	Verde, Vermelho e Amarelo	Vermelho
96h de oxidação corridas	Verde, Vermelho e Amarelo	Vermelho
120h de oxidação corridas	Verde, Vermelho e Amarelo	Vermelho
Após purificação com H_2SO_4 , H_2O_2 e HCl	Vermelho	Apenas incandescência
Após lavagem e neutralização em água	Apenas incandescência, formação de fagulhas	Apenas incandescência, formação de fagulhas

Também foi obtido o espectro Raman para a ultima parcela da síntese, após a purificação e neutralização do GO. O material final foi convertido em uma solução em água e transferido para um substrato de Si/SiO_2 , no qual as medidas de Raman foram realizadas a uma energia de excitação de 2,33eV em um espectrômetro Senterra (Bruker Corporation). Esse espectro pode ser visto na figura 17.

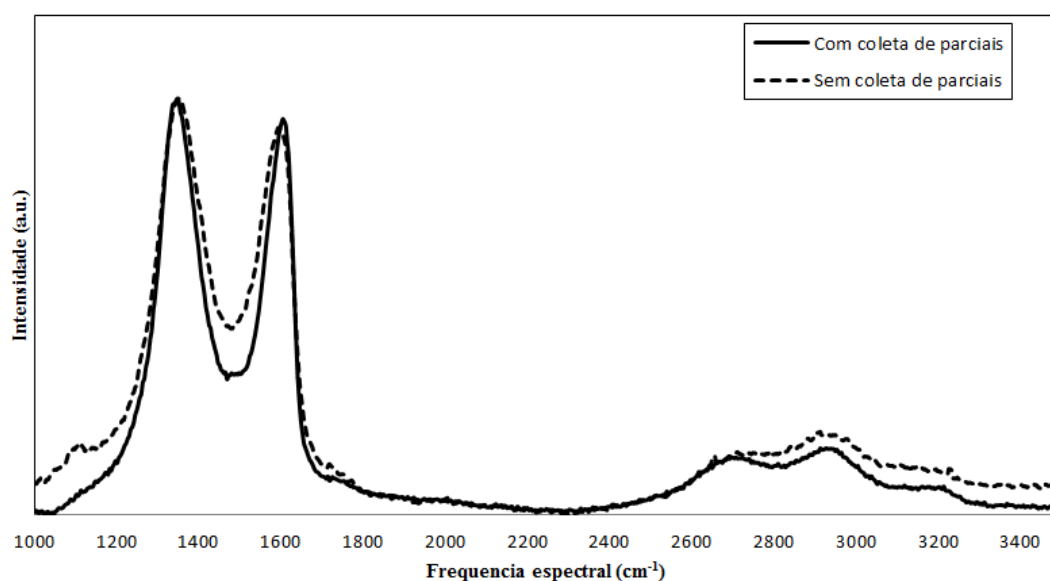


Figura 17 – Espectro Raman obtido para o óxido de grafeno produto da síntese estudada, da qual foram colhidas as parciais. Para facilitar a discussão que faremos na próxima seção, também foi grafado o espectro da mesma síntese sem a retirada de parciais, mantendo o volume de síntese constante.

B.4 Impactos da Coleta de Parciais

Na próxima parte do texto, faremos uma análise da síntese etapa por etapa, focando em responder as perguntas postas na introdução usando como ferramenta os dados obtidos pelos testes qualitativos. Contudo, para realização dos testes, um conjunto de amostras foram retiradas da síntese durante o processo que não seriam retiradas em um processo de síntese ideal. Por tanto, se torna válido fazer a seguinte pergunta: A retirada das amostras parciais altera o caminho da reação? Se altera, quanto e como?

Uma primeira resposta poderia ser tida como um não, tomando em conta que as parciais são retiradas do volume total da solução homogeneizada, o que não altera a concentração dos componentes. É sabido que maior concentração iônica pode acelerar o as reações químicas envolvidas no processo, o que pode fazer com que o equilíbrio químico se altere. Além disso, alterar as proporções entre as amostrar mudam as relações estequiométricas que regem a formação de determinados produtos em detrimento de outros, o que significaria também uma alteração de equilíbrio químico. Por sorte, a retirada de parciais sempre com a solução homogeneizada nos livra destes fatores.

Contudo, alterar o volume da reação pode trazer alguns impactos importantes ao equilíbrio termodinâmico do sistema. Primeiramente, as retiradas de parciais indica uma perda de massa, o que significa uma perda de massa do sistema. Assim como no caso anterior, o material não se altera, e isso faz com que o calor específico do material

não varie. Todavia, a perda de massa gera uma redução da capacidade calorífica total da solução. Com isso, a síntese se torna mais suscetível a flutuações rápidas de temperatura do meio, o que pode sim alterar os resultados do processo como um todo. Os processos de aquecimento e resfriamento podem ser muito mais sensíveis em soluções das quais se retiram parciais do que nas onde não se faz essa retirada, por isso uma atenção maior deve ser tomada pra prevenir flutuações bruscas para temperaturas indesejadas.

A perda de volume também tem outro impacto importante sobre a síntese. Como todo o processo se dá em um becker, a área de exposição da amostra ao ambiente é razoavelmente constante e igual a área da superfície superior da solução e a retirada das parciais não altera esse valor. A área de exposição da amostra à atmosfera está relacionada diretamente à taxa com que a solução perde moléculas na forma de gás, de forma que uma área constante ajuda a manter uma reação a um ritmo mais estável, embora essa taxa também dependa da espécie do gás e da temperatura da solução. O problema que a perda de volume insere aqui é que a mesma taxa de liberação de gases em uma amostra menor implica em uma perda mais rápida da concentração do gás na solução.

Para ilustrar o caso anterior, basta pensarmos em dois copos cilíndricos grandes (500mL de capacidade, por exemplo) e idênticos, nos quais servimos refrigerante, como ilustrado na figura 18. Em um se põem 400mL e em outro apenas 50mL. Podemos então nos fazer as seguinte pergunta: Qual refrigerante perde gás mais rápido? Inicialmente os dois perdem gás à mesma taxa, pois estão à mesma temperatura, estão perdendo a mesma espécie de gás (CO_2) e tem a mesma área de superfície. Agora nos perguntamos: Qual dos dois fica “sem gás” primeiro? Agora sim, temos uma diferença entre os copos. O com 50mL tem muito menos moles de gás inicialmente, e com isso, perdendo gás à mesma taxa que o de 400mL, acaba “sem gás” muito mais rapidamente. Usamos aqui “sem gás” pois na realidade essa é uma situação ideal. No caso real, o decaimento é exponencial, pois a taxa com que o gás deixa a solução também está relacionada à concentração do mesmo nela, gerando uma queda exponencial da concentração que tende a uma concentração de equilíbrio baixa, mas não nula.

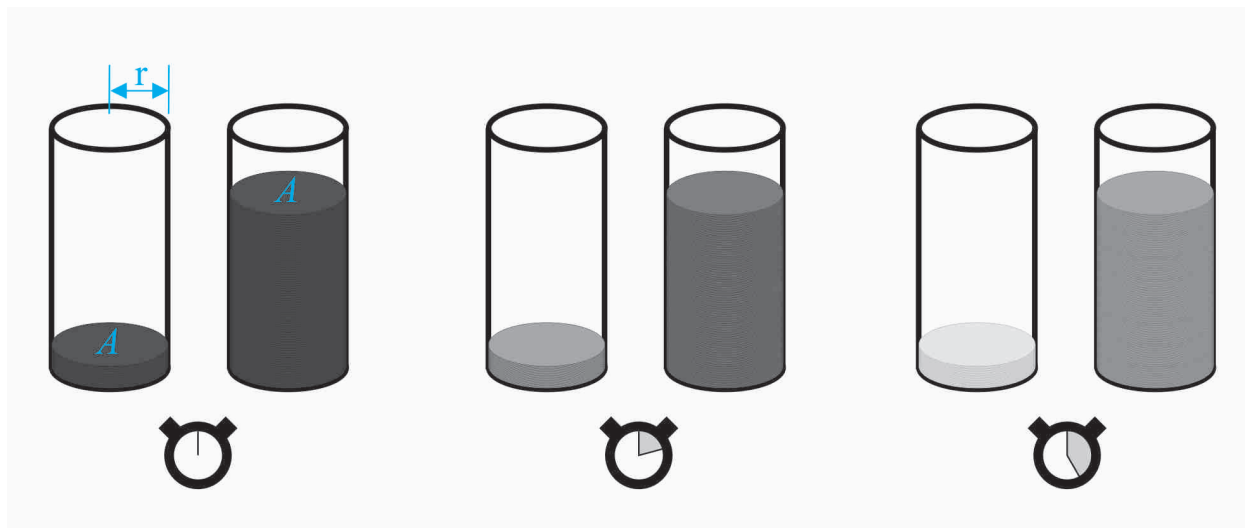


Figura 18 – Ilustração do experimento simples onde dois copos de refrigerante são servidos com quantias diferentes de líquido. A cor representa a concentração da solução e como ela evolui com o tempo. Note que as áreas de superfície, marcadas com A são as mesmas para os dois copos ($A = \pi r^2$, no caso de um cilindro ideal) e não variam com o tempo.

Para realização dos testes durante o processo de oxidação, foram retirados um total de 90mL da síntese, ao longo dos 5 dias em porções de 15mL. As primeiras etapas do mecanismo devem ter sofrido pouco com essa mudança de volume, mas as últimas etapas da oxidação seriam as mais afetadas, levando em conta que estes 90mL representam aproximadamente 25% do volume total da solução. Num processo de síntese do qual se retira parciais em etapas de tempo distintas e não se conhece completamente os mecanismos de reação, estamos sujeitos diretamente aos efeitos dessa flutuação de volume e não podemos mais propor que as concentrações vão evoluir de maneira exatamente análoga à síntese sem as retiradas de parciais. O que resta a ser feito é a comparação dos resultados da síntese analisada com uma comum e completa, para avaliar os impactos que essas flutuações podem ter gerado.

Como já mostramos na figura 17, pouco muda no espectro do óxido de grafeno resultante da síntese com a retirada de parciais em relação à que foi realizada sem tal retirada. A relação entre a intensidade dos picos em 1350cm^{-1} e 1600cm^{-1} , chamada de I_D/I_G e já discutida no texto principal da dissertação, pouco se altera, o que indica um grau semelhante de amorfização das folhas de óxido de grafeno. Além disso, um ganho sutil de intensidade nas bandas acima de 2500cm^{-1} indicam uma possível funcionalização levemente mais intensa na síntese com a retirada das parciais, mas a semelhança entre as proporções de intensidades destes picos sugere que não houveram mudanças significativa no equilíbrio de reação, e os defeitos continuaram sendo formados com a mesma razão após a retirada das parciais.

Além disso, essa semelhança traz mais uma informação importante: A semelhança dos níveis de amorfização podem indicar que se houver um grande agente amorfizador da amostra, ele deve estar mais presente no momento inicial da oxidação, no qual o volume retirado da síntese ainda não é muito significativo. Esse agente deve ter uma população que vai rápido com o tempo de síntese, e isso faz com que ele não sofra efeito das mudança no volume.

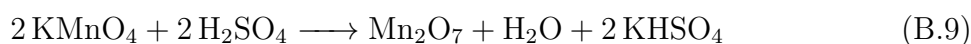
Pensamento análogo pode ser tido para os agentes que dão à folha seus grupos funcionais. Eles devem ter atividades mais prolongadas e uma população que pouco varie ao longo da oxidação do grafite. Com isso, eles sobrevivem tempo suficiente para sofrer o efeito da variação de volume da solução, o que fez com que os picos acima de 2500cm^{-1} fossem levemente alterados.

Tendo em mente que nossa síntese analisada é levemente diferente, mais análoga à síntese que se realiza em um procedimento padrão, podemos partir para a análise da síntese em conjunto com nossos resultados.

B.5 Análise dos Resultados

Vamos aqui repassar a síntese, agora tendo em mente o que vimos nos resultados apresentados anteriormente e já tendo refletido sobre o grau de confiabilidade de nossas observações.

