

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

Carlos Rodolfo Bomfim Lopes Souza

**Cálculo Ab Initio do espectro Raman do Óxido de
Grafeno**

NITERÓI

2022

Carlos Rodolfo Bomfim Lopes Souza

Cálculo Ab Initio do espectro Raman do Óxido de Grafeno

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador:

Pedro Paulo de Mello Venezuela

NITERÓI

2022

Ficha catalográfica automática - SDC/BIF
Gerada com informações fornecidas pelo autor

S719c Souza, Carlos Rodolfo Bomfim Lopes
Cálculo Ab Initio do espectro Raman do Óxido de Grafeno /
Carlos Rodolfo Bomfim Lopes Souza ; Pedro Paulo de Mello
Venezuela, orientador. Niterói, 2022.
58 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Fluminense,
Niterói, 2022.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGF.2022.m.05913118529>

1. Matéria Condensada. 2. Espectroscopia Raman. 3. Teoria
do Funcional da Densidade. 4. Óxido de Grafeno. 5. Produção
intelectual. I. Venezuela, Pedro Paulo de Mello, orientador.
II. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física.
III. Título.

CDD -

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

Figura 1: Ficha catalográfica

Carlos Rodolfo Bomfim Lopes Souza

Cálculo Ab Initio do espectro Raman do Óxido de Grafeno

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Aprovada em Agosto de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Pedro Paulo de Mello Venezuela - Orientador, IF/UFF

Prof. Marcio Jorge Teles da Costa, IF/UFF

Prof. Marcus Vinicius de Oliveira Moutinho, UFRJ

Prof. Victor Carôzo Gois de Oliveira, PUC-RIO

Niterói

2022

Para meu irmão, Rafael Jesus, e minha mãe, Sônia Maria.

Para Bahia, terra de todos os Santos.

Para Virgem Maria Santíssima.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer ao meu orientador, Pedro Venezuela. Sua experiência, visão, paciência e compreensão foram fundamentais para que eu conseguisse fazer este trabalho e certamente sem sua orientação eu não teria conseguido.

Aos professores do PPG-IF, meu obrigado: Rodrigo Amorim, Marcelo Sarandy e Ladário da Silva. As aulas de Mecânica Quântica, Semicondutores e Mecânica Estatística também foram essenciais. Agradeço ao Daniel Lourenço, do CEFET, pelas discussões sobre fônons e sobre o Quantum Espresso.

Meu muito obrigado ao meu amigo, Pablo Ribeiro, pelas discussões sobre o GQCA, espectroscopia, formação de óxidos e toda física fundamental. Também agradeço ao Pablo pela acolhida no CBPF e por toda as partilhas de vida. Ao Lucas Lage, agradeço pela caminhada e partilha nas disciplinas que cursamos juntos e por todo companheirismo. Ao Lucas Alonso, monitor de Mecânica Quântica, quem muito pacientemente me atendia quase toda semana.

Aos Físicos e Baianos: Josi, minha parceira de longa data na Física (vai fazer História na terra de Madame Curie); Brenda, uma paixão de pessoa e por quem eu decidi amar muito; Jônathas, tenho fé que é o cara que vai trazer o Nobel para o Brasil; Wanisson Santana, o grande mestre cujas discussões valem mais que ouro. A estadia em Niterói e no IF foi muito boa com vocês por perto.

Também gostaria de agradecer a Dona Sônia, que me acolheu aqui em Niterói. Aos amigos padres Romero e Eufrázio, que fizeram uma ponte Bahia—Rio de Janeiro e me acolheram na grande Rio. Devo agradecer também ao Jorge, quem me trouxe a Niterói. A dona Cidinha e aos irmãos de República, por todo convívio e experiência de comunidade.

Agradeço a minha família: meu pai, Rômulo Lopes Souza; minha mãe, Sônia Maria B. Lopes Souza; meu irmão, Rafael Jesus B. Lopes Souza. Também a minha grande família, que vai além dos laços sanguíneos e que evidentemente não caberia aqui, mas em especial: Hevylin, João, William Max, Edine, Eron e Arize.

A Deus, nos seus anjos e nos seus santos. Bendito seja pela realidade.

Resumo

Neste trabalho, foram realizados cálculos ab initio utilizando a teoria do funcional da densidade e a aproximação quase-química generalizada para modelagem do óxido de grafeno funcionalizado com epóxis e com hidroxilas. Obtivemos o espectro Raman de primeira ordem para o óxido de grafeno. Os cálculos estatísticos mostram que clusters de maior probabilidade de ocorrência na formação do óxido de grafeno são cadeias alternadas em relação ao plano basal do grafeno, formadas por epóxis e hidroxilas. O cálculo das estruturas mais estáveis com hidroxilas foi realizado incluindo polarização de spin e configurações ferro, anti-ferro e não magnéticas, onde encontramos clusters com magnetização diferente de zero. Para o espectro Raman, os resultados, em geral, corroboram com a interpretação encontrada na literatura de que as bandas D* e D'' do óxido de grafeno estão relacionadas com a organização e a composição de carbono sp^2/sp^3 . Ademais, nossos cálculos sugerem que a origem da banda D* é devido aos modos característicos de frequência 1031 e 1177 cm^{-1} de clusters funcionalizados com epóxis e hidroxilas, respectivamente, enquanto que a banda D'' advém dos modos de frequência 1522 e 1467 cm^{-1} das classes de clusters funcionalizados com epóxis.

Palavras-chave: Espectro Raman; DFT; Grafeno; Expansão em clusters.

Abstract

In this work, ab initio calculations were performed using density functional theory and generalized quasichemical approximation to model graphene oxide functionalized with epoxides and hydroxyls groups. The Raman spectra of graphene oxide was obtained. The statistical calculations show that the clusters with high probability of occurrence in the formation of graphene oxide are alternating chains formed by epoxides and hydroxyls with respect to basal plane of graphene. Calculations of most stable structures with hydroxyls were done including spin polarization and in ferro, antiferro and non-magnetic configurations, where structures with non-zero magnetization have been found. For Raman spectra, in general the results corroborate with the literature, in which the D* and D'' bands of graphene oxide are related with the organization and composition of sp²/sp³ carbon. Moreover, the calculations suggests that the D* band arises from characteristic modes of frequency 1031 and 1117 cm⁻¹ of clusters functionalized with epoxides and hydroxyls, respectively, while the D'' band originates from modes of frequency 1522 and 1467 cm⁻¹ of cluster classes functionalized with epoxides.

Keywords: Raman spectra; DFT; Graphene; Cluster expansion.

Lista de Figuras

1	Ficha catalográfica	
2	Número de patentes em grafeno de 2004 a 2017. Figura retirada da referência (YANG; YU; LIU, 2018).	12
3	Espectro Raman do GO e deconvolução nas bandas G, D, D', D'' e D*. Figura extraída de (CLARAMUNT et al., 2015).	14
4	Imagens TEM (<i>Transmission Electron Microscopy</i>) do (a) GO e (b) rGO. Em amarelo, regiões de grafeno; em vermelho, de ligações com grupos de oxigênio; em azul, de defeitos (buracos). Figura retirada da referência (ERICKSON et al., 2010).	15
5	Configuração de clusters tetraédricos com quatro sítios atômicos de uma liga de $TiN_{1-x}As_x$. Número de ocupações ($n_j = n_j(As)$) no cluster em: (a) $n_4 = 4$; (b) $n_0 = 0$; (c) $n_3 = 3$; (d) $n_2 = 2$; (e) $n_1 = 1$	18
6	Configurações diferentes para uma rede quadrada de 16 sítios composta 8 partículas A e 8 partículas B. (a): configuração com 4 pares AB; (b) configuração com 24 pares AB.	19
7	Esquema de um espectro Raman. <i>Raman shift</i> é a diferença de frequência entre os modos e o laser, $(\omega_j - \omega_L)$. Portanto, as linha Stokes estão à direita e anti-Stokes à esquerda. Figura extraída de (JORIO et al., 2011).	30
8	Diferença de intensidades Raman do cálculo clássico e quântico. As linhas cheias são resultado cálculo quântico, as tracejadas são clássico. Figura extraída de (BRÜESCH, 2012b).	31
9	Esquema do espalhamento inelástico. (a) Processo Stokes; (b) processo anti-Stokes. Figura extraída de (BRÜESCH, 2012b).	31
10	Esquema de transição de níveis. (a) Espalhamento Rayleigh; (b) espalhamento Stokes; (c) espalhamento anti-Stokes. Figura extraída de (BRÜESCH, 2012b).	32

11	(a) Célula base com oito átomos de carbono para modelagem dos clusters. Os números em vermelho enumeram os sítios atômicos das hidroxilas; em branco, dos epóxis. (b) Cluster de GO completamente oxidado com hidroxilas. (c) Cluster de GO completamente oxidado com epóxis.	34
12	Clusters de grafeno funcionalizado com epóxis.	34
13	Clusters de grafeno funcionalizado com hidroxilas.	35
14	Célula unitária do GMO. Átomos em verde são carbono, em vermelho, oxigênio. Figura extraída da referência (HUANG et al., 2013)	35
15	Supercélulas 2×2 dos clusters representativos do GO completamente funcionalizado com $n_j = 4$ grupos epóxis.	36
16	Energia de excesso ΔE_j em função do número de grupos funcionais em cada cluster de GO funcionalizado com epóxi. Os pontos vermelhos representam os clusters com menores energias de excesso, $j = 1, 19, 20$ e 23	38
17	(a) Imagem STM de alta resolução de uma folha de GO; (b) esquema sugerido para imagem STM. Círculos em verde, sítios possíveis para adsorção de hidroxilas; círculo cheio em marrom, sítio de epóxi acima do plano basal e círculos vazios em marrom, epóxis abaixo do plano basal. Figura adaptada da referência (PANDEY; REIFENBERGER; PINER, 2008).	39
18	Estrutura de bandas dos clusters das classes: (a) $j = 19$, (b) $j = 20$ e (c) $j = 23$. A linha vermelha centrada em 0 eV corresponde ao nível de Fermi.	39
19	Evolução com a composição do espectro Raman a 300 K do GO funcionalizado com epóxis. A curva em preto é a soma das curvas devido aos clusters $j = 19, 20$ e 23 , em vermelho, verde e azul, respectivamente. A linha vertical em 1613 cm^{-1} corresponde a posição central da banda G calculada para o grafeno.	41
20	Comparação do espectro Raman do GO a temperatura ambiente. À esquerda, espectro experimental; à direita, resultado teórico obtido neste trabalho. Figura adaptada de (CLARAMUNT et al., 2015).	42
21	Modo vibracional da classe $j = 20$ responsável pelo pico centrado em 1522 cm^{-1} . Átomos de carbono em preto e oxigênio em vermelho. Em (a) vista ao longo do eixo z ; (b) vista ao longo do eixo y ; (c) vista ao longo do eixo x	42

-
- 22 Modo vibracional da classe $j = 20$ responsável pelo pico centrado em 1031 cm^{-1} . Átomos de carbono em preto e oxigênio em vermelho. Em (a) vista ao longo do eixo z; (b) vista ao longo do eixo y; (c) vista ao longo do eixo x. 43
- 23 Espectro Raman calculado para o grafeno e modos vibracionais responsáveis pela banda G. 43
- 24 Espectro Raman devido ao cluster da classe $j = 23$. A largura da lorentziana tomada para análise foi $\gamma = 15$ 44
- 25 Modos Raman ativos da classe $j = 23$. (a) e (b): modos responsáveis pelo pico 1006 cm^{-1} ; (c) modo responsável pelo pico em 1360 cm^{-1} ; (d) modo atribuído ao pico em 1467 cm^{-1} ; (e) modo atribuído ao pico em 1507 cm^{-1} . 45
- 26 Célula unitária da classe $j = 31$. Em (a) vista ao longo do eixo z; (b) vista ao longo do eixo x; (c) vista em perspectiva. 47
- 27 Energia de excesso ΔE_j contra número de grupos funcionais em cada cluster de GO funcionalizado com hidroxila. Os pontos vermelhos representam os clusters com energias de excesso, $j = 1, 22$ e 31 47
- 28 Estrutura de bandas do cluster das classe $j = 31$. A linha vermelha centrada em 0 eV corresponde ao nível de Fermi. 49
- 29 Evolução com a composição do espectro Raman a 300K do GO funcionalizado com hidroxilas. Apenas o cluster $j = 31$ contribui para o espectro. . . 50
- 30 Modo vibracional responsável pelo pico em 3117 cm^{-1} . (a) Visualização ao longo do eixo z; (b) visualização ao longo do eixo x. 50

Lista de Tabelas

1	Classes de clusters j , números de grupos funcionais n_j , degenerescências g_j e energia de excesso ΔE_j para grafeno funcionalizado com epóxis.	37
2	Probabilidades de ocorrência normalizadas pela do grafeno para as classes $j = 19, 20$, e 23 de GO funcionalizado com epóxis para concentrações de oxigênio de $0,1$ a $0,5$	38
3	Classes de clusters j , números de grupos funcionais n_j , degenerescências g_j e energia de excesso ΔE_j para GO funcionalizado com hidroxilas	46
4	Classes de clusters j , números de hidroxilas n_j , magnetização total e absoluta (em magnetons de Bohr) e estado de magnetização para GO funcionalizado com hidroxilas.	48
5	Probabilidades de ocorrência para as classes de GO funcionalizado com hidroxilas com concentrações de oxigênio de $0,1$ a $0,5$	48

Sumário

1	Introdução	12
2	Metodologia	16
2.1	Abordagem estatística para materiais desordenados	16
2.2	Intensidades Raman	21
2.2.1	Teoria do Funcional da Densidade Perturbativa	21
2.2.1.1	Dinâmica da rede e eletrônica	21
2.2.1.2	Teoria do Funcional da Densidade	23
2.2.1.3	Resposta linear através do método perturbativo	25
2.2.1.4	Modos normais. Tensor Polarizabilidade	26
2.2.2	Introdução ao espalhamento inelástico da luz em cristais	28
2.2.2.1	Tratamento clássico	29
2.2.2.2	Rudimentos quânticos	31
2.3	Modelagem computacional	33
3	Resultados e discussão	36
3.1	Óxido de grafeno funcionalizado com epóxis	36
3.2	Óxido de grafeno funcionalizado com hidroxilas	45
4	Conclusão e perspectivas	51
	REFERÊNCIAS	53

1 Introdução

Desde os experimentos seminais realizados por Geim e Novoselov em 2004 ([NOVOSELOV et al., 2004](#)), em que uma camada monoatômica de grafite foi isolada, o grafeno tem simbolizado o “material dos sonhos” ([GEIM, 2009](#)). Todo o interesse pelo grafeno não ocorre apenas por ser um material superlativo, mas principalmente por ser o arquétipo dos materiais nanoestruturados, bem como suas inúmeras aplicações e toda gama de fenômenos e a física fundamental subjacente a suas propriedades ([KOSTARELOS; NOVOSELOV, 2014](#)).

Com investimentos injetados tanto pelo setor público quanto privado, pode se dizer que indústria do grafeno se encontra no processo de padronização da produção em larga escala ([KAULING et al., 2018](#)), no estágio de crescimento e iniciando a maturação ([BARKAN, 2019](#)), como se pode verificar pelo número de patentes na figura (2).

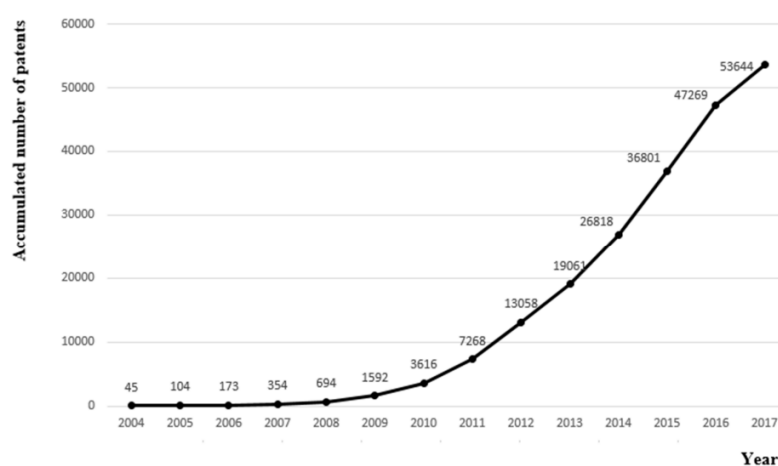


Figura 2: Número de patentes em grafeno de 2004 a 2017. Figura retirada da referência ([YANG; YU; LIU, 2018](#)).

Dentre os materiais da família do grafeno, o óxido de grafeno (GO) tem grande importância principalmente por dois motivos: (1) é um material usado na produção de baixo custo e em larga escala de grafeno ([PEI; CHENG, 2012](#)); (2) suas propriedades eletrônicas, optoeletrônicas e térmicas podem ser ajustadas pelo controle da adsorção de grupos

funcionais de oxigênio (LOH et al., 2010)(WANG, J. et al., 2018).

Com métodos químicos conhecidos, o grafite bruto pode ser oxidado e depois posto em sonicação ou tratamento térmico para produção de GO (MARCANO et al., 2010). A redução do GO por tratamento térmico, hidrazina ou vitamina C remove o conteúdo de oxigênio do material, restaurando parcialmente a estrutura do grafeno, que passa a ser chamado óxido de grafeno reduzido (rGO) (FERNÁNDEZ-MERINO et al., 2010)(MAO; PU; CHEN, 2012). Diferentemente do grafeno, que apresenta gap zero e excelentes propriedades de transporte, o rGO-GO pode ter gap variando de 0 a 3,6 eV de acordo com a concentração de oxigênio (NOURBAKHSI et al., 2010), o que o torna um bom candidato para integração do grafeno na microeletrônica e óptica. Ademais, existem variadas aplicações do rGO-GO que vão desde a geração de energia limpa a biomedicina (ZHU et al., 2010)(ZHAO; LIU; LI, 2015)(DIMIEV; EIGLER, 2016).