Na primeira etapa da síntese, quando os reagentes são misturados, a primeira observação que temos é a formação de uma mistura verde e de uma intensa liberação de calor. Apesar de não termos colhido dados específicos dessa etapa da síntese, se pode afirmar com certeza que a cor se dá pela presença de manganês no estado de ox +7 na forma do óxido de manganês(VII) (Mn_2O_7). Esse composto é formado pela reação entre o ácido sulfúrico e o permanganato de potássio, como descrita abaixo:



Usualmente, essa reação é feita em banho de gelo, dada à reatividade do Mn_2O_7 . Esse óxido é extremamente estável, se decompõe mesmo à temperatura ambiente, formando MnO_2 e O_2 e liberando calor. A partir de 55°C , essa reação se torna violenta e a liberação de oxigênio molecular e calor acabam gerando uma explosão. Esses fatores justificam o controle de temperatura nessa etapa da síntese.

É válido notar que o Mn_2O_7 é um oxidante poderoso e reage violentamente com compostos orgânicos. Esse perfil condiz com o que é esperado para o agente amorfizador previsto pela análise anterior do espectro Raman. A instabilidade e alta reatividade deste composto faz com que sua concentração caia rapidamente e isso confere com a fato de que

no segundo dia de oxidação a solução já não apresenta mais a cor verde, e sim um aspecto róseo. A nova cor da solução se dá pela migração do manganês(VII) da forma Mn_2O_7 para a forma $(\text{MnO}_4)^-$, de solução rose à roxa, dependendo da concentração.

Já discutimos na Parte II do texto principal que o íon Sulfato pode ser considerado um agente oxidante da folha de grafeno, porém existem outros agentes oxidantes importantes que não podem ser desconsiderados. Os dois outros principais íons oxidantes os próprios íons permanganato e nitrato, citados na Parte II como agentes mantenedores da população de íons sulfato a partir da reoxidação de íons sulfito. Na presença dos íons sulfito, a população de permanganato e de nitrato fica incumbida de oxidar a folha de grafeno e a de sulfato. Porém o íon sulfito por vezes perde sua carga e se desprende da reação na forma do gás trióxido de enxofre (SO_3), que é tóxico.

Embora a população do íon $[\text{SO}_3]^-$ tenha sido testada e verificada como positiva a partir do terceiro dia, esperamos que com a retirada das parciais essa população seja menor do que a de uma síntese corrida, o que torna a ação dos íons $[\text{MnO}_4]^-$ e $[\text{NO}_3]^-$ mais eficiente, tanto na oxidação das folhas quanto no manutenção da população de sulfato. Com isso, os íons sulfato, permanganato e nitrato cumprem o papel dos agentes funcionalizadores da folha de grafite de ação prolongada que foram previstos na análise dos espectros Raman.

Outro aspecto importante da síntese que deve ser levado em conta (mas pode ser considerado um processo paralelo) é que ocorre a formação do óxido de manganês por meio da reação descrita em B.5. Ela se torna possível por conta da presença de MnO_2 , um pó insolúvel e marrom escuro, que reage com o permanganato da solução. Esse material é muito prejudicial à síntese por conta de ser o ponto final no ciclo que o manganês realiza na síntese, porém ela é inevitável. Outra possível reação que deve ocorrer com o MnO_2 é a que este íon tem com carbono elementar:



Além de gerar um gás muito tóxico e perigoso, o monóxido de carbono, essa reação revela o caráter oxidante que pode ser apresentado pelo dióxido de manganês. Nesse caso essa reação pode estar eliminando carbono elementar da síntese, o que é ruim se este carbono for do tipo sp^2 e estiver nas folhas. Ela ainda pode se apresentar como a fixação de carbonila nas folhas de GO, o que é esperado. Das duas formas, essa reação pode interferir na população de carbonos sp^2 da amostra e deve ser considerada como um importante mecanismo para a determinação do rendimento de reação.

Após a etapa de oxidação, segue uma etapa de purificação da amostra. O primeiro resultado que temos da purificação é que o teste com peróxido de hidrogênio, usado para a identificação de íons permanganato, some logo na primeira lavagem com ácido sulfúrico.

Isso se dá não por uma reação especial entre este íon e o ácido, e sim em função da alta solubilidade do permanganato, o que torna sua concentração, que já era baixa, indetectável logo na primeira diluição.

Durante o aquecimento e a adição de ácido sulfúrico, ocorre o que talvez seja um dos mecanismos mais complexos de serem compreendidos com os dados que temos. A solução, assume uma cor amarelada, e cristais se formam, dando um aspecto brilhante à solução quando agitada, como pode ser visto na figura 19. Mesmo parada, a solução não decanta consideravelmente esses cristais por conta da concentração elevada de óxido de grafeno, que dá ao líquido a sua viscosidade característica. A real composição dos cristais deve ser estudada a partir do isolamento dos mesmos e de testes a parte, envolvendo técnicas especiais tais como a difração de raios x.



Figura 19 – Imagem mostra aspecto da síntese enquanto aquecida em uma *hot plate*. Em destaque, podemos ver a formação de cristais amarelos brilhantes, dispersados pelo líquido devido a agitação constante aplicada a ele.

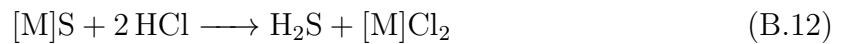
Com os dados que temos, podemos apenas inferir que esses cristais sejam formados por sais não solúveis. Com os ânions já citados como componentes da solução ($[\text{SO}_3]^{2-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{NO}_2]^-$, $[\text{NO}_3]^-$ e $[\text{MnO}_4]^-$) não há sais de sódio, potássio e manganês que correspondam às características de cor e solubilidades necessárias para serem apontados

diretamente como fonte dos cristais citados acima. Em compensação, a adição de enxofre pode formar sulfatos com os cátions metálicos que estão livres na solução e desencadear um processo de formação de sulfetos, graças à seguinte reação:



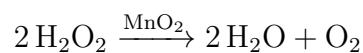
Onde $[M]SO_4$ representa qualquer dos sulfatos formados na adição do ácido sulfúrico. Os sulfetos, em sua maioria, são pouco solúveis em água, o que os torna candidatos em potencial. Em aspectos de cor, o que melhor se adequa é o sulfeto de manganês (MnS), cuja cor é amarelada. Contudo, isso não é suficiente para indicá-la como a causadora dos cristais. Não podemos ainda descartar a possibilidade de serem clusters de espécies cristalinas mistas ou ainda cristais mais complexos, de dois cátions. Apenas um estudo isolado dos cristais pode dar uma resposta definitiva.

Além da lavagem com ácido sulfúrico, são realizadas lavagens com peróxido de hidrogênio e com ácido clorídrico. A lavagem com ácido clorídrico é o momento onde os cristais finalmente desaparecem por completo da solução e isso reforça a hipótese da formação de sulfetos. O íon cloro é mais eletronegativo que o sulfeto, o que é suficiente para que o caminho de reação favoreça a formação de cloretos solúveis por meio da reação a seguir:



Na equação acima, propomos $[M]$ como um cátion de carga $nox +2$, contudo a reação é análoga para o caso com $nox +1$, apenas alterando os produtos para a formação de duas moléculas de $[M]Cl$. Obviamente, os sulfetos poderiam ser eliminados por meio de mais lavagens, uma vez que são levemente solúveis. Mesmo que os sulfetos se mostrem apenas uma hipótese não confirmada pelo estudo dos cristais, a formação de sais de cloro facilita a eliminação dos cátions da solução, tornando essa uma etapa muito válida da purificação, gerando uma economia de tempo e de solvente.

Além disso, o tratamento com peróxido tem outro efeito secundário interessante da purificação com H_2O_2 pode ser vista quando a solução contendo esse agente vai para o ultra-som. Na lavagem com sulfato, ainda é possível ver a presença das partículas escuras de dióxido de manganês dispersas na solução. Essas partículas agem como catalisadoras na reação de dissociação do peróxido de hidrogênio, como indica a equação a seguir:



Essa reação faz com que pequenas bolhas de oxigênio se formem perto das partículas de MnO_2 , e isso traz duas consequências interessantes. A primeira é a mais útil, essas bolhas

acabam por aumentar a eficiência da vibração do ultra-som, facilitando a fragmentação das partículas do óxido e facilitando a futura ação do ácido sulfúrico sobre ele. A segunda, mais visual, é que aumenta o ganho de energia cinética da partícula por ressonância com o ultra-som e diminui a densidade efetiva da partícula no meio. Esses dois combinados geram padrões clássicos de movimento browniano com direção preferencial e acabam jogando as partículas mais pesadas para a parte de cima da solução, onde liberam o oxigênio a elas aderido na forma de bolhas. Todo esse processo pode ser visto a olho nu e é mostrado na figura 20. As partículas estão então livres para voltarem ao fundo do frasco e retomarem o ciclo até que estejam completamente fragmentadas.

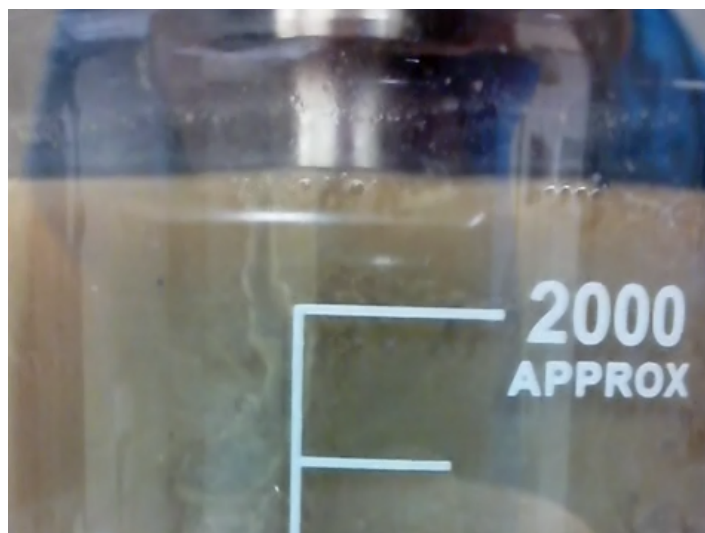


Figura 20 – Foto da parte superior do becker que contem a solução e H_2O_2 , onde é possível ver uma trajetória de uma partícula sólida que se movia (via movimento browniano com sentido preferencial) para cima, que fica marcada por conta das bolhas que se desprendem dela dentro da solução por efeito do ultra-som, e a formação de bolhas na região em que ela atinge a superfície.

Por fim, após as etapas de purificação e neutralização, os testes de chama e os testes químicos apontam para uma solução livre dos íons iniciais e dos íons usados no processo de purificação, como é o caso do cloro. Isso confirma a eficiência dos métodos usados para a purificação e preparo final das amostras de GO usados no laboratório. O teste de chamas revelou ainda um elevado número de partículas voláteis de tamanho médio na amostra via a formação de fagulhas, como foi visto na figura 16. Isso reforça a estrutura esperada do óxido de grafeno, que é a de folhas intercaladas de grafeno funcionalizadas com radicais oxigenados.

B.6 Conclusão e perspectivas

Via o uso de observação do experimento e de técnicas analíticas simples, tendo apenas como auxílio espectros Raman, fomos capazes de gerar uma grande massa de dados e que juntos apresentam respostas a muitas dúvidas sobre o que ocorre durante a síntese do óxido de grafeno.

Sobre as perguntas que propusemos na introdução, conseguimos salientar e esclarecer que (i) logo no início da síntese o principal agente oxidante é Mn_2O_7 , formado através da reação entre o ácido sulfúrico e o permanganato de potássio. (ii) Ao longo do processo de oxidação, um mecanismo complexo envolvendo os íons sulfato, permanganato e nitrato regem o processo de oxidação, podendo ainda ser assistidos por oxidantes auxiliares tais como o MnO_2 . (iii) A não flutuação das intensidades relativas dos picos Raman acima de 2500cm^{-1} e os testes químicos foram suficientes para indicar que a formação de radicais oxigenados se dá durante todo o processo de síntese de maneira homogênea, apesar da formação de carbono amorfo ser maior no primeiro dia de síntese. (iii) Infelizmente, nossos dados não são capazes de fazer nenhuma inferência quanto à presença de sulfato fixado às folhas de GO, mas afirma seguramente que não há mais sulfato em solução após a purificação das amostras. (iv) Durante o processo de purificação, os cátions metálicos são convertidos em sais de enxofre e cloro, que são eliminados graças a suas solubilidades elevadas. Fomos ainda capazes de inferir um processo que explica a formação dos cristais insolúveis durante a lavagem com ácido sulfúrico e como eles são eliminados posteriormente. (v) Produtos menos interessantes da síntese, tais como o MnO_2 , são eliminados completamente durante a lavagem, descartados junto com a parte líquida da solução centrifugada a cada etapa de purificação. (vi) Do ponto de vista da eliminação de cations e ânions não fixados às folhas de grafeno, a purificação se mostrou altamente eficaz via testes qualitativos e qualquer resíduo que tenha sobrevivido a este processo pode ser dito indetectável por esses métodos.

O resultado aqui apresentado é ainda parcial, pois necessita de mais análises e medidas experimentais adicionais para a compreensão do mecanismo como um todo.

Se mostra valiosa, por exemplo, a análise das parciais via Difração de Raio X (XRD). Essa técnica permite uma análise das alterações estruturais básicas que estão ocorrendo no grafeno ao longo da síntese. Ao longo do processo é esperada perda de intensidade do pico (002) do espectro do grafite e o ganho de intensidade do pico (002) do óxido de grafeno. Isso se dá geralmente por meio de um aumento da distância entre as camadas atômicas e pode ser visto tanto como a migração do pico do grafite para ângulos maiores ao longo da síntese, indicando a entrada de átomos entre camadas no grão de grafite e a gradativa expansão dos flocos, quanto como a perda de intensidade de um pico e o ganho de intensidade do outro ocorrendo em paralelo a um alargamento dos mesmo, o que pode ser interpretado como a descamação do floco de grafite camada por camada sem

grandes alterações no interior do grão. Qualquer um dos resultados é de grande valia e esclarece aspectos importantes da síntese.

Além disso, a formação de precipitados sólidos ao longo da síntese pode não se dar somente por flocos de grafite, mas também por sais ou óxidos não solúveis, que decantam ou não com o tempo. Esse é o caso dos cristais que se formam durante a purificação, com a adição de ácido sulfúrico. A XRD pode nos dar informação de quem são esses sólidos e como são suas estruturas cristalinas, fechando assim por completo o mecanismo de formação dos mesmos. Sendo assim, ao longo da síntese, ao mesmo tempo que separamos a solução para os testes químicos, poderíamos separar a parte sólida e secá-la para que possamos realizar tais testes.

Poderíamos ainda iniciar testes de sínteses piloto, sem algum reagente em particular ou com o acréscimo de outros. Esses acréscimos ou retiradas seriam necessários para confirmar processos acima descritos como únicos responsáveis por algum mecanismo. Se algum dos reagentes envolvidos é retirado e ainda assim o mecanismo ocorre, é sinal de que as inferências talvez precisem ser revistas.

Apesar da necessidade de testes suplementares, os dados aqui obtidos mostram o quão valiosa uma análise qualitativa pode nos dar informações importantes para a compreensão de processos complexos de reação ou síntese. Tal compreensão é a chave para a otimização e para o aperfeiçoamento de processos, tornando-os cada vez mais próximos da aplicação em produtos finais.

Anexos

Nesse anexo, fornecemos os espectros teóricos obtidos para o coroneno funcionalizado com grupos funcionais isolados em posições específicas, via AM1 e DFT-B3LYP. Esses espectros são mencionados na Parte I do texto e a análise deles foi chave para a construção de nosso modelo para o estudo do óxido de grafeno.

Também apresentamos tabelas comparando as energias obtidas para moléculas isômeras, que são citadas também na Parte I do texto.

Todos os resultados apresentados aqui são obtidos para estruturas construídas originalmente para esse trabalho. As otimizações e os cálculos espectrais foram tomados com os mesmos níveis de teoria, seja AM1 ou DFT. Os cálculos foram realizados com o uso do pacote GAMESS.

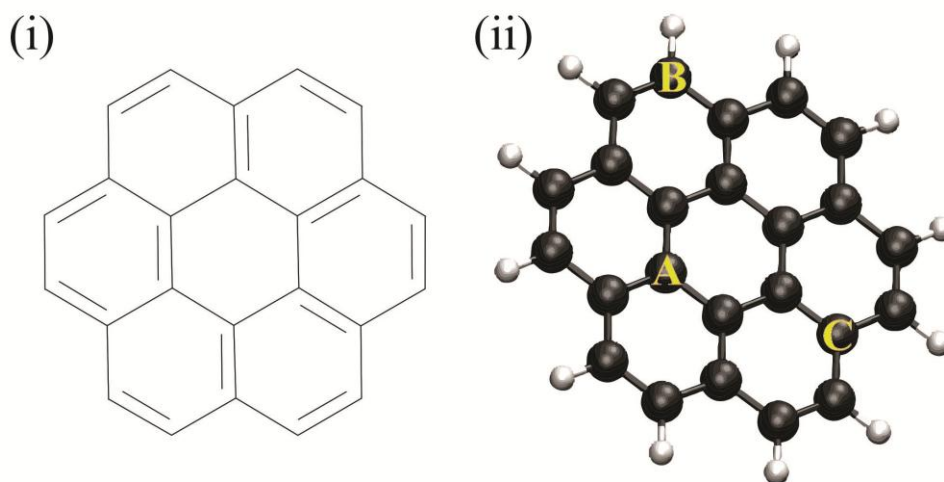


Fig. 1 - Representação esquemática e gráfica da molécula de coroneno, onde se destacam as posições A, B e C, Essas figuras estão também no texto principal, e foram postas aqui pra fácil referência

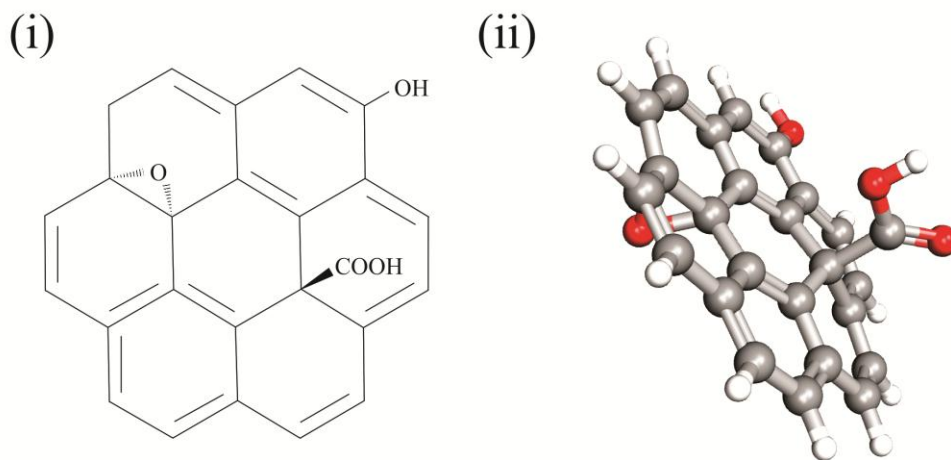


Fig. 2 - Representação esquemática e gráfica a molécula final obtida via funcionalização do coroneno.

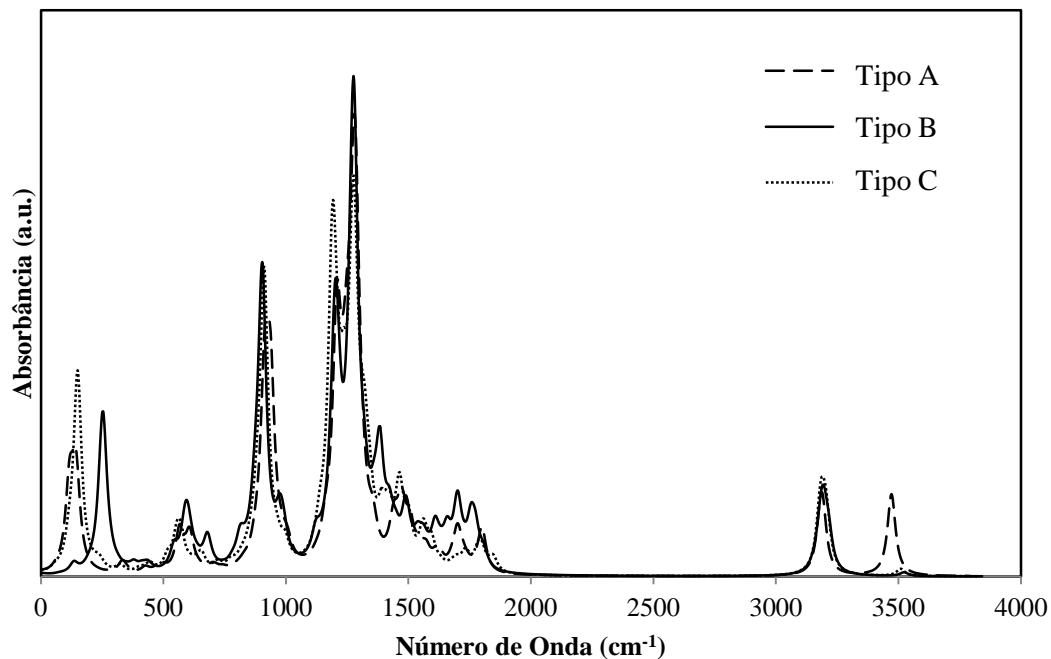


Fig. 3 - Espectros de Infra Vermelho Teóricos obtidos (via AM1) para o coroneno funcionalizado com hidroxila. Aqui, todas as estruturas tem carga total -1. Nos cálculos espectrais via AM1, em todos os casos, não foram obtidos resultados conclusivos para a molécula catiônica.

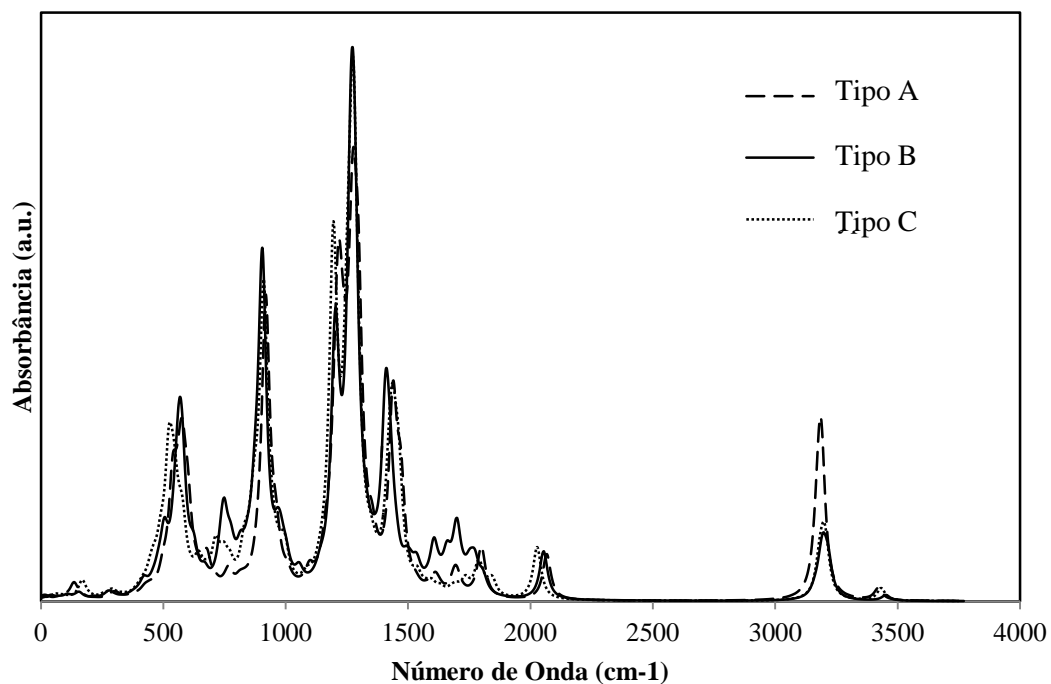


Fig. 4 - Espectros de Infra Vermelho Teóricos obtidos (via AM1) para o coroneno funcionalizado com carboxila. Aqui, todas as estruturas tem carga total -1.