Tanto o grafeno quanto rGO-GO são extensivamente estudados experimentalmente por técnicas de espectroscopia em geral, como XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) e, em especial, espectroscopia Raman. Há mais de cinco décadas que a espectroscopia Raman vem sendo utilizada para caracterização de materiais a base do grafite (TUINSTRAN; KOENIG, 1970). Trata-se de uma técnica que consiste no espalhamento inelástico da luz capaz de fornecer a assinatura vibracional dos materiais e que vem evoluindo para um conjunto de técnicas de mapeamento que permitem verificar o tamanho dos cristais, composição sp^2/sp^3 , desordem, número de camadas, impurezas, deformações e fornecer uma variedade de outras informações sobre os materiais a base de grafite (JORIO et al., 2011). Com o recente desenvolvimento da espectroscopia Raman de campo próximo, ou TERS (*Tip Enhanced Raman Spectroscopy*), é possível observar o espectro dos materiais com uma precisão muito maior (bandas com menor largura à meia altura e maior intensidade dos picos), varrer simultaneamente a topografia da superfície e interagir com os modos vibracionais, observar fônons localizados em superestruturas (GADELHA; OHLBERG; RABELO et al., 2021)(GADELHA; OHLBERG; SANTANA et al., 2021)(BARBOSA et al., 2022). É difícil mensurar e predizer o potencial das técnicas, mas é possível afirmar que a espectroscopia Raman já se consolidou como fundamental para investigação e indústria dos materiais da família do grafeno (WU et al., 2018)(SILVA et al., 2020).

Apesar do grande volume de pesquisa sobre materiais da família do grafeno e das recentes melhorias da espectroscopia Raman, ainda não há um consenso sobre a origem e forma das bandas que compõem o espectro Raman do rGO-GO, mostradas na figura

(3). Alguns autores apontam que as bandas advêm da desordem cristalina e de composi-

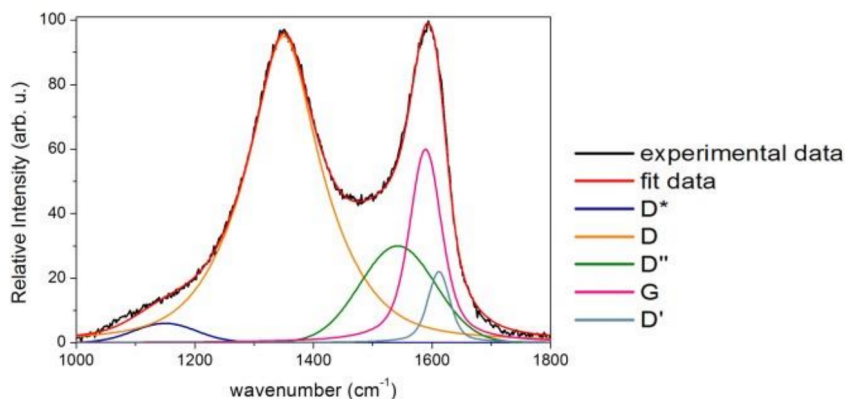


Figura 3: Espectro Raman do GO e deconvolução nas bandas G, D, D', D'' e D*. Figura extraída de (CLARAMUNT et al., 2015).

ção de ligações sp^2/sp^3 (LÓPEZ-DIAZ; LOPEZ HOLGADO et al., 2017)(LÓPEZ-DIAZ; DELGADO-NOTARIO et al., 2020). O que se sabe é que há dois picos intensos em aproximadamente 1350 e 1580 cm^{-1} que estão relacionados as bandas D e G, respectivamente, com pequenas modulações devido a bandas de menor intensidade (FERRARI; ROBERTSON, 2000). Sabe-se também que o espectro Raman do rGO-GO e de materiais carbono amorfo é melhor ajustado com cinco funções conhecidas como G, D, D', D'' e D* (SADEZKY et al., 2005), ou T1 e T2 para as duas últimas (VOLLEBREGT et al., 2012).

As bandas do espectro Raman dependem dos fônons ópticos Raman ativos do material, que por sua vez estão intimamente relacionados com sua estrutura e composição. A desordem química e estrutural do rGO-GO torna difícil a compreensão dos mecanismos de suas propriedades. O material geralmente é definido como um semicondutor bidimensional desordenado em que o plano basal é uma rede hexagonal de carbono e com defeitos, onde há adsorção predominantemente de hidroxilas e epóxis de forma mais ou menos aleatória, tendendo a formar aglomerados (MAO; PU; CHEN, 2012). A razão O:C varia entre 1:2 e 1:8, definindo regiões ricas e pobres em oxigênio (figura (4)).

Nesse contexto, é oportuno fazer um modelo teórico do GO com o intuito de explicar as bandas do espectro Raman. O objetivo principal deste trabalho é calcular, utilizando métodos em primeiros princípios, as intensidades Raman do rGO-GO variando a composição de oxigênio de 0,1 a 0,5. O material foi modelado como uma liga desordenada entre grafeno puro e GO completamente oxidado (razão O:C=1:2) dentro do método GQCA (*Generalized QuasiChemical Approximation*) (SHER et al., 1987), método estatístico baseado na expansão em clusters. O cálculo das energias e propriedades de cada cluster representativo foram feitos com a metodologia DFPT (*Density Functional Perturbation*

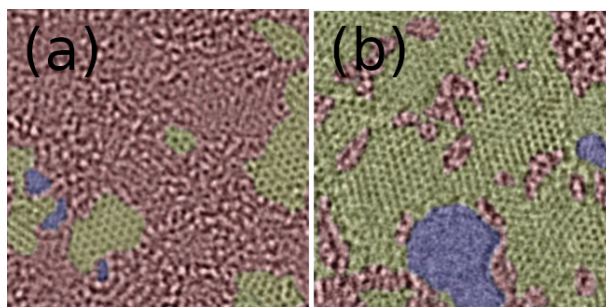


Figura 4: Imagens TEM (*Transmission Electron Microscopy*) do (a) GO e (b) rGO. Em amarelo, regiões de grafeno; em vermelho, de ligações com grupos de oxigênio; em azul, de defeitos (buracos). Figura retirada da referência (ERICKSON *et al.*, 2010).

Theory) (BARONI; GIANNOZZI; TESTA, 1987), implementada na suíte computacional Quantum Espresso (GIANNOZZI; BARONI *et al.*, 2009)(GIANNOZZI; ANDREUSSI *et al.*, 2017). Esta dissertação está organizada da seguinte maneira: no capítulo 2, serão desenvolvidas as ferramentas teóricas para modelagem do GO e as intensidades Raman, a saber, o método GQCA e DFPT; no capítulo 3, os resultados dos cálculos das intensidades Raman são apresentados e discutidos; por fim, no capítulo 4, há a conclusão e comentários sobre as perspectivas futuras do trabalho.

2 Metodologia

Neste capítulo, serão brevemente desenvolvidas as ferramentas teóricas necessárias para o cálculo do espectro Raman de primeira ordem de materiais desordenados. A desordem química e estrutural do GO tem sido modelada pela Aproximação Quase-Química Generalizada (GUILHON *et al.*, 2017b)(GUILHON *et al.*, 2017a), um método estatístico baseado na expansão em clusters, que será apresentada na primeira seção desse capítulo. Para o cálculo das intensidades Raman, será mostrado, na segunda seção, um conjunto de métodos passando pela Teoria do Funcional da Densidade em sua forma perturbativa, necessária para o cálculo das propriedades vibracionais dos clusters e do tensor polarizabilidade como resposta linear de segunda ordem da energia eletrônica.

2.1 Abordagem estatística para materiais desordenados

A modelagem estatística de um cristal desordenado consiste, de uma forma geral, na proposição do hamiltoniano do material em termos das interações de permutação entre as moléculas nos sítios cristalinos e no cálculo da função partição configuracional. Embora a proposição do problema pareça simples, o trabalho matemático associado aos fenômenos cooperativos é uma tarefa difícil de realizar mesmo para os hamiltonianos mais simples (e.g., modelo de Ising em duas e três dimensões) (CLAPP; MOSS, 1966)(DOMB, 1960). A dificuldade reside no cálculo do fator combinatorial da função partição para uma dada energia média, na inclusão das correlações e acoplamentos associados às interações. Uma forma de contornar tais dificuldades e resolver o problema de forma aproximada é propor que o sólido seja dividido em pequenos clusters de poucos átomos e que o hamiltoniano seja aproximado pela soma direta dos hamiltonianos de cada cluster que, por hipótese, são independentes entre si.

Dessa forma, o cristal pode ser visto como um ensemble de M de clusters independentes energeticamente e estatisticamente, cada cluster com n sítios atômicos. Os clusters simétrica e energeticamente equivalentes são reunidos em J conjuntos, onde o número de

clusters do conjunto $j \in J$ é representado por M_j , com $\sum_j^J M_j = M$ e $n_j(A_i)$ representa o número de sítios ocupados por átomos da espécie A_i em um cluster representativo do conjunto j . Através do cálculo das energias E_j de cada classe de clusters j e com as suas degenerescências g_j , é possível determinar a probabilidade de ocorrência de cada cluster, x_j , escrever a função partição configuracional, Z , que faz a conexão com a termodinâmica e então obter as propriedades de interesse. Essa é a ideia básica do método GQCA (*Generalized Quasi-Chemical Approximation*) (SHER et al., 1987). A escolha do tamanho dos clusters afeta tanto o cálculo da energia (e das propriedades) quanto a complexidade estatística, devendo ser ponderados o custo computacional e precisão dos cálculos. O desenvolvimento desta abordagem estatística para ligas binárias partirá do ponto de vista termodinâmico conforme apresentado por Chen e Sher (CHEN; SHER, 1995).

No equilíbrio termodinâmico, as propriedades de interesse de uma solução podem ser convenientemente descritas em termos da energia livre de Gibbs, G . Dados o número de átomos constituintes, N_A e N_B , à temperatura T e pressão p , a energia livre de mistura é definida por

$$\Delta G(T, p, N_A, N_B) = G^0 - (N_A G_A^0 + N_B G_B^0) \quad (2.1)$$

que corresponde ao trabalho líquido necessário para formação da solução. Na equação (2.1), G^0 é a energia livre de Gibbs da solução na composição (N_A, N_B) e $G_{A(B)}^0$ é a energia livre de Gibbs da substância pura A(B). Para sólidos sob pressão de 1 atm, não há variação de volume apreciável na formação da liga, de tal maneira que é razoável aproximar G pela energia livre de Helmholtz, F (GUGGENHEIM, 1952). Definindo ainda as frações

$$x = \frac{N_B}{N_A + N_B}, \quad 1 - x = \frac{N_A}{N_A + N_B}, \quad (2.2)$$

podemos escrever a densidade da energia livre de mistura como

$$\Delta f(T, x) = f^0 - [(1 - x)f_A^0 + xf_B^0], \quad (2.3)$$

onde $f = F/(N_A + N_B)$ e o índices 0, A, B mantém o significado usual. Decompondo $\Delta f = \Delta u - T\Delta s$, escrevemos a densidade da energia interna da mistura por

$$\Delta u = u^0 - [(1 - x)u_A^0 + xu_B^0], \quad (2.4)$$

e Δs é conhecida como densidade da entropia configuracional, que depende do arranjo cristalino da liga e das formas de permutar os átomos. Neste ponto, estamos tratando a liga como uma solução regular (ELYUKHIN, 2015)(FOWLER; GUGGENHEIM, 1939).

Para um sistema composto por M clusters, a energia interna por cluster pode ser

escrita como

$$\Delta u = \frac{\Delta U}{M} = \frac{1}{M} \sum_j M_j E_j - [(1-x)E_A^0 + xE_B^0], \quad (2.5)$$

com $M = \sum_j M_j$, M_j o número de clusters equivalentes da classe j , E_j a energia de cada classe de cluster e $E_{A(B)}^0$ a energia dos clusters representativos da substância pura A(B).

O cálculo da entropia configuracional depende da escolha dos clusters, do número de sítios atômicos nos clusters, n , e da ocupação desses sítios $n_j(A(B))$ por átomos A(B). No caso de ligas binárias, simplifica-se a notação do número de ocupação de sítios fazendo $n_j(B) = n_j$ e $n_j(A) = n - n_j$. Como exemplo, para uma liga binária do tipo $A_{1-x}B_xC$ de rede FCC, a escolha típica são clusters tetraédricos com quatro sítio atômicos, tais como mostrados na figura (5):

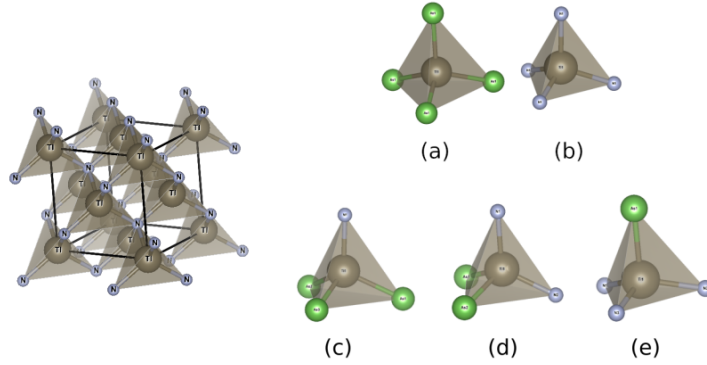


Figura 5: Configuração de clusters tetraédricos com quatro sítios atômicos de uma liga de $TiN_{1-x}As_x$. Número de ocupações ($n_j = n_j(As)$) no cluster em: (a) $n_4 = 4$; (b) $n_0 = 0$; (c) $n_3 = 3$; (d) $n_2 = 2$; (e) $n_1 = 1$.

A entropia configuracional é relacionada a Ω , número de formas possíveis de arranjar os N_A, N_B átomos em N sítios da rede e a distribuição de clusters. Pela definição de Boltzmann:

$$\Delta S = k_B \ln \Omega. \quad (2.6)$$

No GQCA, Ω é dado por

$$\Omega = \frac{N!}{N_A! N_B!} \left[\frac{M!}{\prod_j M_j!} \prod_j (x_j^0)^{M_j} \right], \quad (2.7)$$

onde

$$x_j^0 = g_j (1-x)^{n-n_j} x^{n_j} \quad (2.8)$$

é a probabilidade *a priori* de se ter uma distribuição aleatória de clusters.

A interpretação do fator combinatorial (2.7) é a seguinte: dada a rede com N sítios, o número de formas diferentes de arrumar N_A e N_B átomos nessa rede é expresso pelo termo

combinatorial fora dos colchetes. Caso os átomos não interagissem, a distribuição das configurações seria completamente aleatória, onde cada configuração teria o mesmo peso probabilístico e o problema seria resolvido como uma caminhada aleatória. Porém, em um modelo realístico, os átomos interagem e ao permutar átomos de elementos distintos, o número de ligações entre pares vizinhos AA, AB e BB são alterados e com efeito ocorrem distensões e alterações na distribuição eletrônica ao redor do sítio (figura (6)), de tal sorte que podem haver correlações de curto ou longo alcance (CHEN; SHER, 1985)(SHER et al., 1987). Podem haver ainda vínculos e restrições energéticas para uma configuração em particular. Portanto, há pesos probabilísticos diferentes para cada configuração.

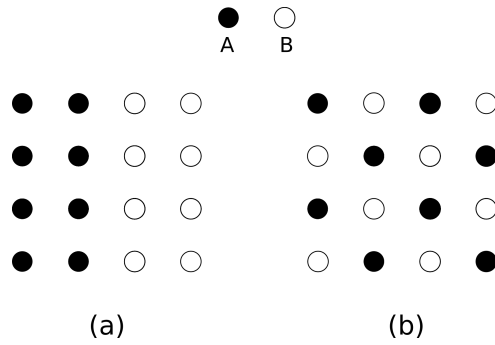


Figura 6: Configurações diferentes para uma rede quadrada de 16 sítios composta 8 partículas A e 8 partículas B. (a): configuração com 4 pares AB; (b) configuração com 24 pares AB.

Sendo assim, o termo em colchetes na equação (2.7) representa a inclusão, no problema de contagem, de uma não aleatoriedade da forma de arrumar os N_A, N_B átomos na rede através de um fracionamento de todas as configurações possíveis do cristal formado por $\{M_j\}$ clusters, atribuindo a cada cluster uma probabilidade aleatória e , portanto, uma distribuição multinomial (SHER et al., 1987)(CHEN; SHER, 1995).

A partir da definição de Boltzmann, obtém-se

$$\Delta S = -Nk_B[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] - Mk_B \sum_{j=1}^J x_j \ln \left(\frac{x_j}{x_j^0} \right), \quad (2.9)$$

onde foi usada a aproximação de Stirling e que $x_j = M_j/M$. Agora já se dispõe de todos os elementos necessários para escrever a energia livre de mistura em termos das probabilidade de ocorrência x_j de cada conjunto de clusters.

Os estados de equilíbrio termodinâmico são aqueles em que o conjunto das probabilidades x_j minimizam a energia livre de mistura. Extremizando Δf em termos das

probabilidades x_j com os vínculos de que

$$\sum_{j=1}^J x_j = 1, \quad \sum_{j=1}^J n_j x_j = nx, \quad (2.10)$$

encontra-se

$$x_j = x_j^0 \exp [-\beta(E_j - \alpha_1 - n_j \alpha_2)], \quad (2.11)$$

em que $\beta = 1/k_B T$, α_1 e α_2 são os multiplicadores de Lagrange introduzidos na extremização. O multiplicador α_1 pode ser eliminado usando o primeiro dos vínculos nas equações (2.10), o que leva a

$$Z = \sum_{j=1}^J x_j^0 \exp [-\beta(E_j - n_j \alpha_2)] \quad (2.12)$$

e

$$x_j = \frac{x_j^0 \exp [-\beta(E_j - n_j \alpha_2)]}{\sum_{j=1}^J x_j^0 \exp [-\beta(E_j - n_j \alpha_2)]}. \quad (2.13)$$

Antes de eliminar o multiplicador α_2 , é conveniente definir a variável

$$\lambda = \frac{x}{1-x} e^{\beta \alpha_2}, \quad (2.14)$$

o que permite reescrever a equação (2.13) como

$$x_j = \frac{g_j \lambda^{n_j} e^{-\beta E_j}}{\sum_{j=1}^J g_j \lambda^{n_j} e^{-\beta E_j}}. \quad (2.15)$$

Com o segundo vínculo nas equações (2.10), obtém-se

$$\sum_{j=1}^J (n_j - nx) g_j \lambda^{n_j} e^{-\beta E_j} = 0, \quad (2.16)$$

que é uma equação polinomial de grau n_j em λ . Determinando suas raízes reais, o segundo multiplicador de Lagrange é eliminado.

Uma vez determinado o conjunto das probabilidades de ocorrência de cada classe de clusters, qualquer propriedade $P(x, T)$ da liga pode ser obtida por médias sobre as propriedades de cada classe de clusters,

$$P(x, T) = \sum_{j=1}^J x_j P_j. \quad (2.17)$$

Em suma, os cálculos das propriedades de uma liga desordenada podem ser sintetizadas nos seguintes passos: (1) escolha dos clusters representativos e cálculo das energias E_j de cada classe; (2) cálculo das raízes da equação (2.16); (3) determinado-se o λ e

as energias E_j , calcula-se as probabilidades de ocorrência x_j ; (4) por fim, o cálculo de uma propriedade P é realizado tomando-se a média sobre a referida propriedade de cada cluster.

2.2 Intensidades Raman

2.2.1 Teoria do Funcional da Densidade Perturbativa

O entendimento da dinâmica da rede e das propriedades eletrônicas de sólidos é fundamental para o estudo de espectros vibracionais, como o de absorção infravermelho e Raman. Os primeiros estudos sobre propriedades eletrônicas e vibracionais eram feitos de forma separada, ocupando-se inicialmente dos estados eletrônicos, das propriedades de simetrias das matrizes dinâmicas e da obtenção de quantidades termodinâmicas, mas sem considerar com a dinâmica da rede influencia a estrutura eletrônica e vice-versa. No entanto, devido a própria constituição dos materiais, para uma compreensão mais completa sobre suas propriedades, é necessário considerar como os núcleos se movem sob efeito da superfície de energia potencial eletrônica e como a dinâmica da rede afeta a disposição dos elétrons.

Estudos tratando simultaneamente o problema da dinâmica da rede e estrutura eletrônica começaram a ser conduzidos a partir da década de 70 (DEVREESE; VAN DOREN; VAN CAMP, 1983), com os trabalhos de De Cicco e Johnson (DECICCO; JOHNSON, 1969), Pick Cohen e Martin (PICK; COHEN; MARTIN, 1970), e, mais tarde, culminando com o desenvolvimento da DFPT (*Density Functional Perturbation Theory*) por Baroni, Giannozzi e Testa (BARONI; GIANNOZZI; TESTA, 1987), Gonze e Vigneron (GONZE; VIGNERON, 1989)(GONZE, 1995b) e outros, tomando o ferramental consolidado da DFT (*Density Functional Theory*) como paradigma de cálculo de estrutura eletrônica (HOHENBERG; KOHN, 1964)(KOHN; SHAM, 1965).

2.2.1.1 Dinâmica da rede e eletrônica

O estudo sistemático das propriedades de um sólido começa por considerá-lo como uma coleção de átomos cujos núcleos podem vibrar no entorno de certas posições fixas. Se o sólido for cristalino, as posições são regulares e periódicas, dispostas de acordo com a rede do sistema. A proposição do problema matemático é simples: dados N_α núcleos e N_e elétrons que compõem o sólido, tem-se $N = N_\alpha + N_e$ partículas que interagem

eletromagneticamente, encontrar a solução da equação

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (2.18)$$

em que hamiltoniano é

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_\alpha + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{e\alpha} + \hat{V}_{\alpha\alpha}, \quad (2.19)$$

onde \hat{T}_e é o operador energia cinética dos elétrons, \hat{T}_α é o operador energia cinética dos núcleos, \hat{V}_{ee} é a interação elétron-elétron, $\hat{V}_{e\alpha}$ a interação elétron-núcleo e $\hat{V}_{\alpha\alpha}$ a interação núcleo-núcleo. Na prática, não é possível resolver esse problema exatamente. O que se faz são aproximações em várias etapas a fim de tornar o problema tratável matematicamente.

Lançando mão da Aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927), o problema passa a ser atacado em duas etapas: separa-se o hamiltoniano (2.19) em uma parcela eletrônica e outra parcela que dá conta da dinâmica da rede, chegando as duas equações (VIANNA, 2004):

$$\begin{aligned} \hat{H}_e |\chi_m\rangle &= \mathcal{E}_m |\chi_m\rangle, \\ \hat{H}_\alpha |\Phi_k\rangle &= E_k |\Phi_k\rangle. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Na primeira das equações (2.20), tem-se que

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{e\alpha} + \hat{V}_{\alpha\alpha}$$

é o hamiltoniano eletrônico, que depende apenas parametricamente da posição dos núcleos, explicitamente escrito como

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \sum_\eta \frac{Z_\eta e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\eta|} + V_{\alpha\alpha}(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.21)$$

onde \mathbf{r}_i, m_e denotam, respectivamente, a posição e a massa do i -ésimo elétron; \mathbf{R}_η, Z_η a posição e número atômico do η -ésimo núcleo.

$$V_{\alpha\alpha}(\{\mathbf{R}\}) = \sum_{\eta<\nu} \frac{Z_\eta Z_\nu e^2}{|\mathbf{R}_\eta - \mathbf{R}_\nu|} \quad (2.22)$$

é a energia eletrostática da interação núcleo-núcleo na dada configuração $\{\mathbf{R}\}$. Resolvendo o problema eletrônico, encontra-se, além do conjunto $\{|\chi_m\rangle\}$, as superfícies de energia potencial que os elétrons geram dada a configuração dos núcleos $\{\mathbf{R}\}$.

Na segunda equação (2.20), o hamiltoniano responsável pela dinâmica da rede é

$$\hat{H}_\alpha = \hat{T}_\alpha + \mathcal{E}_m.$$

É importante notar que, com esse procedimento, os núcleos se movem sob ação das superfícies de energia potencial geradas pelos elétrons. Portanto, essas equações devem ser resolvidas na seguinte ordem: primeiro o problema eletrônico, determinando-se os autovalores \mathcal{E}_m , depois o problema da dinâmica dos núcleos.

A configuração de equilíbrio do sistema é dada pela condição de que as forças sobre cada núcleo devem ser nulas,

$$\mathbf{F}_\eta = -\vec{\nabla}_\eta \mathcal{E}_m(\{\mathbf{R}\}) = 0. \quad (2.23)$$

Próximo a configuração de equilíbrio, pode-se considerar que os núcleos descrevem um movimento harmônico, com as frequências ω dos modos vibracionais calculadas como um problema de autovalores da matriz das constantes de força interatômica (GIANNOZZI; BARONI, 2005),

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_\eta M_\nu}} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_\eta \partial \mathbf{R}_\nu} \mathcal{E}_m(\{\mathbf{R}\}) - \omega^2 \right| = 0, \quad (2.24)$$

onde M_η é a massa do núcleo η .

As equações (2.23-2.24) dependem de derivadas da energia eletrônica em relação as coordenadas paramétricas $\{\mathbf{R}\}$, o que pode ser obtido pelo teorema de Hellman-Feynman, resultando em

$$\mathbf{F}_\eta = - \int d^3r n(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) \vec{\nabla}_\eta V_{e\alpha}(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) - \vec{\nabla}_\eta V_{\alpha\alpha}(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_m}{\partial \mathbf{R}_\eta \partial \mathbf{R}_\nu} \equiv -\vec{\nabla}_\nu \mathbf{F}_\eta &= \int d^3r \vec{\nabla}_\nu n(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) \vec{\nabla}_\eta V_{e\alpha}(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) + \\ &+ \int d^3r n(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_\eta \partial \mathbf{R}_\nu} V_{e\alpha}(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) + \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_\eta \partial \mathbf{R}_\nu} V_{\alpha\alpha}(\{\mathbf{R}\}), \end{aligned} \quad (2.26)$$

onde $n(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\})$ é a densidade eletrônica parametrizada pela configuração dos núcleos $\{\mathbf{R}\}$.

O formalismo da DFT convenientemente fornece a densidade eletrônica no estado fundamental e uma forma de resolver o problema eletrônico expresso pela primeira das equações (2.20), sendo uma metodologia adequada às equações (2.25-2.26).

2.2.1.2 Teoria do Funcional da Densidade

Segundo os teoremas de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964), há uma correspondência unívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental, n_0 , e o potencial da rede sentido pelos elétrons, $V_{e\alpha}$. Como consequência dos teoremas, qualquer

observável de um sistema multieletrônico pode ser obtido pela densidade eletrônica do estado fundamental (COTTENIER et al., 2002). Esse fato foi usado por Kohn e Sham para mapear a densidade eletrônica do sistema multieletrônico real num gás de elétrons não interagentes (KOHNS; SHAM, 1965).

Escrevendo a energia como funcional da densidade¹,

$$\begin{aligned} \mathcal{E}[n] &= V_{e\alpha}[n] + V_{ee}[n] + T_e[n] + V_{xc}[n] = \\ &= \int d^3r n(\mathbf{r})V_{e\alpha}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + T_e[n] + V_{xc}[n], \end{aligned} \quad (2.27)$$

onde primeiro termo é o funcional de interação dos elétrons com o potencial da rede, o segundo é a repulsão eletrônica, o terceiro é a energia cinética e o último é o funcional de troca e correlação eletrônica. Até então, a DFT apresenta-se como uma metodologia exata para tratar dos gás de elétrons interagentes, exceto pelo desconhecimento do funcional de troca-correlação, o qual deve ser aproximado.

Dentre as possíveis aproximações para o funcional de troca-correlação, a LDA (*Local Density Approximation*) é a mais simples e fornece bons resultados nos cálculos de propriedades estruturais e vibracionais para sistemas semicondutores e metálicos que não sejam fortemente correlacionados ou que a densidade não varie rapidamente. Entretanto, tal aproximação tende a superestimar as ligações químicas e energia de coesão em sólidos, além de não descrever bem o gap óptico em isolantes (FUCHS; FURTHMÜLLER et al., 2007).

Tomando a variação do funcional energia com o vínculo de que o número de elétrons N_e é fixo e que a densidade pode ser obtida a partir de uma vetor de estado global antissimétrico como produto de orbitais (PARR; WEITAO, 1994), chega-se as equações de Kohn-Sham,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \right] \psi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}), \quad (2.28)$$

em que

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = V_{e\alpha}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta V_{xc}[n]}{\delta n} \quad (2.29)$$

é o potencial efetivo que inclui os efeitos de troca-correlação, a repulsão elétron-elétron e a interação com o potencial da rede. A equação (2.28) é uma equação para um sistema de elétrons não interagentes e sua solução determina os orbitais de Kohn-Sham, ψ_i , que

¹A menos de $V_{\alpha\alpha}$, que para o problema do gás de elétrons é uma constante aditiva.

compõem a densidade n_0 ,

$$n_0(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N_e/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad \text{com o vínculo} \quad \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.30)$$

Para escrever a equação de Kohn-Sham (2.28), deve-se conhecer *a priori* a densidade eletrônica, necessária para expressar o potencial efetivo na equação (2.29). As equações (2.28-2.30) são não lineares, pois dependem dos orbitais de Kohn-Sham por meio da densidade eletrônica, sendo resolvidas por métodos auto-consistentes.

2.2.1.3 Resposta linear através do método perturbativo

Para o cálculo da matriz dinâmica, equação (2.26), é necessária a derivada da densidade eletrônica, que deve ser obtida auto-consistentemente segundo a DFT. A resposta linear da densidade eletrônica com respeito à variação de algum parâmetro pode ser obtido por meio do método perturbativo (BARONI; GIANNOZZI; TESTA, 1987)(GONZE, 1995b)(BARONI; DE GIRONCOLI et al., 2001).

Considerando que o potencial $V_{e\alpha}$ seja uma função contínua de um conjunto de parâmetros $\lambda \equiv \{\lambda_i\}$, pelo teorema de Hellman-Feynman, obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \lambda_\eta \partial \lambda_\nu} &= \int d^3r \frac{\partial n(\mathbf{r}; \{\lambda\})}{\partial \lambda_\eta} \frac{\partial V_{e\alpha}(\mathbf{r}; \{\lambda\})}{\partial \lambda_\nu} + \\ &+ \int d^3r n(\mathbf{r}; \{\lambda\}) \frac{\partial^2}{\partial \lambda_\eta \partial \lambda_\nu} V_{e\alpha}(\mathbf{r}; \{\lambda\}). \end{aligned} \quad (2.31)$$

A derivada $\partial n / \partial \lambda_\eta$ pode ser obtida por meio da variação

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 4 \sum_k^{N_e/2} \psi_k^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_k(\mathbf{r}), \quad (2.32)$$

onde

$$\Delta \psi_k(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{\partial \psi_k(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \Delta \lambda_i. \quad (2.33)$$

A variação dos orbitais de Kohn-Sham, $\Delta \psi_k$, pode ser obtida pela expansão perturbativa de primeira ordem usual (PIZA, 2003),

$$(\hat{H}_{KS} - \epsilon_k) |\Delta \psi_k\rangle = -(\Delta v_{ef} - \Delta \epsilon_k) |\psi_k\rangle, \quad (2.34)$$

em que

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

é o hamiltoniano de Kohn-Sham (equação (2.28)). Na equação acima, a perturbação é representada por Δv_{ef} , que é a alteração do potencial efetivo por conta da variação da densidade eletrônica,

$$\Delta v_{ef}(\mathbf{r}) = \Delta V_{e\alpha}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \left. \frac{dv_{xc}}{dn} \right|_{n=n_0(\mathbf{r})} \Delta n(\mathbf{r}), \quad (2.36)$$

com

$$v_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[n]}{\delta n}.$$

A correção de primeira ordem nos autovalores de Kohn-Sham é

$$\Delta \epsilon_k = \langle \psi_k | \Delta v_{ef} | \psi_k \rangle, \quad (2.37)$$

e a correção nos orbitais de Kohn-Sham é dada por

$$|\Delta \psi_k\rangle = \sum_{j \neq k} |\psi_j\rangle \frac{\langle \psi_j | \Delta v_{ef} | \psi_k \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_j}. \quad (2.38)$$

O conjunto de equações (2.34-2.38) são auto-consistentes, pois a variação da densidade eletrônica que entra no potencial perturbativo é precisamente o que se deseja obter, que por sua vez depende linearmente de $\{\Delta \psi_k\}$. Levando a expressão (2.38) em (2.32), obtém-se

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 4 \sum_k \sum_{j \neq k}^{N_e/2} \langle \psi_k | \psi_j \rangle \frac{\langle \psi_j | \Delta v_{ef} | \psi_k \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_j}. \quad (2.39)$$

Dessa forma, dada uma perturbação externa, as equações (2.36) e (2.39) podem ser usadas diretamente para calcular a resposta linear da densidade eletrônica de forma auto-consistente (BARONI; GIANNOZZI; TESTA, 1987).

2.2.1.4 Modos normais. Tensor Polarizabilidade

Com a teoria da resposta linear, já se tem condições de calcular a equação (2.26) e obter os modos vibracionais em sólidos. Considerando um material cristalino, a posição do η -ésimo núcleo pode ser expressa como

$$\mathbf{R}_\eta \equiv \mathbf{R}_l + \mathbf{R}_k^0 + \mathbf{u}_{k,l}, \quad (2.40)$$

onde \mathbf{R}_l é a posição da l -ésima célula unitária do cristal, \mathbf{R}_k^0 é a posição de equilíbrio do núcleo k pertencente a essa célula e $\mathbf{u}_{k,l}$ designa um pequeno deslocamento da posição de equilíbrio que corresponde a vibração. O índice $\eta \equiv \{l, k\}$ representa uma coleção de índices que rotulam o referido íon em relação a sua célula unitária.

A matriz das constantes de força interatômica é reescrita como

$$C_{kk'}^{\alpha\beta}(l,l') = \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial u_{k,l}^\alpha \partial u_{k',l'}^\beta} \quad (2.41)$$

em que os índices superiores em grego designam a direção do deslocamento. Designando por M_k a massa do íon k , sua equação de movimento pode ser aproximada por (GIANNOZZI; BARONI, 2005)

$$M_k \ddot{u}_{k,l}^\alpha = - \sum_{l'k'\beta} C_{kk'}^{\alpha\beta}(l,l') u_{k',l'}^\beta. \quad (2.42)$$

A equação (2.42) diz que a força exercida sobre o núcleo $\{l,k\}$ na direção α advém dos deslocamentos de todos os outros núcleos do cristal. Trata-se de um sistema de equações que acopla o movimento de todos os íons.