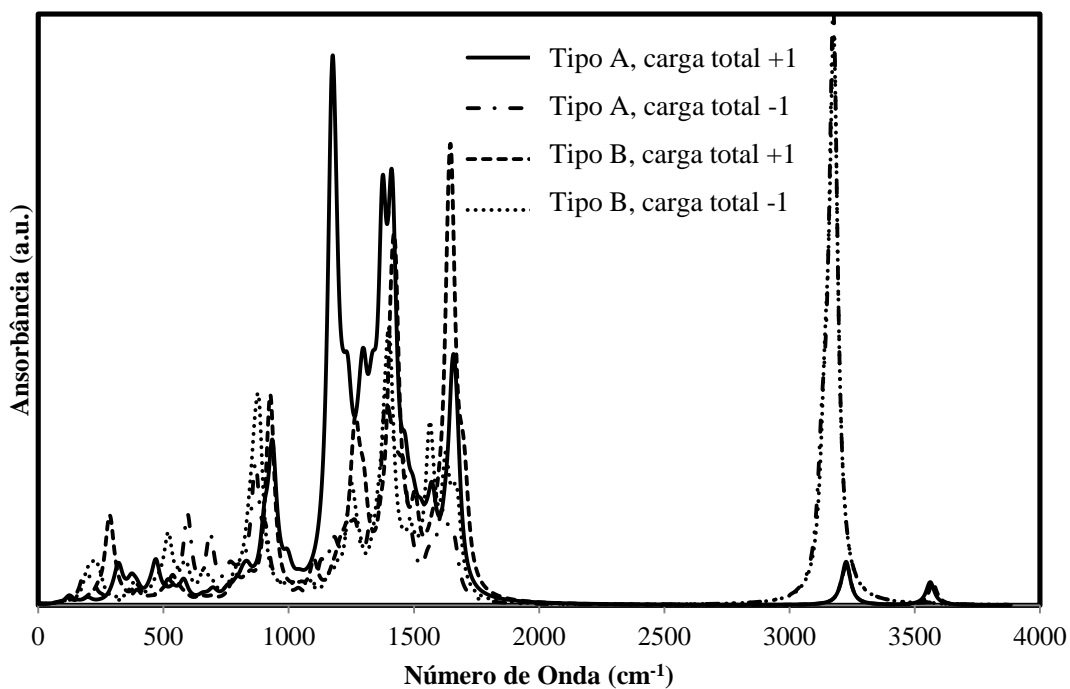


Fig. 5 - Espectros de Infra Vermelho Teóricos obtidos (via DFT-B3LYP) para o coroneno funcionalizado com hidroxila. Nos cálculos usando DFT, As estruturas catiônicas e aniônicas se mostraram estáveis. Além disso, esse método não mostrou estabilidade de estruturas funcionalizadas na posição C, para a qual não temos resultados.

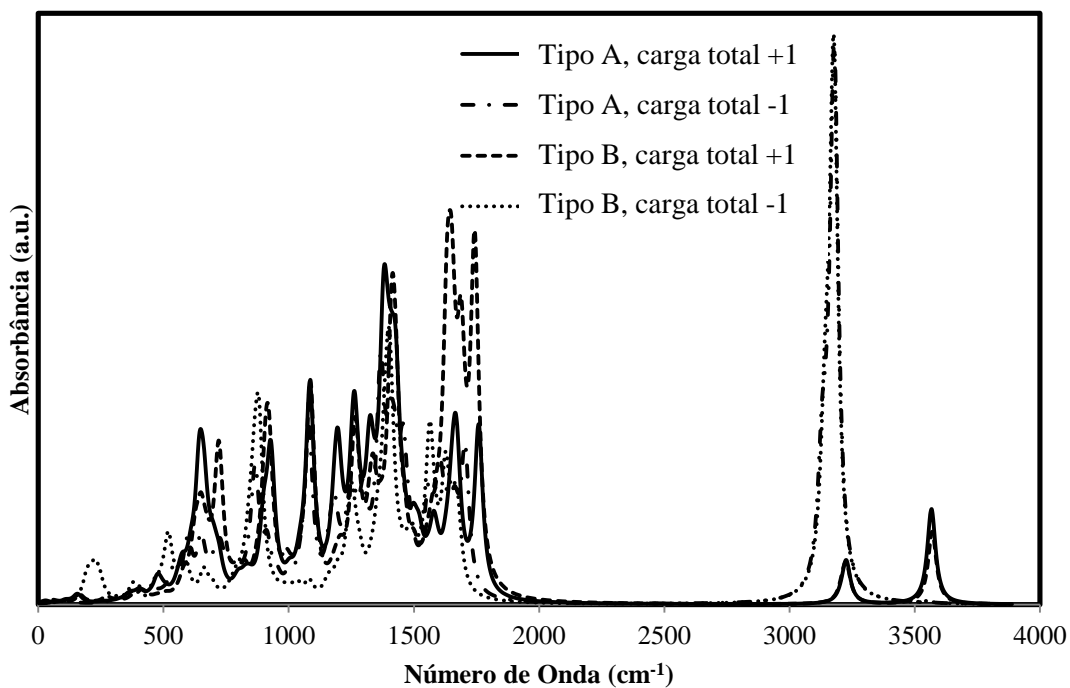


Fig. 6 - Espectros de Infra Vermelho Teóricos obtidos (via DFT-B3LYP) para o coroneno funcionalizado com Carboxila.

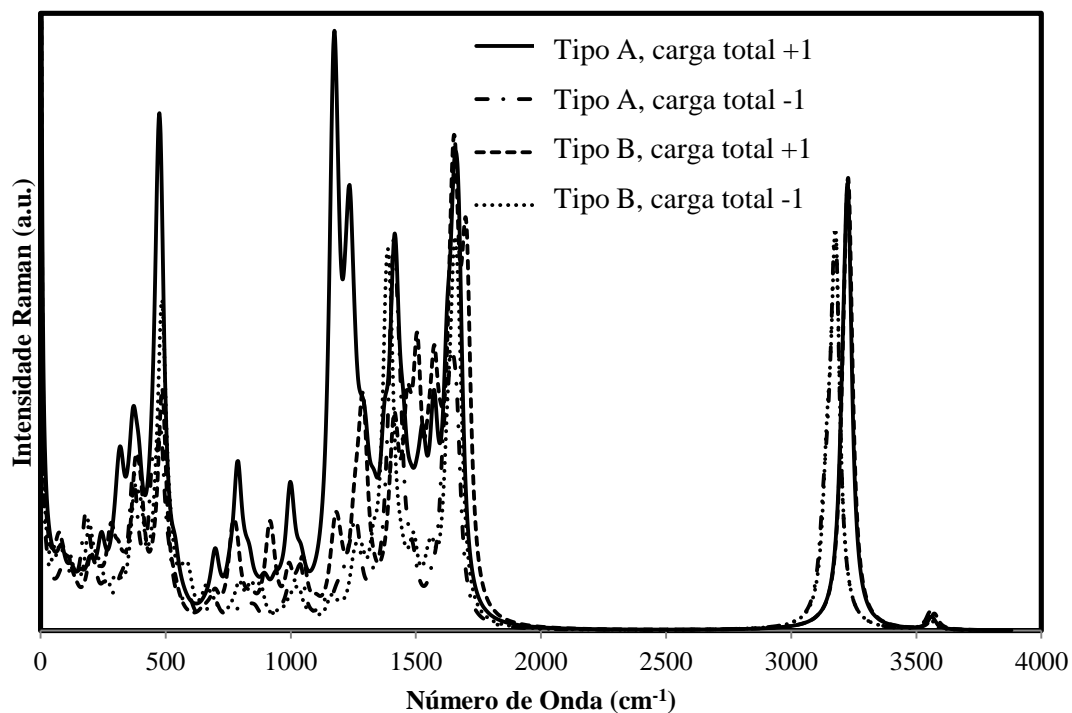


Fig. 7 - Espectro Raman Teórico obtido (via B3LYP) para o coroneno funcionalizado com hidroxila.

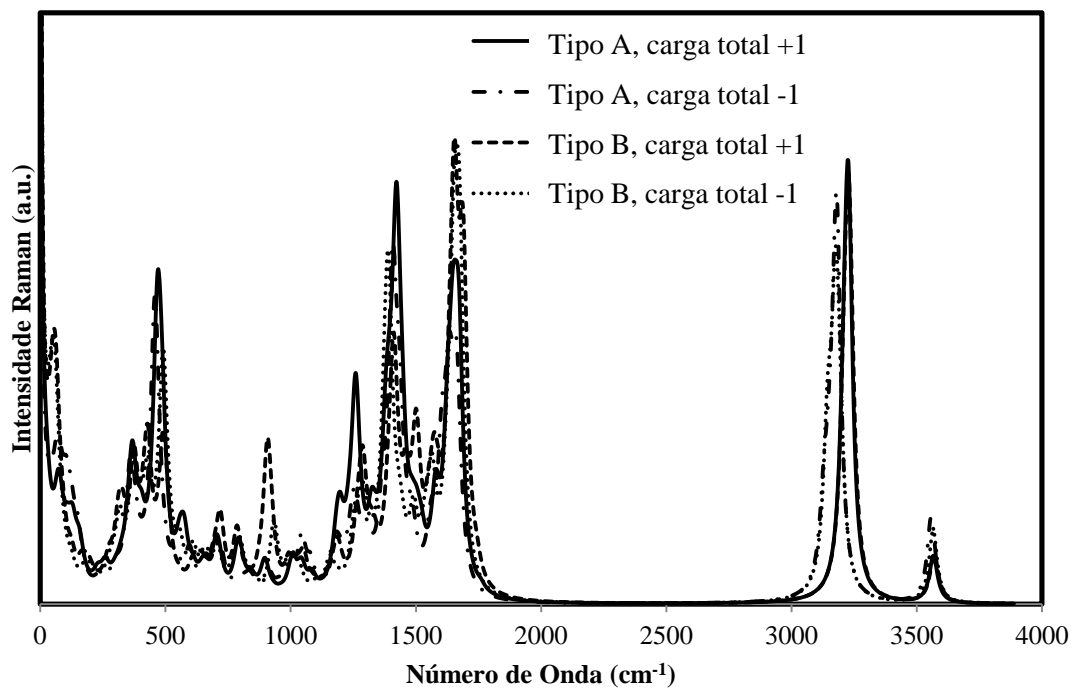


Fig. 8 - Espectro Raman Teórico obtido (via B3LYP) para o coroneno funcionalizado com carboxila.

Grupo Funcional	Fórmula Molecular	AM1			
		E (kJ/mol)	H (kJ/mol)	G (kJ/mol)	S (J/mol.K)
<i>Hidroxila</i>	<i>C₂₄H₁₂OH (Posição A)</i>	845,4	847,9	697,3	505,0
	<i>C₂₄H₁₂OH (Posição C)</i>	845,2	847,6	692,2	521,4
<i>Carboxila</i>	<i>C₂₄H₁₂COOH (Posição A)</i>	879,3	881,8	717,0	552,7
	<i>C₂₄H₁₂COOH (Posição C)</i>	879,5	882,0	716,3	555,5

Tab. 1 - Comparação entre as energias dos isômeros obtidos via AM1.

Grupo Funcional	Fórmula Molecular	DFT B3LYP 6-31G			
		E (kJ/mol)	H (kJ/mol)	G (kJ/mol)	S (J/mol.K)
<i>Hidroxila</i>	<i>C₂₄H₁₂OH (Posição A)</i>	810,5	812,9	660,8	510,4
	<i>C₂₄H₁₂OH (Posição C)</i>	810,4	812,9	660,3	512,0
<i>Carboxila</i>	<i>C₂₄H₁₂COOH (Posição A)</i>	841,4	843,9	680,3	548,8
	<i>C₂₄H₁₂COOH (Posição C)</i>	841,6	844,1	678,6	555,1

Tab. 2 - Comparação entre as energias dos isômeros obtidos via DFT.