O movimento dos íons é uma superposição dos modos normais, movimento coletivo em fase cujas coordenadas descritivas são ortogonais entre si. Tomando soluções harmônicas (BRÜESCH, 2012a),

$$u_{k,l}^\alpha = \frac{A_{k,l}^\alpha(\mathbf{q})}{\sqrt{N_c M_k}} e^{i[\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{k,l} - \omega(\mathbf{q})t]}, \quad (2.43)$$

escreve-se

$$\omega^2(\mathbf{q}) A_{k,l}^\alpha = \sum_{k'\beta} \left\{ \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \sum_{\mathbf{R}} C_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \right\} A_{k',l}^\beta, \quad (2.44)$$

onde $(N_c M_k)^{-1/2}$ no ansatz (2.43) é o fator de normalização, com N_c o número de células cristalinas. Na equação (2.44), a dependência de $C_{kk'}^{\alpha\beta}$ com $\{l,l'\}$ se dá por meio de um vetor da rede \mathbf{R} ,

$$\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l = (\mathbf{r}_l - \mathbf{R}) - \mathbf{r}_{l'} = \mathbf{R}.$$

O termo entre chaves na equação (2.44) é a matriz dinâmica do sistema,

$$D_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \sum_{\mathbf{R}} C_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}}, \quad (2.45)$$

que tem dimensão $3N_a \times 3N_a$, sendo N_a o número de átomos na célula unitária. As frequências características dos modos normais de cada íon são obtidas resolvendo a equação secular

$$\det |D_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} \omega^2(\mathbf{q})| = 0. \quad (2.46)$$

Os modos normais de cada átomo, $A_{k,l}^\alpha(\mathbf{q})$ são encontrados diagonalizando a matriz dinâmica.

O tensor dielétrico, ou o tensor polarizabilidade, também pode ser calculado dentro do formalismo da DFPT (GONZE, 1995a)(GONZE; LEE, 1997)(LAZZERI; MAURI, 2003).

A polarizabilidade é relacionada com a energia eletrônica por (NYE et al., 1985)

$$\chi_{\alpha\beta} = -\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial E_\alpha \partial E_\beta}. \quad (2.47)$$

O tensor dielétrico é expresso por

$$\epsilon_{\alpha\beta}^\infty = \delta_{\alpha\beta} - \frac{4\pi}{V_c} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial E_\alpha \partial E_\beta}, \quad (2.48)$$

em que E_α denota a componente do campo elétrico uniforme na direção α e V_c o volume da célula unitária. Além dessas quantidades, com a DFPT pode-se calcular também propriedades que dependem da resposta linear, como a separação das frequências dos modos LO-TO no ponto $\mathbf{q} = \mathbf{0} \equiv \Gamma$ em materiais isolantes polares e as cargas efetivas de Born (BARONI; DE GIRONCOLI et al., 2001).

2.2.2 Introdução ao espalhamento inelástico da luz em cristais

Ao incidir luz sobre um material, podem ocorrer uma gama de processos, como transmissão, absorção, espalhamento ou fotoluminescência. A maneira como esses processos ocorrem resulta da interação da luz com o sistema, de modo especial das interações relacionadas as suas propriedades eletrônicas e vibracionais e do comprimento de onda da luz.

Dentre esses processos, o espalhamento inelástico da luz por fônons, ou espalhamento Raman, constitui técnicas essenciais da espectroscopia contemporânea para caracterização e investigação de propriedades de materiais bidimensionais (2D), de modo particular o grafeno e materiais relacionados (JORIO et al., 2011)(WU et al., 2018). Por exemplo, a concentração de defeitos (CANÇADO et al., 2011), concentração de grupos funcionais (KUDIN et al., 2008), desordem (FERRARI, 2007)(PIMENTA et al., 2007), número de camadas (FERRARI; MEYER et al., 2006)(SILVA et al., 2020), propriedades elásticas (NEUMANN et al., 2015) e uma miríade de propriedades e fenômenos foram extensivamente estudados por espalhamento Raman (TAN, 2018)(CONG et al., 2020). Isso porque o espectro da luz espalhada fornece informação direta sobre os modos vibracionais característicos dos materiais, consistindo uma espécie de assinatura espectroscópica.

O espalhamento da luz é um processo que envolve dois fótons: (1) o fóton incidente, que é absorvido pelo sistema e o excita para um novo estado (real ou virtual), e (2) o fóton espalhado, emitido pelo sistema quando retorna ao seu estado fundamental. A partir das leis de conservação, da análise da diferença de energia e momento dos fótons incidente e

espalhado, é que se estuda os processos de criação (ou aniquilação) de fônons e excitação do sistema. Embora seja um fenômeno quântico, a teoria clássica fornece uma imagem metodológica simples que explica o mecanismo de como os modos vibracionais espalham a luz alterando sua frequência e a posição dos picos Raman. Logo após o tratamento clássico, será apresentado os rudimentos da teoria quântica do espalhamento segundo e a resposta linear de segunda ordem dentro do formalismo da DFPT (LAZZERI; MAURI, 2003).

2.2.2.1 Tratamento clássico

A aplicação de um campo elétrico externo a um sólido resulta numa polarização \mathbf{P} , que pode ser expandida em termos do campo:

$$P_\alpha(\mathbf{E}) = \chi_{\alpha\beta} E_\beta + \chi_{\alpha\beta\gamma} E_\beta E_\gamma + \dots \quad (2.49)$$

A resposta linear do material ao campo é a polarizabilidade, $\chi_{\alpha\beta}$, responsável pelo efeito Raman. Os termos superiores respondem pelo efeito hiper-Raman, e serão desconsiderados.

A polarizabilidade depende da densidade de eletrônica do material, portanto, deformações da rede, vibrações e perturbações externas em geral alteram $\chi_{\alpha\beta}$. Considerando os modos normais, pode-se expandir a polarizabilidade em relação ao deslocamento, e escreve-se

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta}^0 + \sum_j \chi_{\alpha\beta}^j u_j + \sum_{j,k} \chi_{\alpha\beta}^{jk} u_j u_k + \dots, \quad (2.50)$$

onde u_j designa o deslocamento do modo normal, com j índice coletivo que rotula o átomo e a direção do movimento, $\chi_{\alpha\beta}^0$ é a polarizabilidade na configuração de equilíbrio e

$$\chi_{\alpha\beta}^j = \left. \frac{\partial \chi_{\alpha\beta}}{\partial u_j} \right|_0. \quad (2.51)$$

Os termos superiores, $\chi_{\alpha\beta}^{jk}$ envolvem mais de um modo e são responsáveis pelo espalhamento Raman de segunda ordem, não tratado nesse texto.

Considerando que o campo da luz incidente seja dado por

$$E_\beta = E_\beta^0 e^{i(\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{r} - \omega_L t)}, \quad (2.52)$$

com E_β^0 a componente do campo na direção β e ω_L a frequência da luz e \mathbf{k}_L o vetor de

onda da luz. Utilizando a expressão (2.43), pode-se escrever a polarização como²

$$\begin{aligned} P_\alpha &= \left\{ \chi_{\alpha\beta}^0 + \frac{1}{2} \sum_j (A_j e^{-i\omega_j t} + A_j^* e^{i\omega_j t}) \chi_{\alpha\beta}^j \right\} E_\beta^0 e^{-i\omega_L t} = \\ &= C_\alpha^0 e^{-i\omega_L t} + \sum_j [C_\alpha^j e^{-i(\omega_L + \omega_j)t} + C_\alpha^{j*} e^{-i(\omega_L - \omega_j)t}], \end{aligned} \quad (2.53)$$

onde $C_\alpha^0 = \chi_{\alpha\beta}^0 E_\beta^0$, $C_\alpha^j = \frac{1}{2} A_j \chi_{\alpha\beta}^j E_\beta^0$ e C_α^{j*} é o seu complexo conjugado.

A equação (2.53) descreve a polarização do cristal como um (complexo) dipolo oscilante, sabe-se do eletromagnetismo clássico que a intensidade da radiação espalhada é proporcional a segunda derivada temporal da polarização. O primeiro termo na equação é responsável pelo espalhamento elástico, ou espalhamento Rayleigh, em que a polarização oscila na mesma frequência da luz incidente. O termo com dependência $(\omega_L + \omega_j)$ e $(\omega_L - \omega_j)$ na soma são responsáveis pelas linhas anti-Stokes e Stokes do espalhamento inelástico, onde a vibração do átomo rotulada por j causa um *downshift* na frequência da polarização (caso das linhas Stokes) e um *upshift* (caso das linhas anti-Stokes) (figura (7)). A soma em j varre todos modos ópticos e com as considerações de simetria do cristal, pode-se dizer quais são os modos Raman ativos.

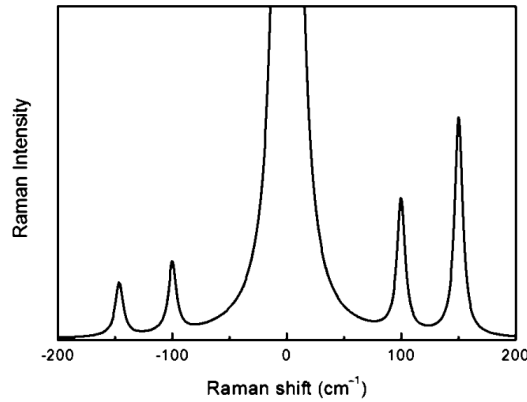


Figura 7: Esquema de um espectro Raman. *Raman shift* é a diferença de frequência entre os modos e o laser, $(\omega_j - \omega_L)$. Portanto, as linha Stokes estão à direita e anti-Stokes à esquerda. Figura extraída de (JORIO et al., 2011).

Pode-se mostrar que a intensidade das linha Stokes são dadas por (BRÜESCH, 2012b):

$$I_{\alpha\beta}^j \propto (\omega_L - \omega_j)^4 \left(\frac{\partial \chi_{\alpha\beta}}{\partial u_j} u_j \right)^2. \quad (2.54)$$

A maior falha da teoria clássica do espalhamento inelástico é que ela não consegue ex-

²Desprezando a contribuição do vetor de onda da luz, pois $\mathbf{k}_L \approx \mathbf{0}$ em comparação aos vetores da primeira zona de Brillouin no material.

plicar de modo satisfatório as intensidades das linhas Raman. Somente através da teoria quântica que se consegue obter as intensidades Raman corretas e da análise da população de estados dos fônons que se consegue compreender a diferença de amplitudes entre as linhas Stokes e anti-Stokes (figura (8)).

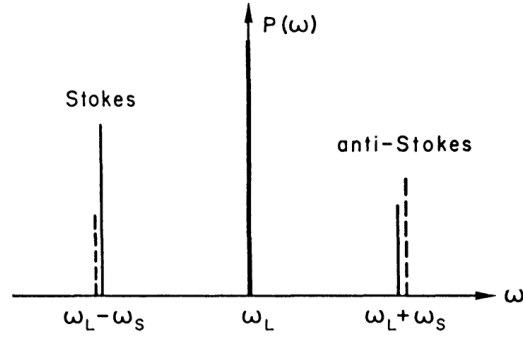


Figura 8: Diferença de intensidades Raman do cálculo clássico e quântico. As linhas cheias são resultado cálculo quântico, as tracejadas são clássico. Figura extraída de (BRÜESCH, 2012b).

2.2.2.2 Rudimentos quânticos

Considerando que o fóton que incide sobre o material seja caracterizado por (ω_L, \mathbf{k}_L) , o fóton espalhado por $(\omega_{sc}, \mathbf{k}_{sc})$ e o fônon óptico que participa do processo por (ω_j, \mathbf{q}) , obtém-se das leis de conservação para o espalhamento inelástico que

$$\begin{aligned}\omega_L &= \omega_{sc} \pm \omega_j, \\ \mathbf{k}_L &= \mathbf{k}_{sc} \pm \mathbf{q},\end{aligned}\tag{2.55}$$

onde o sinal de + descreve o processo anti-Stokes e - o processo Stokes, conforme a figura (10).

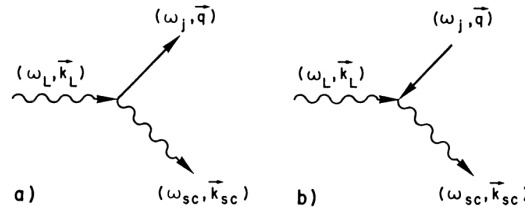


Figura 9: Esquema do espalhamento inelástico. (a) Processo Stokes; (b) processo anti-Stokes. Figura extraída de (BRÜESCH, 2012b).

Como o comprimento de onda da luz é da ordem de 500 nm e o parâmetro de rede de cristais da ordem de 5 Å, segue-se que q é cerca de três ordens de grandeza maior

que k_L . Isso quer dizer que os processos de espalhamento inelástico da luz ocorrem predominantemente em $\mathbf{q} \approx \mathbf{0} \equiv \Gamma$, nas vizinhanças do centro da zona de Brillouin.

Para campos eletromagnéticos de baixa intensidade, onde é válido o regime linear (QUINTEN, 2010), pode-se entender a interação do fóton e o cristal como uma perturbação: o fóton, ao incidir no cristal, perturba os elétrons e o estado do cristal, sendo o campo eletromagnético o potencial perturbador. As funções de onda adquirem um caráter misto de combinação linear dos estados não perturbados do cristal moduladas por coeficientes dependentes do tempo. Nessa situação, o sistema fóton+cristal se encontra num estado virtual r que é não estacionário. Em uma analogia clássica, o estado virtual corresponde a deformação da distribuição de cargas no equilíbrio causada pelo campo eletromagnético forçando as oscilações dos elétrons.

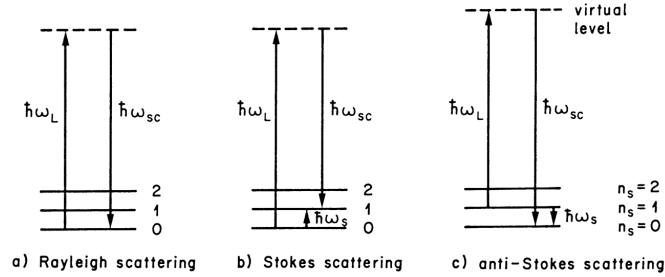


Figura 10: Esquema de transição de níveis. (a) Espalhamento Rayleigh; (b) espalhamento Stokes; (c) espalhamento anti-Stokes. Figura extraída de (BRÜESCH, 2012b).

A fim de retornar ao estado estacionário, o fóton é espalhado, onde o momento pode ser diferente do incidente, e cristal retorna ao estado estacionário. Deve-se ter em mente que os processos de absorção do fóton incidente e emissão do fóton espalhado são simultâneos, i.e., não há “tempo de vida” do estado virtual. A argumentação por etapas ajuda a entender o modelo e a escrever as equações.

O hamiltoniano do sistema cristal+fóton pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_\alpha + \hat{H}_{e\alpha} + \hat{H}_{ep} \quad (2.56)$$

onde \hat{H}_e é o hamiltoniano dos elétrons, \hat{H}_α o hamiltoniano dos íons, $\hat{H}_{e\alpha}$ é a interação elétron-íon e \hat{H}_{ep} a interação elétron-fóton. A forma adotada para tratar o hamiltoniano na presente metodologia é trabalhar com $\hat{H}_e + \hat{H}_\alpha + \hat{H}_{e\alpha}$ dentro da aproximação adiabática e a interação elétron-íon por teoria de perturbação, conforme visto na seção precedente. Com as funções de onda eletrônicas, encontra-se os estados perturbados pela interação \hat{H}_{ep} , de onde pode-se obter os elementos de matriz da polarização e como mudam com as vibrações atômicas. Para mais detalhes do cálculo utilizando teoria de perturbação de terceira

ordem e o método *tight-binding*, reporta-se as referências (CARDONA, 1982)(JORIO et al., 2011). Dentro da aproximação de Placzek (BRÜESCH, 2012b), é possível calcular que a intensidade Raman devido ao modo óptico j é

$$I_{\alpha\beta}^j \propto \frac{(\omega_L - \omega_j)^4}{\omega_j} |\chi_{\alpha\beta}^j|^2 (n_j + 1), \quad (2.57)$$

em que n_j é a população de fônon j a temperatura T:

$$n_j = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}\right) - 1}. \quad (2.58)$$

A equação (2.57) depende do tensor $\chi_{\alpha\beta}^j$, ou tensor Raman, que pode ser obtido a partir da derivada da polarizabilidade em relação aos modos. Tanto a polarizabilidade quanto os modos vibracionais são conveniente obtidos dentro do formalismo da DFPT como resposta linear de acordo com as equações (2.45-2.47).

2.3 Modelagem computacional

Os clusters do GO foram modelados utilizando o Quantum Espresso (GIANNOZZI; BARONI et al., 2009)(GIANNOZZI; ANDREUSSI et al., 2017), suíte computacional que implementa a metodologia da DFPT desenvolvida nas seções precedentes. Para resolução das equações de Kohn-Sham (2.28), utiliza a base de ondas planas juntamente com pseudo-potenciais, oferecendo boa eficiência computacional e validado por inúmeros trabalhos. Neste trabalho, foram utilizados pseudos-potenciais de norma conservada FHI98 (FUCHS; SCHEFFLER, 1999).

Cada cluster foi modelado a partir de uma célula de grafeno contendo oito átomos, conforme o esquema da figura (11). Como as hidroxilas preferencialmente se ligam sobre os átomos de carbono, há oitos sítios atômicos para adsorção de OH; no caso dos epóxis, oxigênio que faz ligação dupla entre átomos de carbono, há 4 sítios atômicos.

Estruturas com hidroxilas vizinhas em um mesmo lado do plano basal tem alta energia de excesso e são instáveis (GHADERI; PERESSI, 2010), com tendência a ocorrer dessorção e formação de água. Excluindo tais estruturas, foram modeladas 31 classes não equivalentes de GO funcionalizado com hidroxilas e 24 classes com epóxis, mostrados na figuras (12 – 13), conforme a referência (GUILHON et al., 2017b).

Posteriormente, foram feitos os testes de convergência preliminares para uma célula de C_2O_2 denominada de *graphene monoxide* (GMO - figura (14)), e depois, testes de

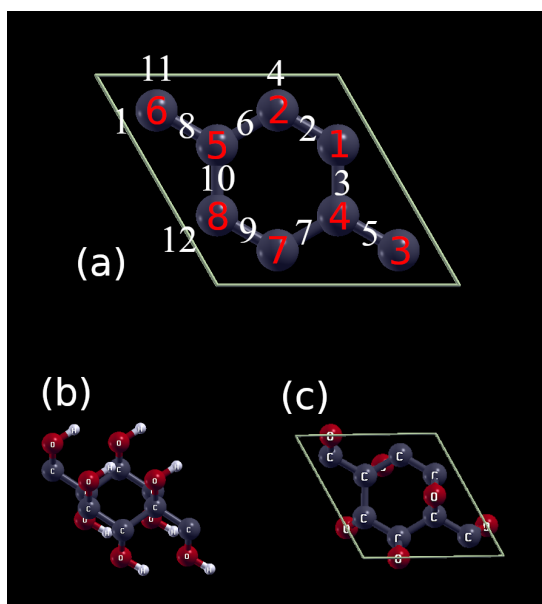


Figura 11: (a) Célula base com oito átomos de carbono para modelagem dos clusters. Os números em vermelho enumeram os sítios atômicos das hidroxilas; em branco, dos epóxios. (b) Cluster de GO completamente oxidado com hidroxilas. (c) Cluster de GO completamente oxidado com epóxios.

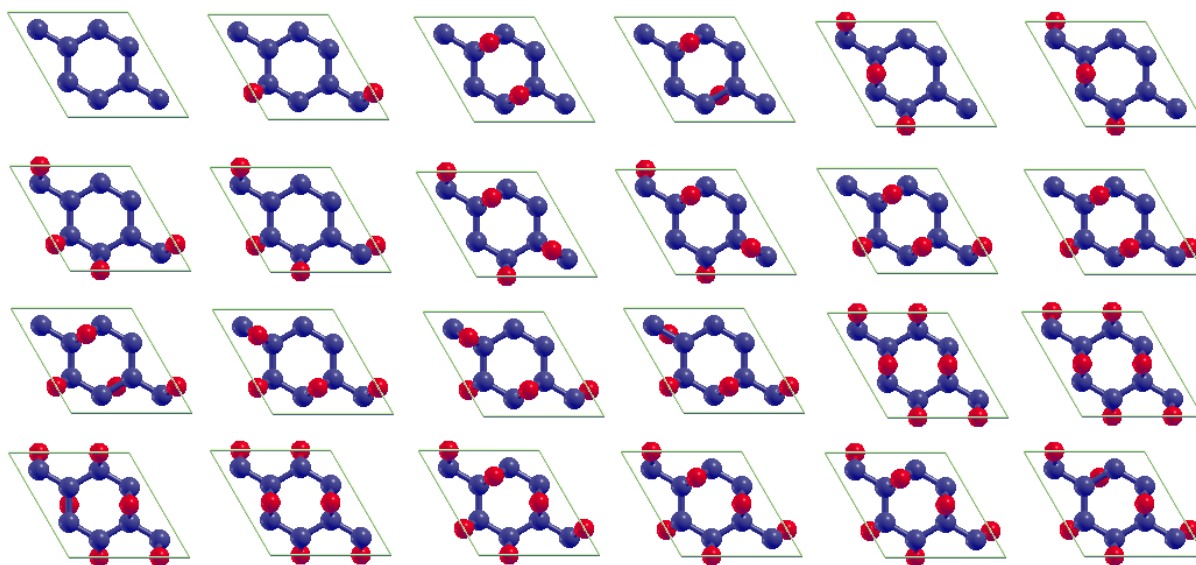


Figura 12: Clusters de grafeno funcionalizado com epóxios.

convergência com critério de que as frequências dos modos das estruturas com maior número de grupos funcionais estivesse abaixo de 10 cm^{-1} . Com isso, foi determinado um conjunto de ondas planas com energia de corte de 70 Ry e malha de pontos $k 10 \times 10 \times 1$.

Além disso, os cálculos com hidroxilas devem ser realizados considerando polarização de spin. A adsorção de uma hidroxila sobre o grafeno quebra uma das ligações π no sítio

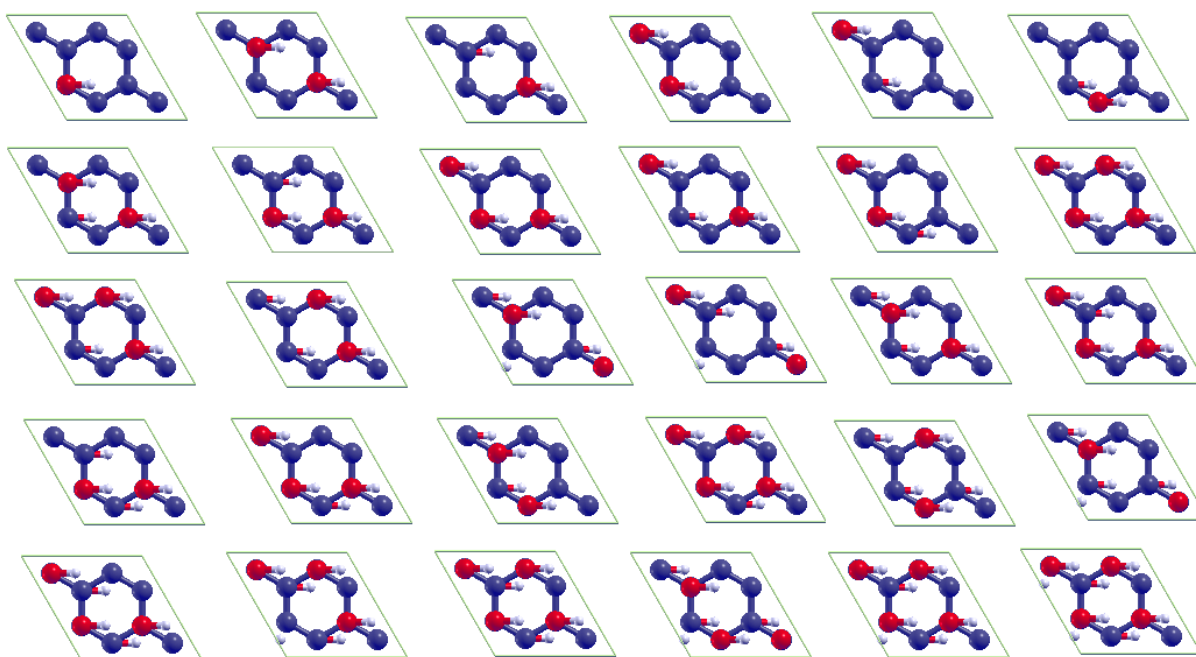


Figura 13: Clusters de grafeno funcionalizado com hidroxilas.

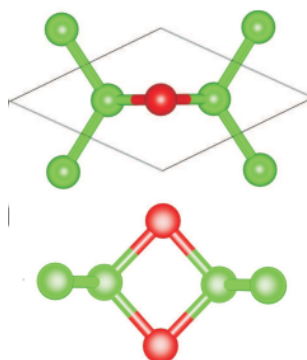


Figura 14: Célula unitária do GMO. Átomos em verde são carbono, em vermelho, oxigênio. Figura extraída da referência (HUANG et al., 2013)

da ligação, deixando um elétron desemparelhado. Portanto, pode haver momento magnético resultante no material e sua estrutura mais estável ser ferro ou antiferromagnética (GHADERI; PERESSI, 2010)(SARKAR et al., 2014).

3 Resultados e discussão

Neste capítulo, será discutido o espectro Raman de primeira ordem do GO funcionalizado com epóxis e hidroxilas, calculado com a metodologia desenvolvida no capítulo anterior. Os resultados do método GQCA aplicado ao GO são brevemente discutidos, em seguida serão apresentados os espectros para o GO com a razão O:C variando de 0,1 a 0,5 a temperatura de 300K. Guiada pela literatura, a discussão é focada nos ombros entre as bandas D e G, em particular na relação com as bandas D* e D'', que ocorrem nas regiões entre 1000 e 1300 cm^{-1} e 1400 e 1600 cm^{-1} , respectivamente.

3.1 Óxido de grafeno funcionalizado com epóxis

Para o GO funcionalizado com grupos funcionais epóxis, há $n = 4$ sítios disponíveis para adsorção e um total de 24 classes de clusters inequivalentes. Há oito classes de clusters com $n_j = 4$, mostradas na figura (15), de forma que um cristal de GO completamente oxidado com epóxis é desorganizado estruturalmente.

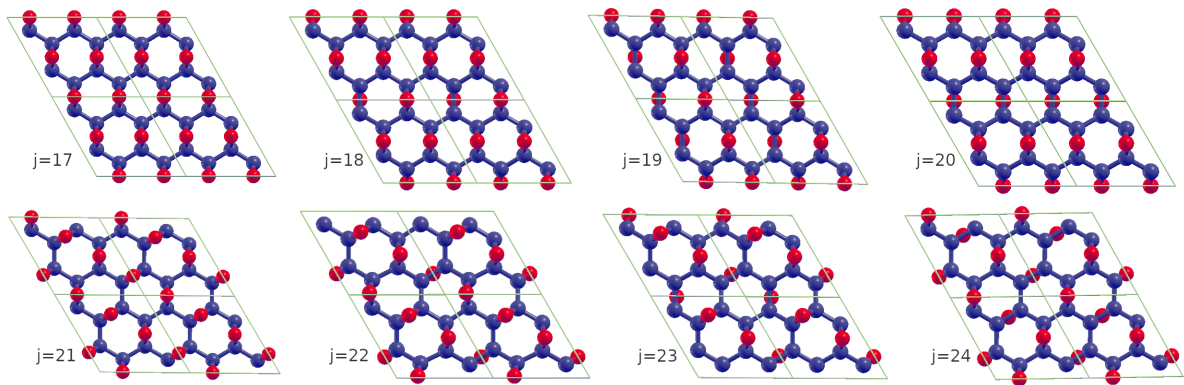


Figura 15: Supercélulas 2×2 dos clusters representativos do GO completamente funcionalizado com $n_j = 4$ grupos epóxis.

A tabela (1) sumariza as informações para o cálculo das probabilidades de ocorrência de cada classe de clusters. A quantidade ΔE_j é chamada energia de excesso, definida

como

$$\Delta E_j = E_j - \left[\left(1 - \frac{n_j}{n}\right) E_{\text{grafeno}} + \frac{n_j}{n} E_{\text{GO}} \right]. \quad (3.1)$$

ΔE_j mede o desvio da energia da classe j com respeito a energia de uma composição intermediária entre o grafeno puro e GO completamente oxidado ponderada pela ocupação de sítios, onde E_{GO} é a energia do cluster de maior estabilidade ($j = 20$). A distribuição dos clusters é governada por ΔE_j e é possível deduzir as equações do GQCA a partir dessa quantidade em vez das energias totais E_j (SHER et al., 1987), sendo mais conveniente utilizar as energias de excesso do que as energias totais no cálculo das probabilidades de ocorrência. Na figura (16), mostra-se as energias de excesso em função do número de átomos de oxigênio dos clusters.

Tabela 1: Classes de clusters j , números de grupos funcionais n_j , degenerescências g_j e energia de excesso ΔE_j para grafeno funcionalizado com epóxis.

j	n_j	g_j	ΔE_j (eV)
1	0	1	0,00
2	1	24	1,01
3	2	12	1,71
4	2	12	1,19
5	2	24	1,49
6	2	24	0,72
7	2	48	1,79
8	2	48	1,26
9	3	16	3,67
10	3	48	3,10
11	3	24	1,92
12	3	24	0,67
13	3	48	0,77
14	3	48	2,15
15	3	96	0,78
16	3	48	1,06
17	4	6	2,13
18	4	24	0,63
19	4	12	0,05
20	4	6	0,00
21	4	12	2,45
22	4	48	0,66
23	4	24	0,04
24	4	12	0,25

Além do grafeno, os clusters representativos com menor energia de excesso são $j = 19, 20$ e 23 . Considerando a equação (2.15), essas são as estruturas com maior peso estatístico para uma dada concentração de oxigênio e, portanto, as mais favoráveis de

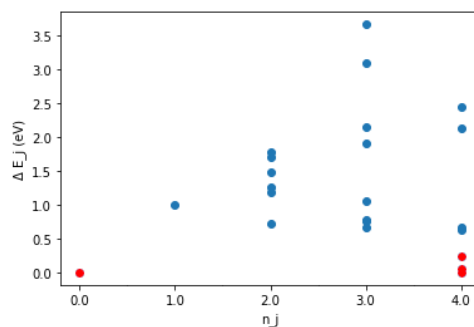


Figura 16: Energia de excesso ΔE_j em função do número de grupos funcionais em cada cluster de GO funcionalizado com epóxi. Os pontos vermelhos representam os clusters com menores energias de excesso, $j = 1, 19, 20$ e 23 .

ocorrer na formação do GO. Tomando as concentrações $x = 0,1$ a $0,5$, as probabilidades de ocorrência para as classes $j = 19, 20, 23$ calculadas a partir das equações (2.15-2.16) e normalizadas pela probabilidade de ocorrência do grafeno são mostradas na tabela (2). As outras classes apresentam probabilidade de ocorrência abaixo de 10^{-5} e foram desprezadas.

Tabela 2: Probabilidades de ocorrência normalizadas pela do grafeno para as classes $j = 19, 20$, e 23 de GO funcionalizado com epóxis para concentrações de oxigênio de $0,1$ a $0,5$.

$j \backslash x$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
19	0,015007	0,033766	0,057885	0,090043	0,134525
20	0,051908	0,116792	0,200215	0,311446	0,465304
23	0,044190	0,099427	0,170446	0,265138	0,396120

Conforme a figura (15), os clusters de menor energia são estruturas com cadeias de grupos epóxis alternados no plano basal do grafeno. A classe $j = 20$ em particular é uma estrutura ordenada de cadeia alternada na direção arm-chair, resultado encontrado na literatura por cálculos em primeiros princípios (WANG, L. et al., 2010). Estruturas com cadeias de epóxis semelhantes foram observadas por imagens STM (*Scanning Tunneling Microscopy*), tal como mostrada na figura (17) (PANDEY; REIFENBERGER; PINER, 2008).

De acordo com simulações atomísticas (BOUKHVALOV; KATSNELSON, 2008), a explicação para formação de cadeias alternadas de epóxis é que a ligação de um grupo funcional de oxigênio num sítio do grafeno desloca o átomo de carbono ligante em direção ao oxigênio, tornando o caráter das ligações do carbono sp^3 . Isso faz com que os átomos de carbono vizinhos se afastem na direção oposta e sítios atômicos no plano oposto mais favoráveis. Esse afastamento explica a alta energia de excesso das classes $j = 17$ e 21 , que

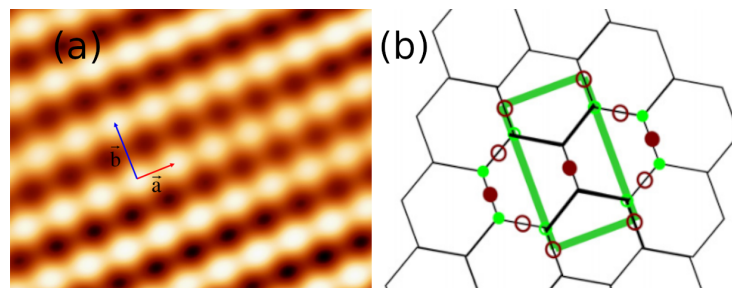


Figura 17: (a) Imagem STM de alta resolução de uma folha de GO; (b) esquema sugerido para imagem STM. Círculos em verde, sítios possíveis para adsorção de hidroxilas; círculo cheio em marrom, sítio de epóxi acima do plano basal e círculos vazios em marrom, epóxis abaixo do plano basal. Figura adaptada da referência (PANDEY; REIFENBERGER; PINER, 2008).

contém átomos de oxigênio em apenas um dos lados do plano basal de grafeno.

As estruturas de bandas eletrônica dos clusters das classes $j = 19, 20$ e 23 são mostradas na figura (18). O cálculo mostra que tais classes são isolantes de gap largo e direto Γ - Γ , de valores 4,68, 3,11 e 4,41 eV para as estruturas $j = 19, 20$ e 23 , respectivamente.