Materials Research Express



PAPER

Structural and vibrational study of graphene oxide via coronene based models: theoretical and experimental results

RECEIVED
2 September 2015

REVISED
3 March 2016

ACCEPTED FOR PUBLICATION
8 March 2016

PUBLISHED
DD MM 2016

João Paulo Almeida de Mendonça, Alessandro Henrique de Lima, Georgia Maria Amaral Junqueira, Welber Gianini Quirino, Cristiano Legnani, Indhira Oliveira Maciel and Fernando Sato

Departamento de Física—ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Brazil

E-mail: jpalastus@gmail.com

Keywords: graphene oxide, spectroscopy, DFT, semi-empirical methods, brazilian MRS

Supplementary material for this article is available [online](#)

Abstract

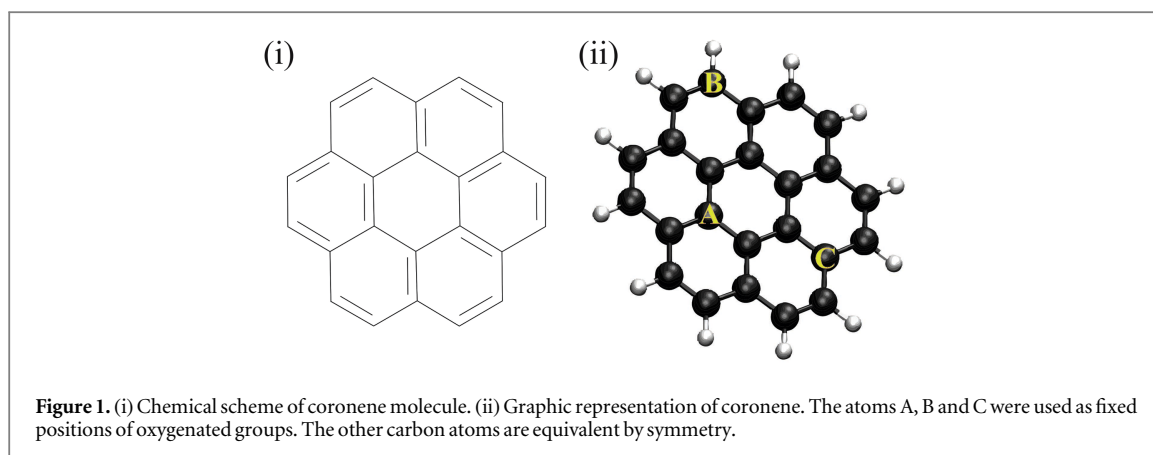
We use the Coronene ($C_{24}H_{12}$), a simple and finite molecule, to make a model to study the spectroscopic and structural alterations generated by oxygenated groups in graphene oxide (GO). Based on the Lerf–Klinowski model, we chose the hydroxyl [OH^-], the carboxyl [$COOH^-$] and the epoxy [the ring C_2O inside the molecule] as our radicals of interest and study their collective and isolated effects. We perform geometry optimization, vibrational IR (via AM1 and DFT-B3LYP) and Raman spectra (via DFT-B3LYP) of a series of functionalized coronene molecules. As results, we obtain some useful data for the analysis of IR and Raman spectra of GO, which facilitate the understanding and identification of the peaks found in the experiment. Finally, we suggest a new model to study GO, producing an accurate signature when compared to our experimental data. Such molecule shows in more details of the structural effects caused by functionalization when compared to experimental data.

1. Introduction

In recent years, it is easy to realize the importance and attention that graphene has gained in the scientific community [1]. Graphene is a crystalline, hexagonal, two-dimensional lattice [2] in which carbon atoms can be arranged in a highly stable structure. This material has been the subject of study of many research groups due to its excellent physical properties and to the fact that its surface and edges can be chemically modified [3]. The increasing number of researches and products developed from graphene is related not only of its physical aspects, but also of its structural and spectroscopic signature [4–6].

On the other hand, a major problem regarding the synthesis of graphene is to create a method capable of simultaneously develop sheets of larger area with a smaller number of defects. Such method is the key to the progress of research in this nanomaterial and to industrial and market applications [7]. The chemical exfoliation of graphite in a liquid medium has been shown to be a valuable method to produce large samples of graphene with high quality and in copious quantities. A wide range of liquids and reagents have been used as exfoliation means and every combination of reagents have a particular efficiency, but all methods are based on a simple concept: graphite, after an expansion process, suffers heavy oxidation, creating an intermediate material known as graphene oxide (GO) [8, 9]. Then, GO undergoes a chemical reduction whose final product is graphene. In most cases, reduction alone is not enough to remove all oxygen groups attached to GO. Therefore, we give a more technical name to the product of this reaction: reduced graphene oxide (rGO) [10, 11].

Recently GO has become the focus of many isolated studies, showing that it can be applied not only in the synthesis of graphene, but also in direct technological applications, such as: (i) development of conductive and transparent electrodes for organic devices such as OLEDs, OPVs and sensors [8, 9]; (ii) absorption of methanol in an aqueous solution, making it a powerful agent in water purification process [12]; (iii) rapid DNA analysis by using graphene as sensors [13] and (iv) production of a tough and thin membrane by a process analogous to that made with cellulose by aqueous suspension [14].



In spite of the extensive literature about GO species [8, 9, 11–14], including elegant theoretical work [15, 16], the understanding of their structural and spectroscopic aspects at a molecular level is still needed. In the present work, from quantum mechanical methods and experimental measures, our group propose a theoretical model to analyze structural and spectroscopic properties for the GO. We chose coronene ($C_{24}H_{12}$, see figure 1) as base to our model.

The paper is organized as follows: In section 2, we describe the computational procedures. The results are reported and discussed in section 3. Comparison with experimental data is discussed in 4 and the concluding remarks are included in section 5.

2. Theoretical methodology

We made a model to study GO structure and spectroscopy based on coronene [$C_{24}H_{12}$]. Coronene is a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) having a yellow solid crystal form, being soluble in benzene or toluene, amongst other organic solvents [17]. This molecule has been used by other groups to study oxidative process in graphene [18] and also to study aromatic-aromatic interactions in graphene [19]. Figure 1 shows a diagram of the coronene molecule and an atomistic model of it.

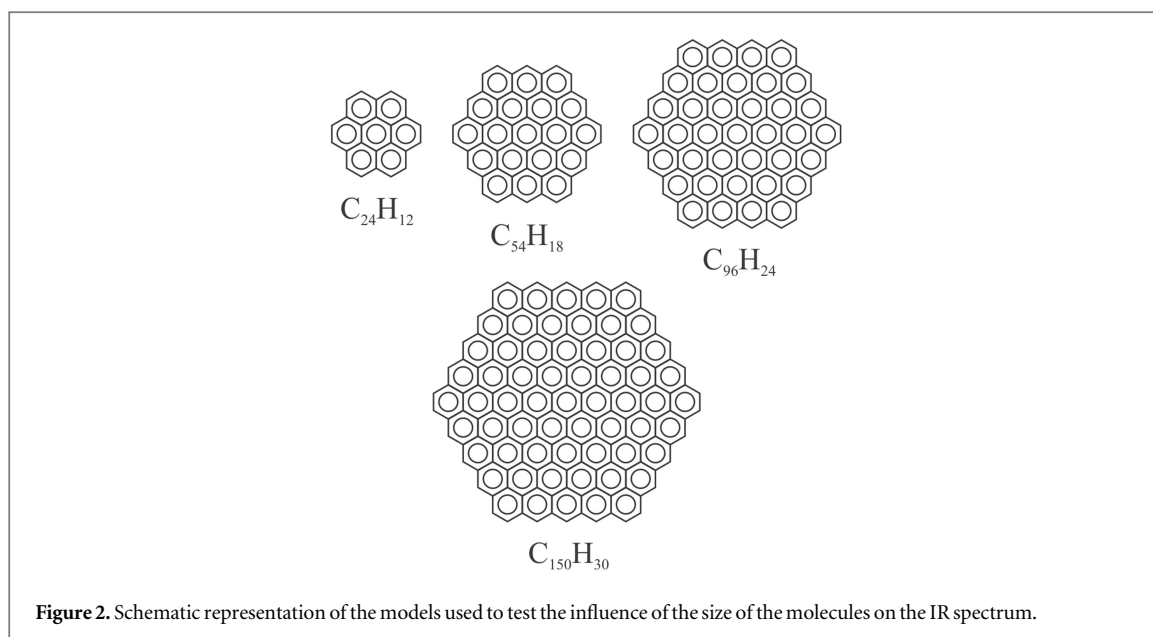
The first step of our study is to test the consistency of using a small molecule such as coronene to study a larger system as GO, as discussed in section 3.1. After that, the functional groups to be attached to coronene were defined according to the Lerf–Klinowski model for GO structure, which is based on experimental predictions [20]. Here we use three main functional groups: carboxyl, hydroxyl and epoxy. Because of its symmetry, coronene has only three non-equivalent carbon atoms at which radicals can be bound to by one single bond. The other carbon atoms are symmetrically equivalent by a rotation of these three points, making calculations easier without any lack of generalization. These three carbon positions are shown in figure 1 as positions A, B and C.

Note that, since we are using a limited-size and finite molecule, it is impossible to depict structures that would likely be in the experimental GO, such as favorable relative positions between functional groups [21, 22] or a structure based on domains [23]. However, functional groups individually have preferential positions when they bind to graphene. It is the case of carboxyl, which tends to bind to the edges of GO sheets [24]. Moreover, epoxy is only stable between two carbons are strongly bonded to the molecule (A and C positions), which hinders their formation on the edges of the sheet. All these information need to be taken into account to obtain a coherent pattern of GO.

All the geometries of the studied molecules were fully optimized by the method of quadratic approximation (QA) in the gas phase at the Density Functional Theory (DFT) with the B3LYP functional [25, 26] employing standard valence basis-set (6-31G) and also at the semiempirical level AM1 [27]. Harmonic frequency calculations were performed to characterize the structures as minimum points on the potential energy surface (PES) (all frequencies found real). The same theory has been employed for vibrational analysis, using the harmonic approach.

Because of the approximations considered when writing the total field using AM1, it is not possible to calculate theoretical Raman spectra via this method. The Raman results presented here are obtained only via DFT-B3LYP, using optimized structures with the same method. The Raman intensities were derived from [28–30]:

$$I_i^R = C(\nu_0 - \nu_i)^4 \nu_i^{-1} B_i^{-1} S_i, \quad (1)$$



where I_i^R is the theoretical Raman intensity comparable with experimental data; ν_0 is the excitation laser spatial frequency for each normal mode, set to 18797.0 cm^{-1} , which corresponds to our experimental laser line (532 nm); ν_i is the calculated frequency in cm^{-1} and S_i is the Raman scattering activity in $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$. The adjustment constant C was considered as 10^{-14} (evaluated for the best agreement with spectral peaks intensity). B_i is a temperature factor accounting for contributions from excited vibrational states and its value is 1, since we only compare the profile of the studied spectra [30].

All calculations reported here were performed using the GAMESS suite of programs [31, 32]. GAMESS is a free software for calculations in *ab initio* molecular quantum chemistry.

3. Results

3.1. Consistency of the coronene model

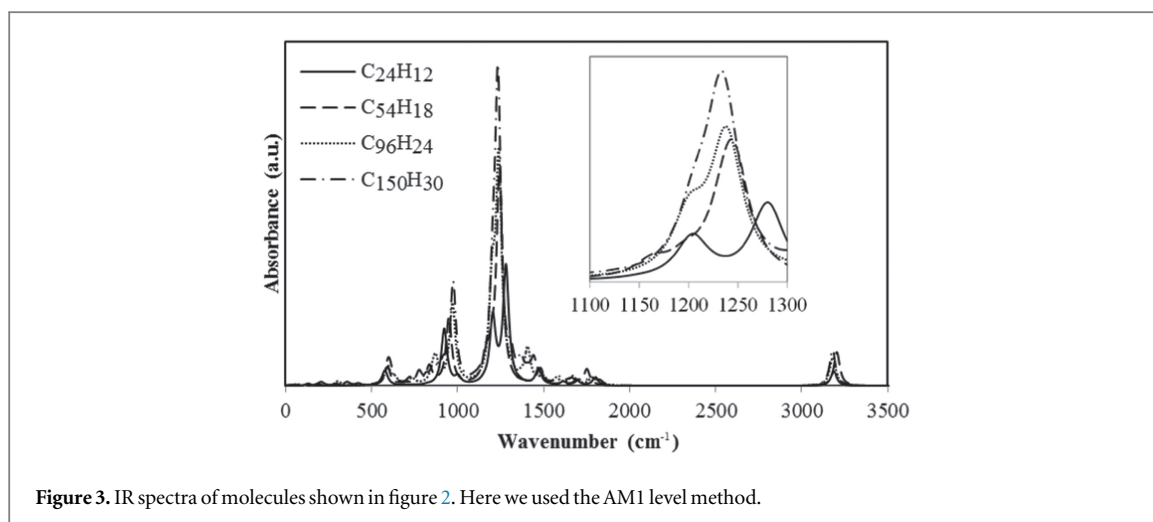
We started testing if the coronene size does not influence drastically on the IR signatures obtained theoretically. To do this, we created a number of molecules for IR spectrum calculation, the same being analogous to coronene, with only a larger number of carbon atoms. The molecules are shown in figure 2.

Each of these molecules were optimized and had their IR spectra calculated only by using the AM1 level, since these calculations are not feasible by DFT, due to the difficulty of convergence and the high computational cost. Planar geometries were obtained, as was expected for sp^2 carbon bonds. The vibrational modes of the IR spectra and IR intensities are shown in figure 3.