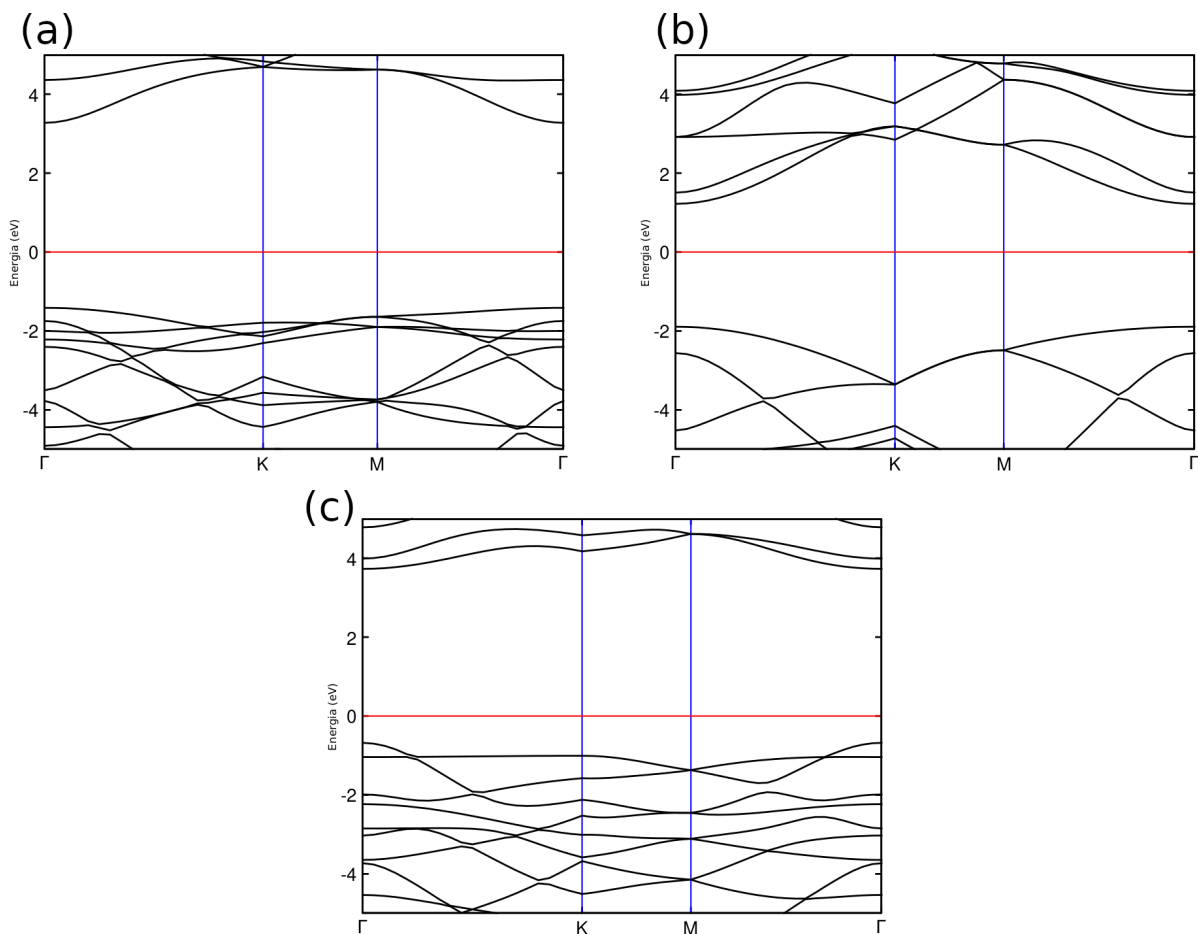


Figura 18: Estrutura de bandas dos clusters das classes: (a) $j = 19$, (b) $j = 20$ e (c) $j = 23$. A linha vermelha centrada em 0 eV corresponde ao nível de Fermi.

O valor largo do gap para os clusters de maior peso estatístico mostra que para o grafeno completamente oxidado, os efeitos de ressonância são poucos prováveis com energias de excitação na faixa do visível.

Na figura (19), é apresentada a evolução do espectro Raman de primeira ordem do GO com a concentração de oxigênio de 0,1 a 0,5 a temperatura de 300 K. O cálculo dos picos Raman para cada cluster foi realizado dentro da aproximação de Placzek. A intensidade Raman para cada concentração x de oxigênio foi feita tomando-se média sobre a distribuição de probabilidades dos clusters, dada pela equação (2.17). A largura das bandas é obtida por uma convolução com lorentzianas de largura γ , tomada empiricamente com base na largura das bandas obtidas experimentalmente (referência (CLARAMUNT et al., 2015)).

Há dois picos principais em 1031 e 1522 cm^{-1} . Como conhecido da literatura (SADEZKY et al., 2005)(CLARAMUNT et al., 2015)(LÓPEZ-DIAZ; LOPEZ HOLGADO et al., 2017), o espectro Raman de primeira ordem do GO é melhor ajustado por cinco curvas: a banda G, característica de carbono sp^2 (não mostrada na figura (19)), as bandas D e D', associadas aos defeitos (VENEZUELA; LAZZERI; MAURI, 2011), e as bandas D* e D'', mostradas na figura (20).

Alguns autores interpretam a banda D'' como uma medida de cristalinidade do GO, enquanto que a banda D* é relacionada com a desordem e concentração de carbono sp^3 (CLARAMUNT et al., 2015)(LÓPEZ-DIAZ; LOPEZ HOLGADO et al., 2017)(LÓPEZ-DIAZ; DELGADO-NOTARIO et al., 2020). Nesse sentido, os resultados obtidos neste trabalho utilizando GQCA tendem a corroborar a interpretação: de acordo com a figura (19), as bandas com picos em 1031 e 1522 cm^{-1} (de agora em diante chamadas de bandas 1031 e 1522) crescem em intensidade com concentração de oxigênio e como os clusters são considerados independentes estatisticamente, sua distribuição é aleatória, o que diz respeito ao grau de amorfização e desordem do GO. Outros autores atribuem bandas na região de 1060 cm^{-1} a vibrações de ligações C-C sp^3 em carbono amorfo (FERRARI; BASKO, 2013). Porém, deve-se frisar de que bandas associadas à cristalinidade de grafite e grafeno geralmente são resultados de processos duplo-ressonantes, fora do objetivo desse trabalho.

A bandas D* e D'' do espectro Raman experimental da figura (20) estão centradas em 1125 cm^{-1} e 1542 cm^{-1} , respectivamente, enquanto que no resultado deste trabalho os picos de maiores intensidades estão centrados em 1031 e 1522 cm^{-1} . Há *redshift* de 94 cm^{-1} entre a banda D* e a banda 1031, e de 20 cm^{-1} entre a banda D'' e a banda 1522.

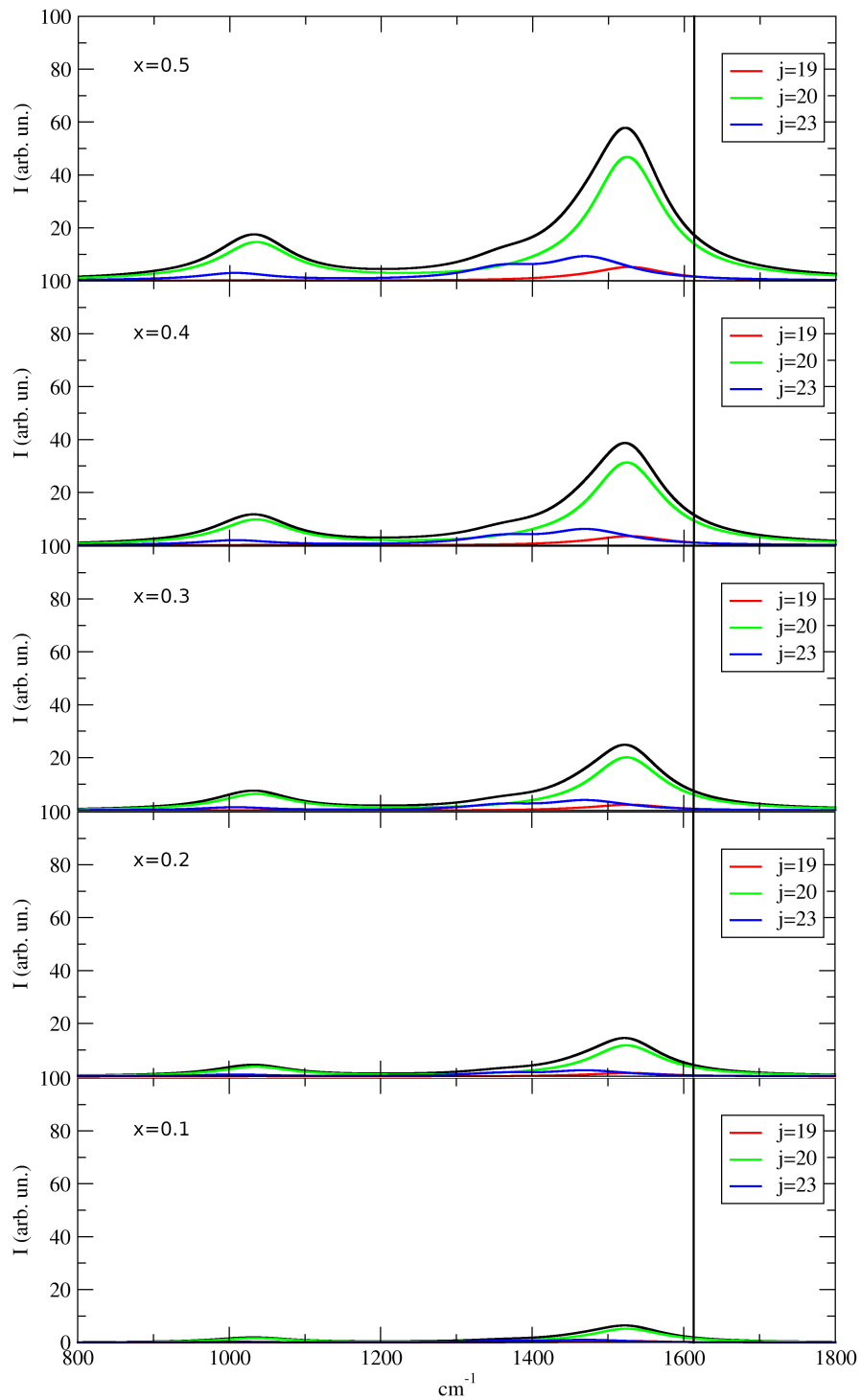


Figura 19: Evolução com a composição do espectro Raman a 300 K do GO funcionalizado com epóxis. A curva em preto é a soma das curvas devido aos clusters $j = 19, 20$ e 23 , em vermelho, verde e azul, respectivamente. A linha vertical em 1613 cm^{-1} corresponde a posição central da banda G calculada para o grafeno.

Como obtido pelo modelo estatístico, os clusters que mais contribuem para o espectro pertencem as classes $j = 19, 20, 23$. As contribuições são mostradas nos gráficos da figura

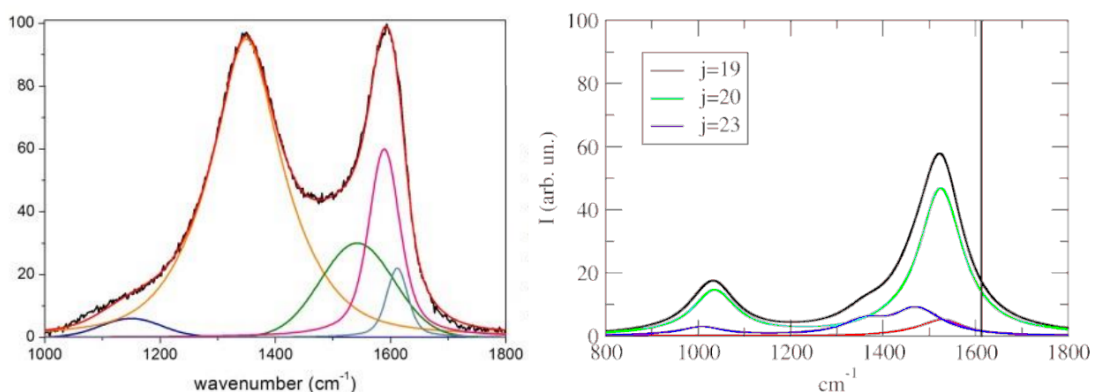


Figura 20: Comparação do espectro Raman do GO a temperatura ambiente. À esquerda, espectro experimental; à direita, resultado teórico obtido neste trabalho. Figura adaptada de (CLARAMUNT et al., 2015).

(19) nas cores vermelho, verde e azul. A classe $j = 20$ é a que contribui mais para o espectro Raman por dois motivos: (1) é que a tem a maior probabilidade de ocorrência a $T=300$ K e (2) gera picos Raman mais intensos, posicionados em 1031 e 1522 cm^{-1} . Na figura (21), é mostrado o modo vibracional do cluster $j = 20$ responsável pelo pico em 1522 cm^{-1} . Na figura (22), o modo vibracional de frequência 1031 cm^{-1} , responsável pela banda 1031 . Da figura (21), é possível observar a semelhança do modo vibracional

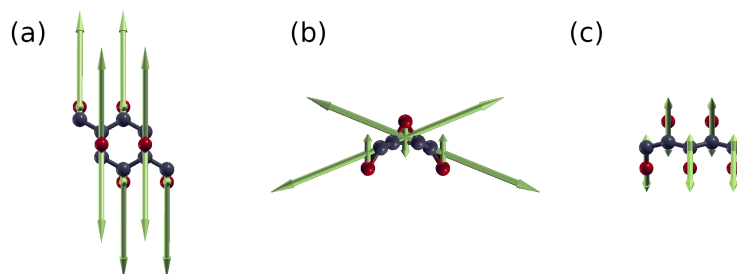


Figura 21: Modo vibracional da classe $j = 20$ responsável pelo pico centrado em 1522 cm^{-1} . Átomos de carbono em preto e oxigênio em vermelho. Em (a) vista ao longo do eixo z ; (b) vista ao longo do eixo y ; (c) vista ao longo do eixo x .

de 1522 cm^{-1} com o modo *iTO* (*in-plane Transversal Optical*) do grafeno, mostrado na figura (23). Porém, as ligações com os átomos de oxigênio distorcem a rede hexagonal do grafeno, fazendo com que os deslocamentos dos modos sejam não planares. É bem conhecido da literatura que o modo *iTO* do grafeno juntamente com modo *iLO* (*in-plane Longitudinal Optical*) são bi-degenerados e responsáveis pela banda G dos materiais a base de grafite (figura (23)).

A princípio, a posição da banda 1522 e a semelhança do modo vibracional mostrado na figura (21) com o modo *iTO* do grafeno podem levar a crer que a banda 1522 se trata

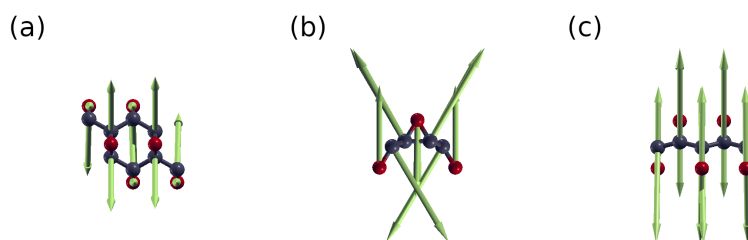


Figura 22: Modo vibracional da classe $j = 20$ responsável pelo pico centrado em 1031 cm^{-1} . Átomos de carbono em preto e oxigênio em vermelho. Em (a) vista ao longo do eixo z ; (b) vista ao longo do eixo y ; (c) vista ao longo do eixo x .

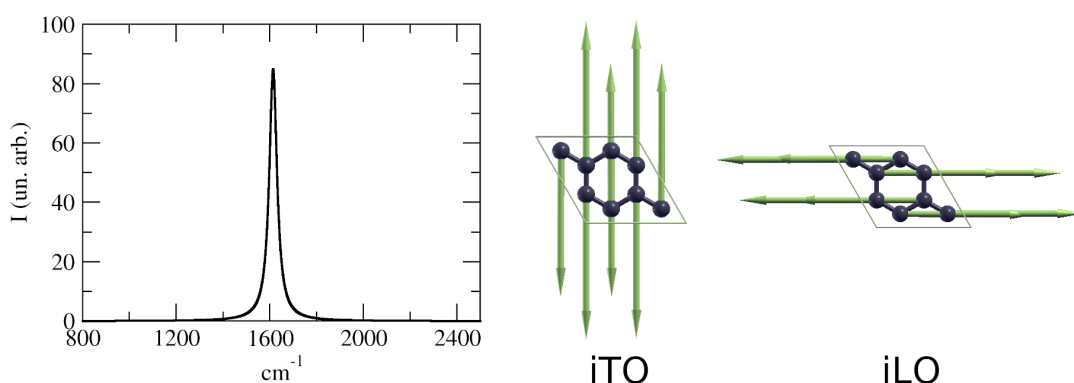


Figura 23: Espectro Raman calculado para o grafeno e modos vibracionais responsáveis pela banda G.

da banda G no GO, mas deve-se levar em consideração que o cálculo LDA superestima as ligações químicas, causando *blueshift* na posição dos picos. Isso explica a posição da banda G do grafeno calculada em 1613 cm^{-1} , enquanto que o valor experimental é $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ (JORIO et al., 2011), uma diferença de pelo menos 33 cm^{-1} . Considerando o *blueshift* do cálculo LDA, o *redshift* entre as bandas D^* e 1031 , D'' e 1522 pode ser maior do 20 e 94 cm^{-1} , respectivamente. Além disso, a presença do oxigênio nos clusters considerados altera o caráter da ligação puramente sp^2 do grafeno, o que diminui a intensidade das ligações entre os átomos de carbono e a polarizabilidade de longo alcance devido a ligações π , consequentemente torna a banda 1522 menos intensa que a banda G do grafeno. As oscilações do modo de frequência 1031 cm^{-1} são predominantemente transversais ao plano basal do grafeno, com maior participação dos átomos de oxigênio do que no modo de 1522 cm^{-1} .