The spectra shown in figure 3 for different size molecules are similar when one looks at its most intense peaks. The peak around 3200 cm^{-1} has a shift to higher wavenumbers as the molecules grow. However, this shift does not exceed 20 cm^{-1} and it can be fully understood because this peak is due to the overlapping of different modes related to the CH bonds in the sheet plane. During optimization, these modes can degenerate because of small symmetry breaking in the molecule, which ends up generating a fluctuation in the final position of the peak corresponding to this band. With the molecule growth, there is a larger atomic mobility to break this symmetry and thus this effect becomes more intense. The same phenomenon occurs in our spectra around $950 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, but now the peak, which is related to CH bonds, stretches in the direction perpendicular to the molecule plane.

This also applies to the peak around 1250 cm^{-1} , which shifts to the left and grows in intensity as the molecule grows. It ends up making the peak at 1200 cm^{-1} hardly noticeable in the spectrum. These two peaks are related to stretches of C-C bonds and are shown in the inset of figure 3.

In addition, we also see that the intense peaks of the spectra, around 1250 cm^{-1} become even more intense as the molecules grow, while smaller peaks tend to almost disappear. The most intense peaks are related to vibrational modes involving only carbon atoms, while less intense peaks involve also CH bond distortions. The spectroscopic signature of the borders become then less relevant as the molecules have larger areas. This can be considered an advantage. The use of a smaller molecule such as coronene already gives the information about



carbon bonds as bigger molecules do, but with a strong signature of bonds associated to hydrogen and oxygen, not always easily perceptible in experiment, as will be discussed in section 4.

The contributions of functional groups to the IR spectra are generally localized. Thus, the agreement we obtained for these molecules would be basically the same as those found in similar molecules functionalized with the same functional groups. Larger molecules such as $C_{150}H_{30}$ functionalized in the same C:O:H ratio than coronene in our GO model are too complex to perform spectrum calculations, even via AM1.

To sum up, the main features of IR spectra are then the same regardless the size of the molecule. This shows that coronene can be used to represent GO of many different sizes, which is the case in most of the samples obtained in the laboratory. Also, the reduced size of coronene makes it possible to observe peaks that are not visible in experiment, but they can give important insights for the comprehension of the vibrational spectrum of GO.

3.2. Structure and spectroscopy of functionalized coronene

We started analyzing how each functional group—hydroxyl, carboxyl and the epoxy—affects individually the spectrum of coronene in each of the three nonequivalent sites shown in figure 1. Hydroxyl and carboxyl have to attach to the molecule via one single bond, and their stability and spectral signature were obtained for the three A, B and C positions. Epoxy, on the other hand, was tested in between two neighboring atoms of type A [A-A], types A and C [A-C] and types B and C [B-C], since it bonds to two carbon atoms. Three different spectra were obtained for each of these configurations (IR-AM1, IR-B3LYP and RAMAN-B3LYP). Given the volume of data, all the spectra are provided as Supplementary Material.

The epoxy bonded to the A-C atoms was the only one who remained stable after optimization. Although previous geometry calculations show stability through molecular mechanics, optimization using both B3LYP and AM1 have shown that the coronene molecule sheet ejected the epoxy oxygen in all cases, except in the A-C configuration. This is an indication that this is a very delicate group and its stability is strongly related to the stability of the graphene sheet.

Another interesting fact is that the hydroxyl group was, of all tested groups, the one which obtained the fastest convergence to a stable geometry. This was observed in all three possible positions and tested theory levels. It was also observed that its binding ends up causing very little impact on the previous form of coronene when compared to other groups. Furthermore, carboxyl was more stable in site A and B, (at the edge and at the center of coronene, respectively), which indicates a preference to avoid type C carbon.

We also observed that, for the similar molecules (i.e., isomers) studied, the energies do not change more than the expected thermal energy of molecules at room temperature. Thus, the choice between isomers is based on nothing more than convenience. The energy of each of the studied isomers can be found in the supplementary material.

It is worth mentioning that here we focused on stability, energy and tension of the molecules instead of formation energies, which are usually studied to understand how exactly these radicals form. Our geometry choices will prove to be good by the quality of results and by the accordance to experimental data.

3.3. Functionalized coronene as a model for GO

With the information obtained with optimizations described in section 3.2, we can build a coronene model that best describes GO.

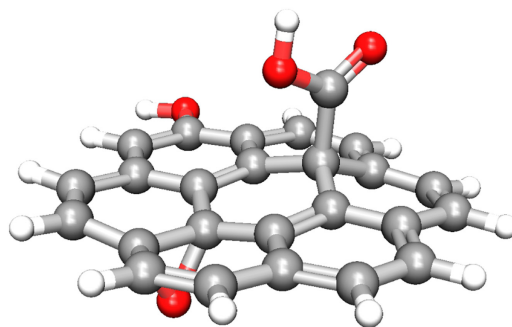


Figure 4. Final functionalized coronene molecule, built with the results showed in section 3.1.

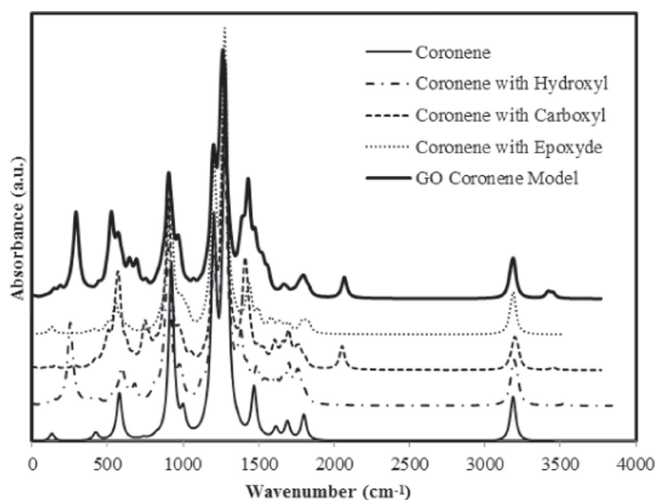


Figure 5. Theoretical IR spectra obtained for the molecules of interest via AM1.

First, the epoxy is set between carbon atoms of types A and C, since other sites have proved to be unstable. Hydroxyl and carboxyl groups could be more freely positioned, since they are equally stable in any of the three A and B sites. Carboxyl was then attached to a type A carbon, since this geometric arrangement gives a more stable molecule. Hydroxyl was bonded to a type B carbon. This final arrangement is shown in figure 4.

After that, geometry optimization and theoretical spectroscopy were performed. Figures 5 and 6 show the IR spectra obtained with AM1 and B3LYP, respectively, and figure 7 shows the Raman spectra obtained with B3LYP. For comparison, we also calculated the spectra for pristine coronene, coronene with only one of each of the functional groups and coronene as a final model for GO, shown in figure 4.

The IR and Raman peaks present in the proposed GO model clearly appear in the other shown spectra. This proves that despite small fluctuations of geometry, these methods are consistent across all calculations. Furthermore, we see a large amount of peaks, that do not appear either during experiment or calculations involving larger sheets, as we have already discussed.

In tables 1 and 2, the vibrational modes and their respective frequencies and intensities are shown. Here, we use the following code to classify the intensity of the peaks: [vw] to *very weak*, [w] to *weak*, [s] to *strong* and [vs] to *very strong*. When comparing the spectroscopic results for AM1 and B3LYP theoretical levels, one sees they disagree in terms of intensity, but agree significantly well in terms of peak positions, vibrational modes and theoretical group attributions, obtained only by analysis of the calculated data.

With a careful observation of table 1, we can see that two distinct modes are assigned to the same set of atoms ($\delta_s(C - C)$). This occurs when functional groups are added to the molecule and, therefore, a lack of symmetry leads to a break on the degeneracy in the phonon energy states. In the literature, it's possible to find papers highlighting this two peaks in experimental Raman data [33].

More detailed analysis of these tables will be presented in the next section, along with the comparison with experimental data.

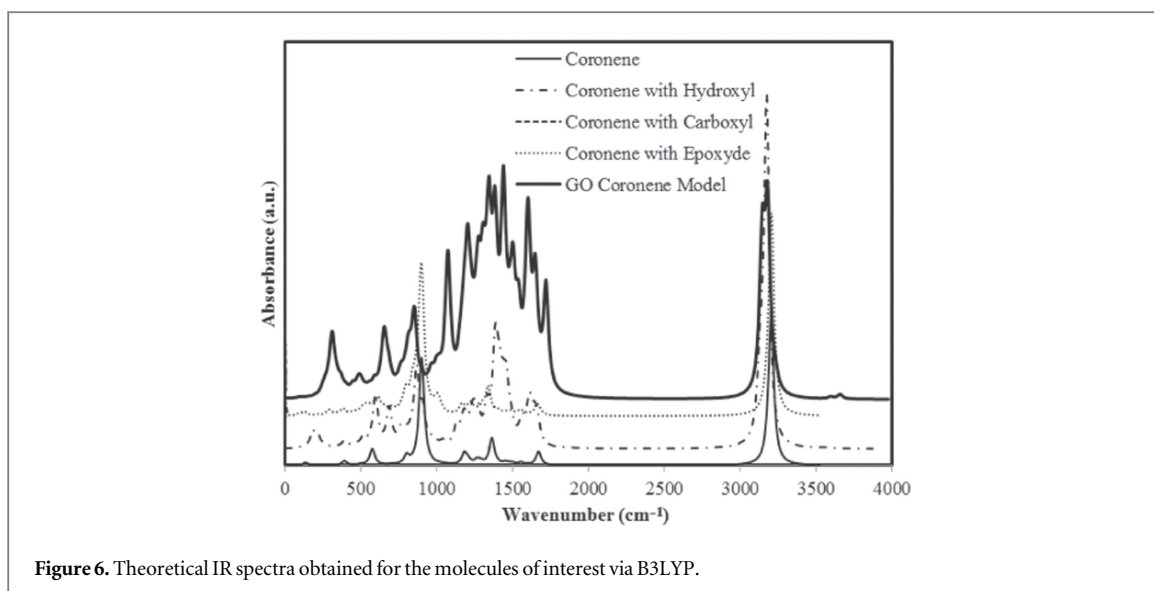


Figure 6. Theoretical IR spectra obtained for the molecules of interest via B3LYP.

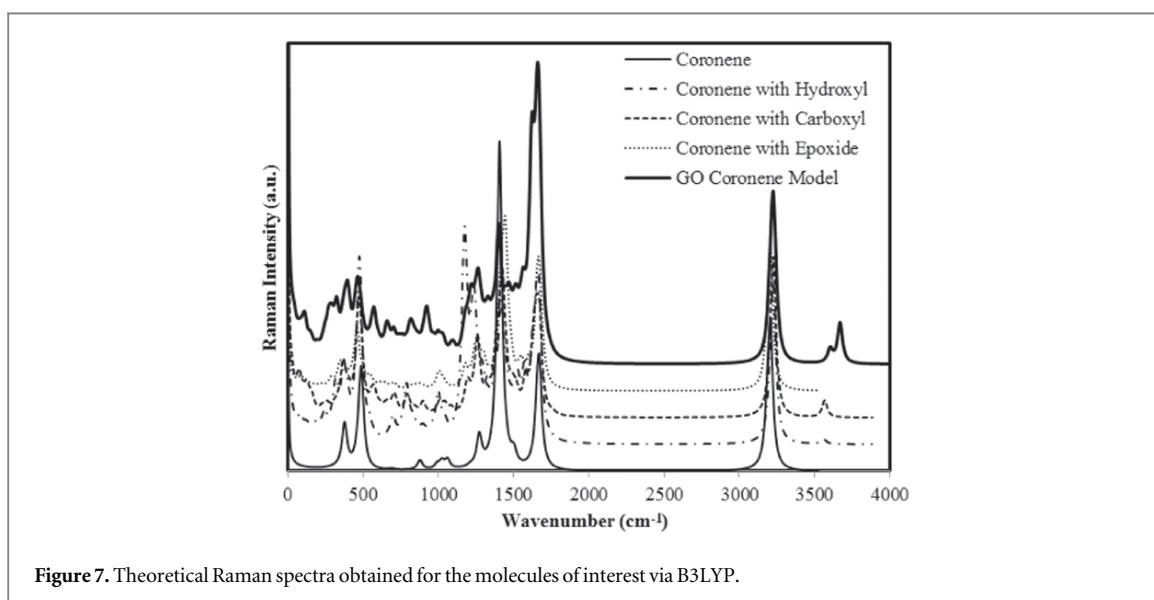


Figure 7. Theoretical Raman spectra obtained for the molecules of interest via B3LYP.

Table 1. Peak attributions found in theoretical Raman spectrum of coronene GO model via B3LYP.

Vibrational mode	Group	Wavenumber (cm ⁻¹) [Intensity]
$\delta(C - C) + \nu(COH)$	-COOH	670[vw]
$\nu_{oop}(CH)$	-H	786[w]
$\nu(OH) + \nu(C = O)$	-OH	1077[vw]
$\delta(C - C) + \nu(CH)$	Carbons	1164[w]
$\delta_s(C - C)$	-O- (epoxy)	1340[w]
$\delta_{as}(C - C) + \nu(CH)$	Carbons	1387[vs]
$\delta_s(C - C)$	Carbons	1529[s]
$\delta_s(C - C)$	Carbons	1654[vs]
$\nu(CH)$	-H	1603[vs]
$\delta(CH)$	-H	3185[vs]

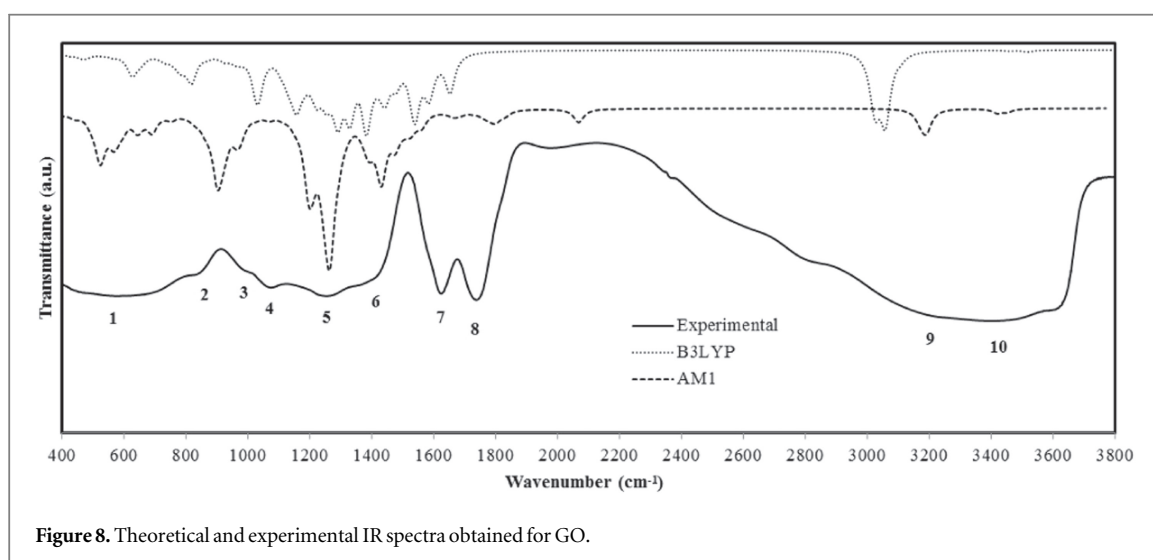
4. Comparison with experimental data

In order to verify the good agreement of our results with the experiment, we obtained both experimental Raman and IR spectra of GO.

Table 2. Peak attributions found in theoretical IR spectrum of coronene GO model via AM1 and B3LYP levels.

Vibrational mode	Group	AM1	DFT
		Waven.(cm ⁻¹)[Int.]	Waven.(cm ⁻¹)[Int.]
$\nu_{oop}(OH)$	-COOH	524[s]	652[s]
$\nu_{oop}(CH)$	Carbons	804-980[vs]	800-852[vs]
$\delta(C-O)$	-COOH + epoxy	915-992[s]	998[w]
$\delta(CC)[sp^3]$	-COOH + epoxy	1028-1070[w]	1068[vs]
$\nu(COH)$	-COOH	1432[vs]	1314[vw]
$\nu(CH)$	Carbons	1264-1414[vs]	1439-1484[vs]
$\delta(CC)[sp^2]$	Carbons	1630-1700[vw]	1063-1668[s]
$\delta(C-O)$	-OH	1801[s]	1668[vw]
$\delta(C=O)$	-COOH	2068[s]	1720[vs]
$\delta(CH)$	Carbons	3169-3193[s]	3139-3232[vs]
$\delta(OH)$	-COOH	3419[w]	3596[vw]
$\delta(OH)$	-OH	3451[w]	3658[vw]

When values are presented as in '804-980', it means that multiple peaks were identified in this range associated with the same type of vibration.

**Figure 8.** Theoretical and experimental IR spectra obtained for GO.

GO samples were obtained by oxidation of graphite flakes in liquid phase, based on a modification of the method developed by Hummers and Offeman [34]. The method consists of pre-exfoliation of graphite flakes, followed by a strong oxidation in an acidic solution. After isolated and neutralized, the GO was transferred to a Si/SiO₂ substrate, on which Raman measurements were performed with a 2.33 eV excitation energy in a Senterra Spectrometer (from Bruker Corporation). IR measurements were made in a GO thin film in a Vertex 70 Spectrometer (also from Bruker Corporation).

Figure 8 shows the experimental IR transmittance spectrum and the theoretical spectra obtained by AM1 and B3LYP levels. The experimental spectrum shows the percentage of radiation that is transmitted through the sample. The theoretical and experimental intensities again disagree. However, the positions of all main peaks found in the experimental spectrum are reproduced in both theoretical spectra with reasonable agreement. The numbered positions in figure 8 are also listed in table 3, for comparison.

Some of our results are in agreement with assignments commonly found in the literature [35–38], but we relate all the peaks of significant intensity to peaks in the experimental spectrum. These results can elucidate several common questions found in the literature. For example, the peak at 980 cm⁻¹ can be possibly assigned to epoxy group [38]. Our results confirm this assignment in both theoretical levels, as shown in table 3.

Raman experimental and theoretical results are shown in figure 9. Again one sees a good agreement concerning peak positions, as was seen in IR analysis. The most relevant peaks are the D band, which is related to the breathing mode of the carbon hexagonal rings and it is present only with symmetry breaking by defects (edges and defects), and the G band, which is related to tangential modes of sp² carbon atoms. Experimental D and G bands are found at 1337 cm⁻¹ and 1597 cm⁻¹, respectively, while their positions in B3LYP calculations

Table 3. Peak positions of experimental and theoretical IR spectra.

Peak Number	Experimental	AM1	B3LYP
1	600	524	652
2	850	804–980	800–852
3	980	915–992	998
4	1070	1028, 1069	1068
5	1250	1432	1314
6	1430	1264–1414	1439–1484
7	1620	1630–1700	1063–1668
8 ¹	1720	1801 2068	1668 1720
9	3100–3300	3169–3193	3139–3232
10 ¹	3300–3600	3419 3451	3596 3658

All the values are in cm^{-1} .

¹ The peaks 8 and 10 have two theoretical values because we identified two assignments compatible with the experimental peak.

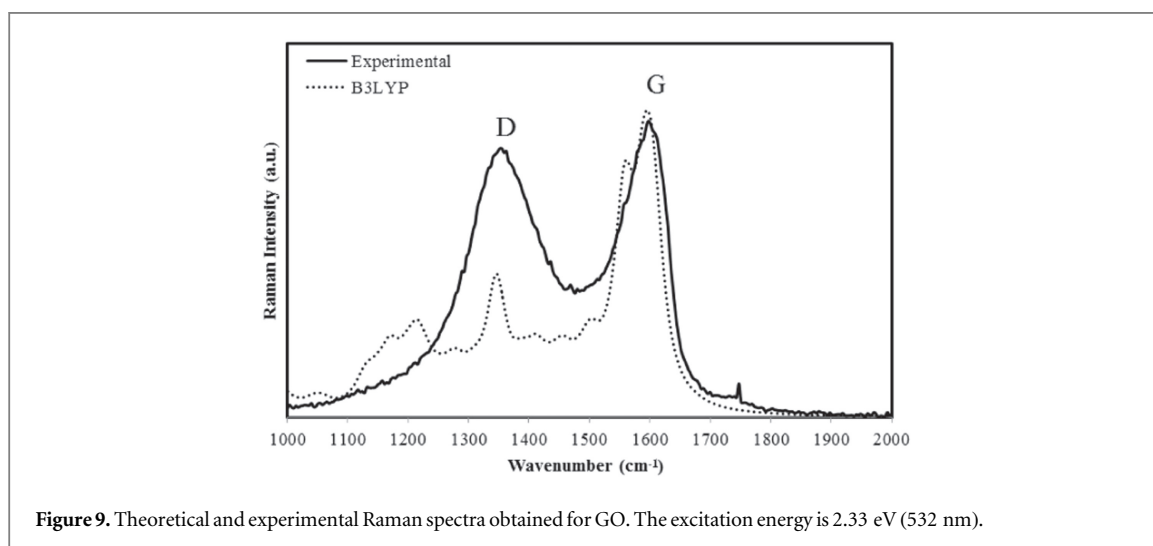


Figure 9. Theoretical and experimental Raman spectra obtained for GO. The excitation energy is 2.33 eV (532 nm).

are 1333 cm^{-1} and 1590 cm^{-1} , respectively. This result is fascinating because it shows the efficiency of the model and the level of theory we have chosen for positions in Raman spectrum.

In figure 9 we also see that there are some peaks that are present only in the theoretical results, like the first five shown in table 1. This peaks are attributed to functional groups like carboxyl or epoxy. They are not visible in the experimental Raman data because their contribution to the spectrum are insignificant when compared to modes related the carbon atoms. Also, in large molecules, the periodicity is an important factor that impacts the intensity of the peaks. The carbon atoms show, in the GO real molecule, a more periodical distribution than the functional groups and it reflects in their contribution to the spectrum. Also, Raman peaks in graphite related systems always occur due to transitions between real electronic states [40]. As a consequence, the Raman relative intensities significantly increase as in seen in experimental measurements.

However, this additional peaks were expected and they can be considered a gain of information of our model in relation to the experimental data. Eventually, these peaks can occur in experimental measurement of other systems. Theoretical predictions can then be a useful tool in the identification and understanding of the vibrational modes at the molecular level.

¹ In order to improve the comparability of the values obtained for wavenumbers via B3LYP we have multiplied these values by a scale factor [39]. Here, the factor is 0.9614.

5. Conclusions

In this work, we presented a theoretical model for the study of graphene oxide (GO) spectra using coronene, a smaller and simpler molecule. Although it does not perfectly reproduce the spectrum of a larger molecule as GO, our model provided all its high intensity peaks in IR and Raman spectra.

We perform geometry optimization, vibrational infrared (IR) (via AM1 [27] and DFT-B3LYP [25, 26]) and Raman spectra (via DFT-B3LYP) to study the influence of oxygenated groups on vibrational properties of graphene. The DFT method with B3LYP functional is well known for its excellent results in calculations such as Raman and IR spectra when compared with *ab initio* ones [41] and the AM1 method has been used as a valuable tool in obtaining initial theoretical IR spectra with low computational cost for complex molecules [42].

The coronene molecule provides enough area to represent all different functional groups found in the GO structure as suggested in [20], including the ones attached to the edges (which could not be possible by using a infinite sheet, such as in models with periodic boundary conditions). So, in this aspect, the use of a finite model helps us to bring what is actually experienced in spectroscopic measurements, like the edges and its Raman responses [18].

The theory levels used (AM1 and B3LYP) disagree in terms of intensity, however they indicate basically the same positions of the peaks. Moreover, we have observed that the Raman spectrum shows less peaks related to functional groups when compared to IR spectrum, as occurs experimentally.

In our IR spectra, all the major peaks found in the experiment were observed both in AM1 and DFT calculations. This agreement is very important for an accurate assignment and it confirms that our model as sufficient to provide important data on how each functional groups alters the spectral signature of the GO.

Calculated Raman spectra showed some peaks that cannot be identified in experimental results. These peaks are related to functional groups that do not give a significant contribution to the Raman signature of GO, even being present in the experiment. But these theoretical data represent a gain of information to understand GO at the molecular level and they can be useful to explain future experimental observations.

We would like to thank FAPEMIG, CNPq and Capes for the financial support. We also thank all colleagues of the Department of Physics—UFJF, which gave us hours of conversations and discussions on the topics presented in this paper, and to the Department of Chemistry—UFJF for the support in the experimental synthesis and analysis.