A estrutura da classe $j = 19$ também contribui para intensidade da banda 1522 , mas devido a sua baixa probabilidade de ocorrência e baixa intensidade Raman, seu efeito é menor comparado a classe $j = 20$. O cluster da classe $j = 23$, de peso estatístico

comparável ao da classe $j = 20$, contribui para o alargamento e assimetria das bandas 1031 e 1522, em particular com ombros nas frequências logo abaixo dos picos das bandas, dando origem a picos de menor intensidade em 1006, 1360, 1467 e 1507 cm^{-1} , como mostra a figura (24). A análise dos modos que contribuem para tais picos de baixa intensidade

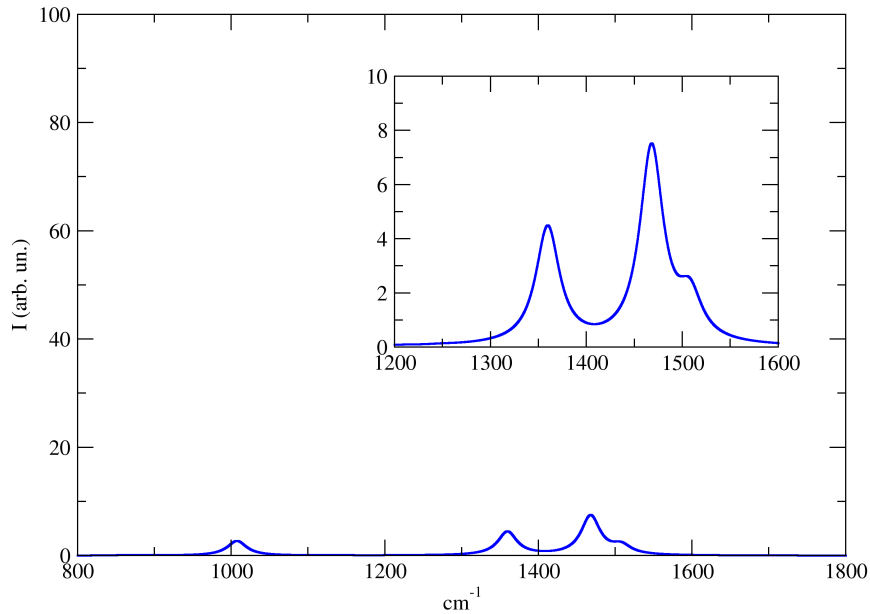


Figura 24: Espectro Raman devido ao cluster da classe $j = 23$. A largura da lorentziana tomada para análise foi $\gamma = 15$.

indica que na região de 1006 cm^{-1} a mudança na polarizabilidade se dá pelas oscilações dos átomos de oxigênio na direção transversal ao plano basal, enquanto que na região de 1360, 1467 e 1507 a atividade Raman ocorre devido as oscilações dos átomos de carbono, contraindo e esticando a ligação de caráter predominantemente sp^2 (figura (25)).

Com o aumento da concentração de oxigênio, há o aumento da probabilidade de ocorrência dos clusters $j = 19, 20$ e 23 , conseqüentemente um aumento na população de fônons responsáveis pelas bandas 1031 e 1522. Tais resultados apontam que a origem das bandas D^* e D'' sejam de processos de primeira ordem devido os modos vibracionais de frequências próximas aos valores de 1100 e 1500 cm^{-1} , de modo especial de estruturas epóxis das classes de alta estabilidade $j = 19, 20, 23$. Por conta da distribuição aleatória dos clusters, o caráter misto $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ das ligações C-C e C-O e a própria distorção do plano basal do grafeno, há o surgimento de muitos picos na região de 1000-1060 cm^{-1} e 1360-1520 cm^{-1} , aumentando o alargamento das bandas e a complexidade de identificar as

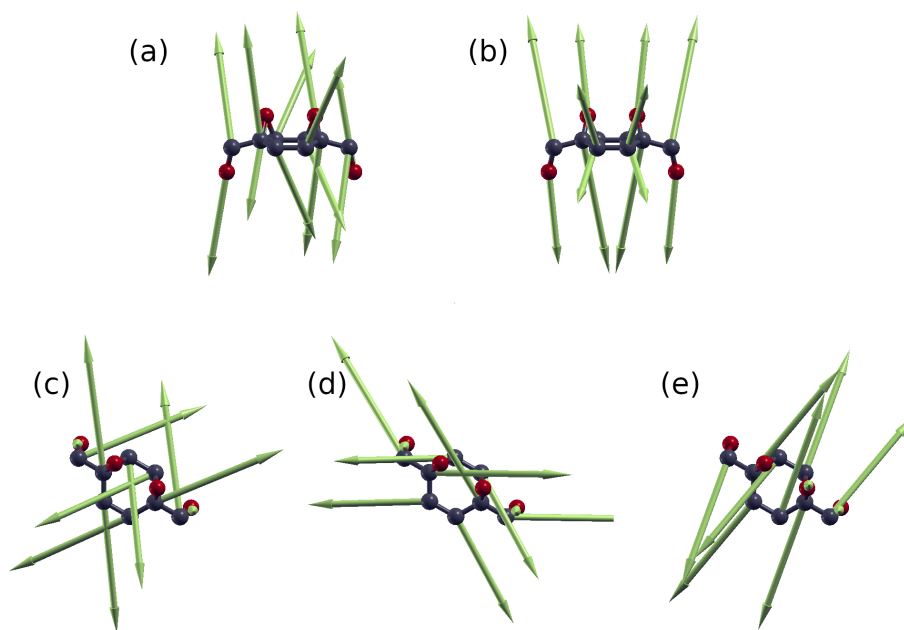


Figura 25: Modos Raman ativos da classe $j = 23$. (a) e (b): modos responsáveis pelo pico 1006 cm^{-1} ; (c) modo responsável pelo pico em 1360 cm^{-1} ; (d) modo atribuído ao pico em 1467 cm^{-1} ; (e) modo atribuído ao pico em 1507 cm^{-1} .

bandas. Contudo, é possível identificar uma tendência de que as vibrações transversais ao plano basal do grafeno, com participação dos átomos de oxigênio, contribuem mais para formação da banda D^* , enquanto que o surgimento da banda D'' se dá pelas oscilações dos átomos de carbono.

3.2 Óxido de grafeno funcionalizado com hidroxilas

No caso do grafeno funcionalizado com hidroxilas, existem $n = 8$ sítios para adsorção e apenas uma classe com $n_j = 8$, a classe $j = 31$, mostrada na figura (26). As informações do cálculo das probabilidades de ocorrência de cada classe de cluster de GO funcionalizado com hidroxilas são sumarizadas na tabela (3). A figura (27) mostra as energias de excesso em função da concentração de oxigênio de cada classe.

Os clusters representativos de menor energia de excesso além do grafeno são $j = 22, 31$. Observa-se que a energia de excesso de estruturas hidroxilas é maior que as epóxis e que apenas o cluster representativo $j = 31$ tem $n_j = 8$, o que aponta que em um cenário de completa oxidação, pode-se ter uma estrutura ordenada similar ao grafano (SOFO; CHAUDHARI; BARBER, 2007). Isso revela o caráter formador de cadeias ordenadas alternadas de hidroxilas quando adsorvidas em grafeno, como já apontado na literatura

Tabela 3: Classes de clusters j , números de grupos funcionais n_j , degenerescências g_j e energia de excesso ΔE_j para GO funcionalizado com hidroxilas

j	n_j	g_j	ΔE_j (eV)
1	0	1	0,00
2	1	16	1,79
3	2	8	1,26
4	2	8	2,04
5	2	24	3,21
6	2	24	3,64
7	2	24	1,50
8	3	48	2,25
9	3	48	2,33
10	3	16	3,00
11	3	48	4,71
12	3	48	2,07
13	4	4	8,48
14	4	16	7,23
15	4	12	5,49
16	4	12	0,76
17	4	12	1,59
18	4	48	3,26
19	4	48	1,75
20	4	48	1,38
21	4	16	3,65
22	4	12	0,31
23	5	16	6,11
24	5	16	4,73
25	5	48	2,84
26	5	48	1,93
27	6	8	3,81
28	6	24	3,61
29	6	24	1,07
30	7	16	1,77
31	8	2	0,00

(WANG, L. et al., 2010). Estruturas com hidroxilas vizinhas em um mesmo lado do plano basal tem alta energia de excesso e são termodinamicamente instáveis (GHADERI; PERESSI, 2010), de modo que das 31 classes apresentadas na tabela 3, não há nenhuma estrutura com hidroxilas em sítios vizinhos em um mesmo lado do plano do grafeno.

No cálculo das configurações de equilíbrio dos clusters funcionalizados com hidroxilas, foram consideradas a polarização de spin e configurações ferro, antiferro e não magnéticas. Algumas classes apresentam magnetização diferente de zero na sua configuração mais estável, como mostra a tabela (4). O mecanismo que confere a magnetização ao GO

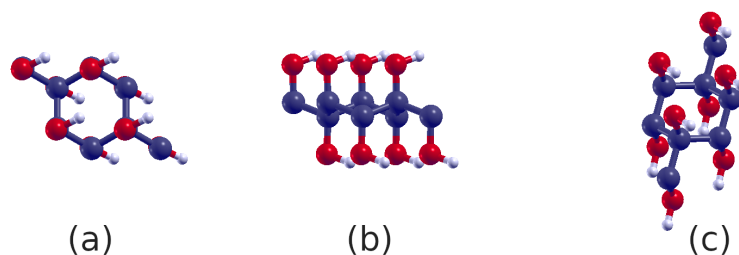


Figura 26: Célula unitária da classe $j = 31$. Em (a) vista ao longo do eixo z ; (b) vista ao longo do eixo x ; (c) vista em perspectiva.

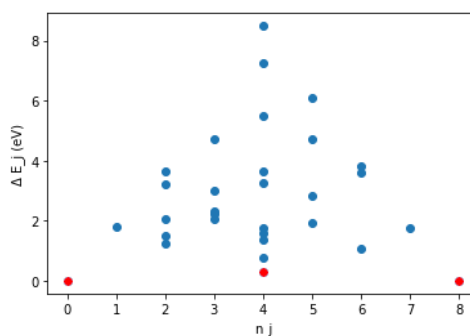


Figura 27: Energia de excesso ΔE_j contra número de grupos funcionais em cada cluster de GO funcionalizado com hidroxila. Os pontos vermelhos representam os clusters com energias de excesso, $j = 1, 22$ e 31 .

funcionalizado com hidroxilas sugerido por (GHADERI; PERESSI, 2010) é que grupos funcionais -OH podem localizar um spin: uma hidroxila, ao ser adsorvida num sítio, faz com que o átomo de carbono do sítio ligante não participe da ligação π deslocalizada, deixando um elétron desemparelhado e conferindo, assim, momento magnético de spin ao GO. Devido a desordem estrutural e estequiométrica, cadeias e aglomerados de hidroxilas, o GO pode ter comportamento magnético complexo e, até onde se sabe, ainda não há um consenso na literatura sobre o seu estado de magnetização (RAO et al., 2012)(SARKAR et al., 2014)(TANG et al., 2014)(LEE; SEO, 2017). No entanto, as estruturas com magnetização diferente de zero têm alta energia de excesso e baixa probabilidade de ocorrência, o que sugere que a formação de GO magnético a 300 K é bastante improvável.

A tabela (5) mostra as probabilidades de ocorrência calculadas a partir das equações (2.15-2.16) para concentrações de oxigênio de 0,1 a 0,5. Devido as altas energias de excesso, apenas a classe $j = 31$ apresenta probabilidade de ocorrência significativa na formação do GO a 300 K.

Na figura (28), tem-se a estrutura de bandas eletrônica para o cluster da classe $j = 31$. A estrutura de bandas indica que o óxido de grafeno totalmente funcionalizado com

Tabela 4: Classes de clusters j , números de hidroxilas n_j , magnetização total e absoluta (em magnetons de Bohr) e estado de magnetização para GO funcionalizado com hidroxilas.

j	n_j	Magnetização total (μ_B)	Magnetização abs. (μ_B)	Estado de magnetização
1	0	0,00	0,00	não magnético
2	1	0,84	1,02	ferromagnético
3	2	0,00	0,00	não magnético
4	2	0,00	0,00	não magnético
5	2	0,66	0,77	ferromagnético
6	2	-0,52	0,60	anti-ferromagnético
7	2	0,00	0,00	não magnético
8	3	0,00	0,00	não magnético
9	3	0,00	0,00	não magnético
10	3	1,00	1,25	ferromagnético
11	3	0,00	0,00	não magnético
12	3	1,00	1,00	ferromagnético
13	4	3,81	4,09	ferromagnético
14	4	1,04	1,16	ferromagnético
15	4	0,00	0,00	não magnético
16	4	0,00	0,00	não magnético
17	4	0,00	0,00	não magnético
18	4	0,00	0,00	não magnético
19	4	0,00	0,00	não magnético
20	4	0,00	0,00	não magnético
21	4	0,00	0,00	não magnético
22	4	0,00	0,00	não magnético
23	5	2,99	3,21	ferromagnético
24	5	0,00	0,00	não magnético
25	5	1,00	1,09	ferromagnético
24	5	0,00	0,00	não magnético
27	6	2,00	2,11	anti-ferromagnético
28	6	2,00	2,16	ferromagnético
29	6	0,00	0,00	não magnético
30	7	0,98	1,07	ferromagnético
31	8	0,00	0,00	não magnético

Tabela 5: Probabilidades de ocorrência para as classes de GO funcionalizado com hidroxilas com concentrações de oxigênio de 0,1 a 0,5.

$j \backslash x$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
31	0,00000	0,015689	0,026786	0,041667	0,062251

hidroxilas é um material isolante de gap direto Γ - Γ com valor de 2,50 eV.

O espectro Raman do GO oxidado com hidroxilas possui contribuição somente da

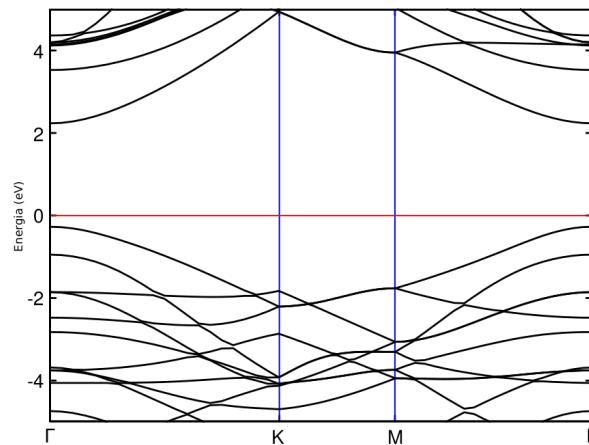


Figura 28: Estrutura de bandas do cluster das classe $j = 31$. A linha vermelha centrada em 0 eV corresponde ao nível de Fermi.

classe $j = 31$, onde na figura (29) é apresentado o espectro calculado para concentrações de 0,2 a 0,5. A largura da lorentziana foi tomada empiricamente da referência (CLARAMUNT et al., 2015). Há pouca contribuição dos clusters para o espectro Raman do GO devido a baixa probabilidade da formação de grafeno funcionalizado somente com hidroxilas a $T=300$ K, conforme a tabela (5). Há um pequeno pico em 3117 cm^{-1} que advém da oscilação em fase das hidroxilas, esticando e contraindo a ligação entre átomos de hidrogênio e oxigênio, conforme figura (30). Os deslocamentos dos átomos de carbono e oxigênio quase não participam desse modo, as rápidas oscilações são dos átomos leves de hidrogênio devido a força da ligação covalente das hidroxilas. Há outros picos de baixa intensidade na faixa entre 1000 e 1500 cm^{-1} mas que pouco contribuem para as bandas D^* e D'' .

Deve-se considerar duas coisas sobre esse resultado: (1) o cálculo LDA superestima a força das ligações químicas, portanto, as frequências de vibração das hidroxilas podem ser menores; (2) As frequências podem estar na mesma faixa da banda 2D (G') do grafeno, não mostrada aqui. Deve ser ressaltado que no presente cálculo, trata-se de um processo de primeira ordem, enquanto que a bandas acima de 1620 cm^{-1} no grafeno puro são combinações de modos (JORIO et al., 2011).