References

- [1] Allen MJ, Tung V C and Kaner RB 2010 *Chemical Reviews* **110** 132–45
- [2] Ashcroft N W and Mermin N D 1976 *Solid State Physics* (Saunders: Saunders College)
- [3] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530–4
- [4] Dresselhaus M S, Jorio A, Hofmann M, Dresselhaus G and Saito R 2010 *Nano Letters* **10** 751–8
- [5] Avdoshenko S M, Koskinen P, Sevincli H, Popov A A and Rocha C G 2013 *Scientific Reports* **3** year
- [6] Kepaptsoglou D et al 2015 *ACS Nano* **9** 11398–407
- [7] Geim A K and Novoselov K S 2007 *Nat Mater* **6** 183–91
- [8] Du W, Jiang X and Zhu L 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 10592–606
- [9] Wang S J, Geng Y, Zheng Q and Kim J-K 2010 *Carbon* **48** 1815–23
- [10] Becerril H A, Mao J, Liu Z, Stoltenberg R M, Bao Z and Chen Y 2008 *ACS Nano* **2** 463–70
- [11] Cristina G-N, Thomas Weitz R, Bittner A M, Scolari M, Mews A, Burghard M and Kern K 2007 *Nano Letters* **7** 3499–503
- [12] You S, Yu J, Sundqvist B, Belyaeva L A, Avramenko N V, Korobov M V and Talyzin A V 2013 *The Journal of Physical Chemistry C* **117** 1963–8
- [13] He S, Song B, Li D, Zhu C, Qi W, Wen Y, Wang L, Song S, Fang H and Fan C 2010 *Advanced Functional Materials* **20** 453–9
- [14] Tang L, Li X, Ji R, Teng K S, Tai G, Ye J, Wei C and Lau S P 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 5676–83
- [15] Zhou S and Bongiorno A 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 3331–9
- [16] Burrell J W, Gadipelli S, Ford J, Simmons J M, Zhou W and Yildirim T 2010 *Angewandte Chemie International Edition* **49** 8902–4
- [17] Fetzer J C 2000 *The Chemistry and Analysis of the Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (New York: Wiley)
- [18] Li J-L, Kudin K N, McAllister M J, Prud'homme R K, Aksay I A and Car R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 176101
- [19] Zhao Y and Truhlar D G 2008 *The Journal of Physical Chemistry C* **112** 4061–7
- [20] He H, Klinowski J, Forster M and Lerf A 1998 *Chem. Phys. Lett.* **287** 53–6
- [21] Yan J-A and Chou M Y 2010 *Phys. Rev. B* **82** 125403
- [22] Boukhalvalov D W and Katsnelson M I 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 10697–701
- [23] Zhang Q, Zheng H, Geng Z, Jiang S, Ge J, Fan K, Duan S, Chen Y, Wang X and Luo Y 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 12468–74
- [24] Lin T, Chen J, Bi H, Wan D, Huang F, Xie X and Jiang M 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 500–4
- [25] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098–100
- [26] Lee C, Yang W and Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785–9
- [27] Dewar M J S, Zoebisch E G, Healy E F and Stewart J J P 1985 *J. Am. Chem. Soc.* **107** 3902–9
- [28] Wysokiński R, Hernik K, Szostak R and Michalska D 2007 *Chem. Phys.* **333** 37–48
- [29] Polavarapu P L 1990 *The Journal of Physical Chemistry* **94** 8106–12
- [30] Da Silva A M, Junqueira G M A, Anconi C P A and Dos Santos H F 2009 *The Journal of Physical Chemistry C* **113** 10079–84
- [31] Schmidt M W et al 1993 *J. Comput. Chem.* **14** 1347–63
- [32] A. L. I. S. University, Mark Gordon's Quantum theory group website, <http://msg.ameslab.gov/>

- [33] Mohiuddin T M G et al 2009 *Phys. Rev. B* **79** 205433
- [34] Hummers W S and Offeman R E 1958 *J. Am. Chem. Soc.* **80** 1339–1339
- [35] Geng Y, Wang S J and Kim J-K 2009 *J. Colloid Interface Sci.* **336** 592–8
- [36] Chen Y, Zhuang Q, Liu X, Liu J, Lin S and Han Z 2013 *Nanotechnology* **24** 245702
- [37] Naebe M, Wang J, Amini A, Khayyam H, Hameed N, Li L H, Chen Y and Fox B 2014 *Sci. Rep.* **4** year
- [38] Galande C, Mohite A D, Naumov A V, Gao W, Ci L, Ajayan A, Gao H, Srivastava A, Weisman R B and Ajayan P M 2011 *Sci. Rep.* **1** year
- [39] Scott A P and Radom L 1996 *The Journal of Physical Chemistry* **100** 16502–13
- [40] Jorio A, Saito R, Dresselhaus G and Dresselhaus M S 2011 *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems* (KGaA: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co)
- [41] Zvereva E E, Shagidullin A R and Katsyuba S A 2011 *The Journal of Physical Chemistry A* **115** 63–9
- [42] Habeeb M M and Gohar G A 2003 *Journal of Spectroscopy* **17** 65–75

Referências

- 1 ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 1, p. 132–145, 2010. PMID: 19610631. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cr900070d>>. Citado na página 18.
- 2 GEIM, A. K. Graphene: Status and prospects. *Science*, v. 324, n. 5934, p. 1530–1534, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/324/5934/1530.abstract>>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 20.
- 3 LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/321/5887/385.abstract>>. Citado na página 18.
- 4 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nat Mater*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 183–191, 2007. Citado na página 18.
- 5 DU, W.; JIANG, X.; ZHU, L. From graphite to graphene: direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single and few-layered pristine graphene. *J. Mater. Chem. A*, The Royal Society of Chemistry, v. 1, p. 10592–10606, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 19, 20 e 44.
- 6 WANG, S. J. et al. Fabrication of highly conducting and transparent graphene films. *Carbon*, Elsevier, v. 48, n. 6, p. 1815–1823, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 19, 20 e 44.
- 7 YOU, S. et al. Selective intercalation of graphite oxide by methanol in water/methanol mixtures. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 4, p. 1963–1968, 2013. Citado na página 20.
- 8 HE, S. et al. A graphene nanoprobe for rapid, sensitive, and multicolor fluorescent dna analysis. *Advanced Functional Materials*, WILEY-VCH Verlag, v. 20, n. 3, p. 453–459, 2010. ISSN 1616-3028. Citado na página 20.
- 9 TANG, L. et al. Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 22, p. 5676–5683, 2012. Citado na página 20.
- 10 HAILE, J. M. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 1997. Citado na página 20.
- 11 DEWAR, M. J. S. et al. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. am1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, v. 107, n. 13, p. 3902–3909, 1985. Citado 4 vezes nas páginas 20, 24, 47 e 76.
- 12 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 38, p. 3098–3100, Sep 1988. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 24.

- 13 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 37, p. 785–789, Jan 1988. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 24.
- 14 ZVEREVA, E. E.; SHAGIDULLIN, A. R.; KATSYUBA, S. A. Ab initio and dft predictions of infrared intensities and raman activities. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 115, n. 1, p. 63–69, 2011. Citado na página 20.
- 15 HABEEB, M. M.; GOHAR, G. A. T ftir spectroscopic studies and am1 semi-empirical calculations of some hydrogen-bonded complexes of 2,5-dihydroxy-3,6-dichlorobenzoquinone and anilines. *Journal of Spectroscopy*, v. 17, n. 1, p. 65–75, 2003. Citado na página 21.
- 16 FETZER, J. C. *The Chemistry and Analysis of the Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. New York: Wiley, 2000. Citado na página 23.
- 17 LI, J.-L. et al. Oxygen-driven unzipping of graphitic materials. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 96, p. 176101, May 2006. Citado na página 23.
- 18 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. A prototype for graphene material simulation: Structures and interaction potentials of coronene dimers. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 11, p. 4061–4067, 2008. Citado na página 23.
- 19 HE, H. et al. A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, v. 287, n. 1–2, p. 53 – 56, 1998. ISSN 0009-2614. Citado 3 vezes nas páginas 23, 38 e 51.
- 20 YAN, J.-A.; CHOU, M. Y. Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 125403, Sep 2010. Citado na página 24.
- 21 BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I. Modeling of graphite oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 32, p. 10697–10701, 2008. Citado na página 24.
- 22 ZHANG, Q. et al. The realistic domain structure of as-synthesized graphene oxide from ultrafast spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 33, p. 12468–12474, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 38.
- 23 LIN, T. et al. Facile and economical exfoliation of graphite for mass production of high-quality graphene sheets. *J. Mater. Chem. A*, The Royal Society of Chemistry, v. 1, p. 500–504, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 44.
- 24 WYSOKIŃSKI, R. et al. Electronic structure and vibrational spectra of cis-diammine(oxalato)platinum(ii), a potential cisplatin analogue: Dft and experimental study. *Chemical Physics*, v. 333, n. 1, p. 37 – 48, 2007. ISSN 0301-0104. Citado na página 25.
- 25 POLAVARAPU, P. L. Ab initio vibrational raman and raman optical activity spectra. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 94, n. 21, p. 8106–8112, 1990. Citado na página 25.
- 26 SILVA, A. M. D. et al. New insights on chemical oxidation of single-wall carbon nanotubes: A theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 23, p. 10079–10084, 2009. Citado na página 25.

- 27 SCHMIDT, M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., v. 14, n. 11, p. 1347–1363, 1993. ISSN 1096-987X. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 47.
- 28 UNIVERSITY, A. L. I. S. *Mark Gordon's Quantum Theory Group Website*. <http://www.msg.ameslab.gov/>. Citado na página 25.
- 29 MOHIUDDIN, T. M. G. et al. Uniaxial strain in graphene by raman spectroscopy: *g* peak splitting, grüneisen parameters, and sample orientation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 79, p. 205433, May 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.205433>>. Citado na página 34.
- 30 HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 44.
- 31 GENG, Y.; WANG, S. J.; KIM, J.-K. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 336, n. 2, p. 592 – 598, 2009. ISSN 0021-9797. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 46.
- 32 CHEN, Y. et al. Preparation of thermostable pbo/graphene nanocomposites with high dielectric constant. *Nanotechnology*, v. 24, n. 24, p. 245702, 2013. Citado na página 35.
- 33 NAEBE, M. et al. Mechanical property and structure of covalent functionalised graphene/epoxy nanocomposites. *Sci. Rep.*, Macmillan Publishers Limited., v. 4, 2014. Citado na página 35.
- 34 GALANDE, C. et al. Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide. *Sci. Rep.*, Macmillan Publishers Limited., v. 1, 2011. Citado na página 35.
- 35 SCOTT, A. P.; RADOM, L. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of hartree-fock, møller-plestet, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 41, p. 16502–16513, 1996. Citado na página 36.
- 36 JORIO, A. et al. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2011. ISBN 9783527632695. Citado na página 37.
- 37 MANDELBROT, B. B. *The fractal geometry of nature*. New York: Macmillan, 1983. Citado na página 40.
- 38 GOUYET, J.-F. *Physics and fractal structures*. Paris/New York: Masson Springer, 1996. Citado na página 40.
- 39 BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 149, p. 249, 1859. Citado na página 44.
- 40 MCALLISTER, . M. J. et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, v. 19, n. 18, p. 4396–4404, 2007. Citado na página 44.
- 41 DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 39, p. 228–240, 2010. Citado na página 45.

- 42 PARVEZ, K. et al. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 16, p. 6083–6091, 2014. Citado na página 45.
- 43 VOGEL, A. I. *Análise Química Quantitativa (ed 6)*. Rio de Janeiro: Mestre Jou, 2002. Citado 3 vezes nas páginas 46, 53 e 76.
- 44 GEORGAKILAS, V. et al. Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 11, p. 6156–6214, 2012. Citado na página 51.
- 45 MEGIA-FERNANDEZ, A. et al. Synthetic applications of cyclic sulfites, sulfates and sulfamidates in carbohydrate chemistry. *Current Organic Chemistry*, v. 15, n. 3, p. 401–432, 2011. Citado na página 52.
- 46 OSTLUND, A. S. N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*. Mineola, New York: Dover Publications Inc., 1996. Citado na página 60.
- 47 HOLLER F. JAMES; SKOOG, D. A. W. D. M. *Fundamentals of analytical chemistry*. Philadelphia: Saunders College Pub, 1996. Citado na página 74.