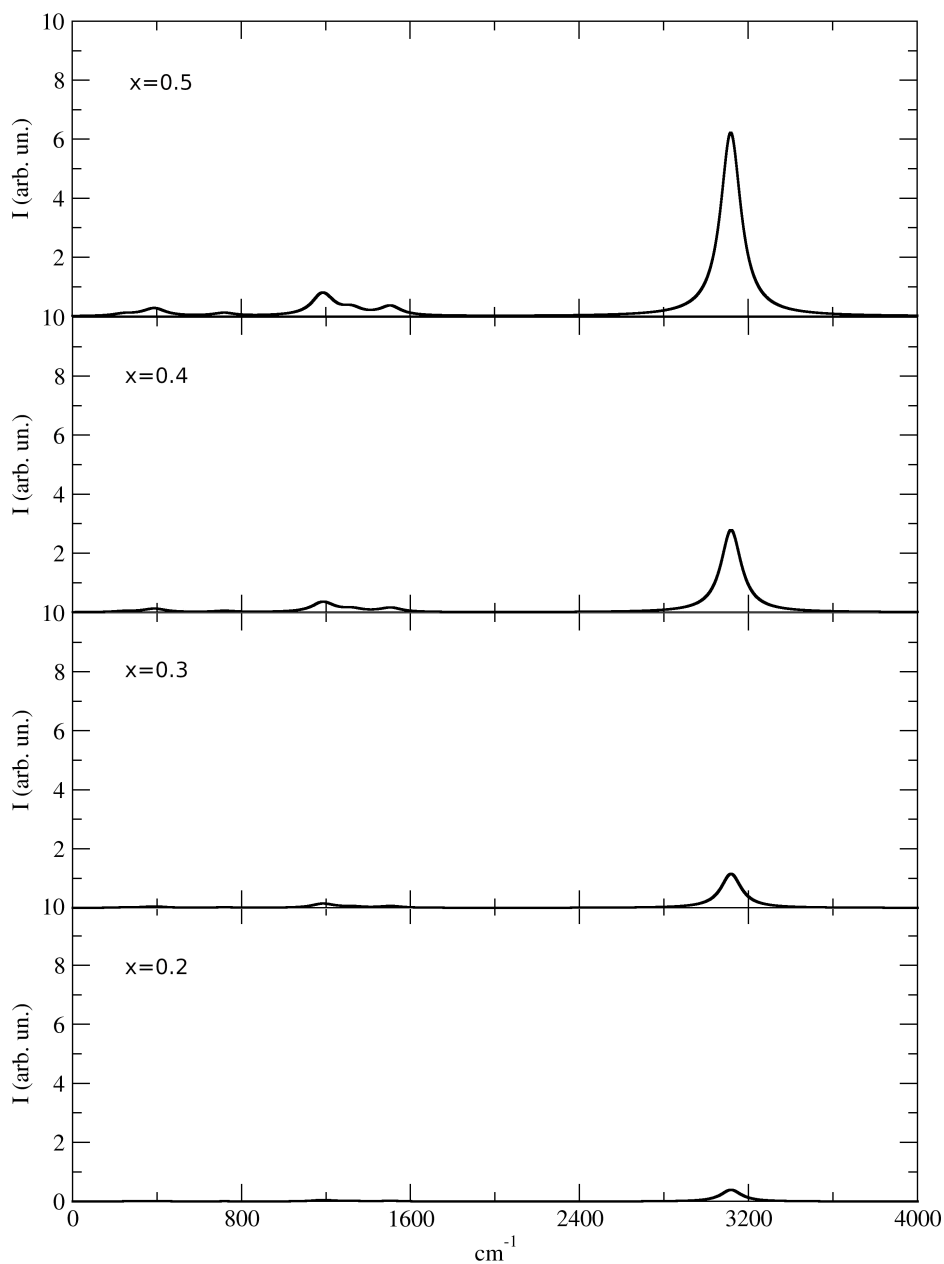


Figura 29: Evolução com a composição do espectro Raman a 300K do GO funcionalizado com hidroxilas. Apenas o cluster $j = 31$ contribui para o espectro.

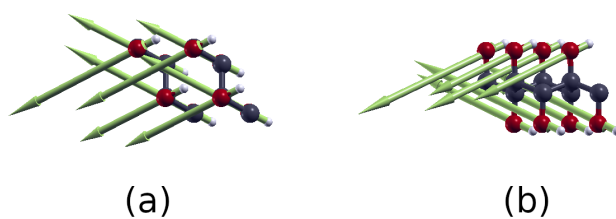


Figura 30: Modo vibracional responsável pelo pico em 3117 cm^{-1} . (a) Visualização ao longo do eixo z ; (b) visualização ao longo do eixo x .

4 Conclusão e perspectivas

Neste trabalho, foram realizados cálculos *ab initio* utilizando DFT e o método estatístico GQCA para obtenção do espectro Raman de primeira ordem do GO funcionalizado com epóxis e com hidroxilas. Nossos resultados em geral corroboram com a literatura e apontam para origem das bandas D* e D'' do GO: a banda D* surgindo dos modos característicos de frequência 1031 cm^{-1} da classe $j = 20$ do GO funcionalizado com epóxi, com uma pequena parcela devido ao modo de frequência 1006 cm^{-1} da classe $j = 23$; a banda D'' advém dos modos 1522 cm^{-1} das classes $j = 19, 20$, com contribuições de modos de frequências $1360, 1467$ e 1507 cm^{-1} da classe $j = 23$. As estruturas funcionalizadas com hidroxilas contribuem apenas com um pico de baixa intensidade em 3177 cm^{-1} , advindo das oscilações rápidas dos átomos de hidrogênio.

Entretanto, para afirmar que a banda 1522 se relaciona com a cristalinidade, é necessário: (1) calcular o espectro Raman de fônons espalhados nas vizinhanças do ponto K e verificar se o espectro na faixa considerada ocorre por modos de respiração, causados por defeitos e tamanho dos nanocristais; (2) introduzir interações entre os clusters ou tomar classes maiores, a fim de observar correlações, efeitos de aglomeração e ordenamento para saber se a banda diminui com a cristalização; (3) incluir espalhamento fônon-fônon e efeitos anarmônicos, com o objetivo de calcular a largura das bandas e verificar como a aglomeração afeta o tempo de vida dos fônons. Com esses dois resultados, pode-se acompanhar a evolução das bandas com a separação de fases, cristalização, temperatura e concentração de oxigênio. Além do mais, também é necessário incluir correções no cálculo LDA para melhoria da posição e das intensidades dos picos.

Até onde sabemos, não há um consenso na comunidade sobre as propriedades magnéticas do GO e o tema é geralmente ignorado em livros e reviews sobre o material. Pelos nossos resultados, acreditamos que isso se deve a alta energia de excesso de clusters com magnetização não nula, o que torna menos favorável suas formações no GO e a não observação de um comportamento magnético. Porém, temos em mente a limitação da aplicação do método GQCA, em especial por desconsiderar a interação entre clusters. A

interação entre clusters pode apontar para um quadro de correlação de longo alcance e sugerir ordenamento magnético no GO. Imagens STM indicam que o GO apresenta regiões ricas e pobres em oxigênio, com áreas isoladas de grafeno puro e GO completamente oxidado, i.e., separação de fases, o que indica formação de aglomerados correlacionados. Nesse sentido, o cálculo estatístico pode ser melhorado de duas formas: (1) pela inclusão de interação entre os clusters; (2) pelo aumento do tamanho das classes de clusters.

Acreditamos que, com nossos resultados, é possível compreender um pouco mais a origem das bandas D' e D* do GO, ainda não muito bem compreendidas. Os resultados contribuem para uma possível identificação no espectro Raman de quais as estruturas que se formam na superfície do GO, indo, futuramente, em direção ao monitoramento em tempo real da formação do cristal e eventualmente do controle da adsorção.

REFERÊNCIAS

- BARBOSA, Tiago C et al. Raman spectra of twisted bilayer graphene close to the magic angle. **2D Materials**, IOP Publishing, v. 9, n. 2, p. 025007, 2022.
- BARKAN, Terrance. Graphene: the hype versus commercial reality. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 14, n. 10, p. 904–906, 2019.
- BARONI, Stefano; DE GIRONCOLI, Stefano et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. **Reviews of modern Physics**, APS, v. 73, n. 2, p. 515, 2001.
- BARONI, Stefano; GIANNOZZI, Paolo; TESTA, Andrea. Green's-function approach to linear response in solids. **Physical review letters**, APS, v. 58, n. 18, p. 1861, 1987.
- BORN, Max; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, Wiley, v. 389, n. 20, p. 457, 1927.
- BOUKHVALOV, Danil W; KATSNELSON, Mikhail I. Modeling of graphite oxide. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 130, n. 32, p. 10697–10701, 2008.
- BRÜESCH, Peter. **Phonons: Theory and experiments I: Lattice dynamics and Models of interatomic forces**. [S. l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 34.
- _____. **Phonons: Theory and Experiments II: Experiments and Interpretation of Experimental Results**. [S. l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 65.
- CANÇADO, L Gustavo et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano letters**, ACS Publications, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 2011.
- CARDONA, Manuel. Resonance phenomena. **Light Scattering in Solids II**, Springer, p. 19–178, 1982.
- CHEN, A-B; SHER, A. **Semiconductor alloys: physics and materials engineering**. [S. l.]: Springer Science & Business Media, 1995.

- CHEN, A-B; SHER, A. Semiconductor pseudobinary alloys: Bond-length relaxation and mixing enthalpies. **Physical Review B**, APS, v. 32, n. 6, p. 3695, 1985.
- CLAPP, Philip C; MOSS, Simon C. Correlation functions of disordered binary alloys. I. **Physical Review**, APS, v. 142, n. 2, p. 418, 1966.
- CLARAMUNT, Sergi et al. The importance of interbands on the interpretation of the Raman spectrum of graphene oxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 119, n. 18, p. 10123–10129, 2015.
- CONG, Xin et al. Application of Raman spectroscopy to probe fundamental properties of two-dimensional materials. **npj 2D Materials and Applications**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–12, 2020.
- COTTENIER, Stefaan et al. Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction. **Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium**, v. 4, n. 0, p. 41, 2002.
- DECICCO, PD; JOHNSON, FA. The quantum theory of lattice dynamics. IV. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**, The Royal Society London, v. 310, n. 1500, p. 111–119, 1969.
- DEVREESE, Jozef T; VAN DOREN, Victor E; VAN CAMP, Piet E. **Ab initio calculation of phonon spectra**. [S. l.]: Springer Science & Business Media, 1983.
- DIMIEV, Ayrat M; EIGLER, Siegfried. **Graphene oxide: fundamentals and applications**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2016.
- DOMB, Cyril. On the theory of cooperative phenomena in crystals. **Advances in Physics**, Taylor & Francis, v. 9, n. 35, p. 245–361, 1960.
- ELYUKHIN, Vyacheslav A. **Statistical thermodynamics of semiconductor alloys**. [S. l.]: Elsevier, 2015.
- ERICKSON, Kris et al. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Advanced materials**, Wiley Online Library, v. 22, n. 40, p. 4467–4472, 2010.
- FERNÁNDEZ-MERINO, María Jesús et al. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 114, n. 14, p. 6426–6432, 2010.
- FERRARI, Andrea C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid state communications**, Elsevier, v. 143, n. 1-2, p. 47–57, 2007.

- FERRARI, Andrea C; BASKO, Denis M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 8, n. 4, p. 235–246, 2013.
- FERRARI, Andrea C; MEYER, Jannik C et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical review letters**, APS, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006.
- FERRARI, Andrea C; ROBERTSON, John. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical review B**, APS, v. 61, n. 20, p. 14095, 2000.
- FOWLER, R.H.; GUGGENHEIM, E.A. **Statistical Thermodynamics**. [S. l.]: Cambridge University Press, 1939.
- FUCHS, F; FURTHMÜLLER, J et al. Quasiparticle band structure based on a generalized Kohn-Sham scheme. **Physical Review B**, APS, v. 76, n. 11, p. 115109, 2007.
- FUCHS, Martin; SCHEFFLER, Matthias. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. **Computer Physics Communications**, Elsevier, v. 119, n. 1, p. 67–98, 1999.
- GADELHA, Andreij C; OHLBERG, Douglas AA; RABELO, Cassiano et al. Localization of lattice dynamics in low-angle twisted bilayer graphene. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 590, n. 7846, p. 405–409, 2021.
- GADELHA, Andreij C; OHLBERG, Douglas AA; SANTANA, Fabiano C et al. Twisted bilayer graphene: a versatile fabrication method and the detection of variable nanometric strain caused by twist-angle disorder. **ACS Applied Nano Materials**, ACS Publications, v. 4, n. 2, p. 1858–1866, 2021.
- GEIM, Andre Konstantin. Graphene: status and prospects. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 324, n. 5934, p. 1530–1534, 2009.
- GHADERI, Nahid; PERESSI, Maria. First-principle study of hydroxyl functional groups on pristine, defected graphene, and graphene epoxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 114, n. 49, p. 21625–21630, 2010.
- GIANNOZZI, Paolo; ANDREUSSI, Oliviero et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. **Journal of physics: Condensed matter**, IOP Publishing, v. 29, n. 46, p. 465901, 2017.
- GIANNOZZI, Paolo; BARONI, Stefano. Density-functional perturbation theory. In: **HANDBOOK of Materials Modeling**. [S. l.]: Springer, 2005. p. 195–214.

- GIANNOZZI, Paolo; BARONI, Stefano et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of physics: Condensed matter**, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.
- GONZE, Xavier. Adiabatic density-functional perturbation theory. **Physical Review A**, APS, v. 52, n. 2, p. 1096, 1995.
- _____. Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order. **Physical Review A**, APS, v. 52, n. 2, p. 1086, 1995.
- GONZE, Xavier; LEE, Changyol. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. **Physical Review B**, APS, v. 55, n. 16, p. 10355, 1997.
- GONZE, Xavier; VIGNERON, J-P. Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids. **Physical Review B**, APS, v. 39, n. 18, p. 13120, 1989.
- GUGGENHEIM, E.A. **Mixtures**. [S. l.]: Clarendon Press, 1952. (The International series of monographs on physics).
- GUILHON, I et al. Chemically Tunable Properties of Graphene Covered Simultaneously with Hydroxyl and Epoxy Groups. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 121, n. 49, p. 27603–27611, 2017.
- _____. Thermodynamic, electronic, and optical properties of graphene oxide: A statistical ab initio approach. **Physical Review B**, APS, v. 95, n. 24, p. 245427, 2017.
- HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, 3B, b864, 1964.
- HUANG, Bing et al. Overcoming the phase inhomogeneity in chemically functionalized graphene: the case of graphene oxides. **Physical review letters**, APS, v. 110, n. 8, p. 085501, 2013.
- JORIO, Ado et al. **Raman spectroscopy in graphene related systems**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- KAULING, Alan P et al. The worldwide graphene flake production. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 30, n. 44, p. 1803784, 2018.
- KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, 4A, a1133, 1965.
- KOSTARELOS, Kostas; NOVOSELOV, Kostya S. Graphene devices for life. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 10, p. 744–745, 2014.

- KUDIN, Konstantin N et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. **Nano letters**, ACS Publications, v. 8, n. 1, p. 36–41, 2008.
- LAZZERI, Michele; MAURI, Francesco. First-Principles Calculation of Vibrational Raman Spectra in Large Systems: Signature of Small Rings in Crystalline SiO₂. **Physical Review Letters**, APS, v. 90, n. 3, p. 036401, 2003.
- LEE, Dongwook; SEO, Jiwon. Magnetic frustration of graphite oxide. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–6, 2017.
- LOH, Kian Ping et al. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. **Nature chemistry**, Nature Publishing Group, v. 2, n. 12, p. 1015–1024, 2010.
- LÓPEZ-DIAZ, David; DELGADO-NOTARIO, Juan A et al. Towards understanding the Raman spectrum of graphene oxide: the effect of the chemical composition. **Coatings**, MDPI, v. 10, n. 6, p. 524, 2020.
- LÓPEZ-DIAZ, David; LOPEZ HOLGADO, Marta et al. Evolution of the Raman spectrum with the chemical composition of graphene oxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 121, n. 37, p. 20489–20497, 2017.
- MAO, Shun; PU, Haihui; CHEN, Junhong. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress. **Rsc Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 7, p. 2643–2662, 2012.
- MARCANO, Daniela C et al. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS nano**, ACS Publications, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.
- NEUMANN, Christoph et al. Raman spectroscopy as probe of nanometre-scale strain variations in graphene. **Nature communications**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 1–7, 2015.
- NOURBAKHSI, Amirhasan et al. Bandgap opening in oxygen plasma-treated graphene. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 21, n. 43, p. 435203, 2010.
- NOVOSELOV, Kostya S et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- NYE, John Frederick et al. **Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices**. [S. l.]: Oxford university press, 1985.

- PANDEY, D; REIFENBERGER, R; PINER, R. Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets. **Surface Science**, Elsevier, v. 602, n. 9, p. 1607–1613, 2008.
- PARR, R.G.; WEITAO, Y. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. [S. l.]: Oxford University Press, 1994. (International Series of Monographs on Chemistry). ISBN 9780195357738.
- PEI, Songfeng; CHENG, Hui-Ming. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, Elsevier, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.
- PICK, Robert M; COHEN, Morrel H; MARTIN, Richard M. Microscopic theory of force constants in the adiabatic approximation. **Physical Review B**, APS, v. 1, n. 2, p. 910, 1970.
- PIMENTA, MA et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical chemistry chemical physics**, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 11, p. 1276–1290, 2007.
- PIZA, Antonio Fernando Ribeiro De Toledo. **Mecânica Quântica Vol. 51**. [S. l.]: EdUSP, 2003.
- QUINTEN, M. **Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond**. [S. l.]: Wiley, 2010. ISBN 9783527633159.
- RAO, CNR et al. Unusual magnetic properties of graphene and related materials. **Chemical Science**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 1, p. 45–52, 2012.
- SADEZKY, Alexa et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. **Carbon**, Elsevier, v. 43, n. 8, p. 1731–1742, 2005.
- SARKAR, SK et al. Magnetic properties of graphite oxide and reduced graphene oxide. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, Elsevier, v. 64, p. 78–82, 2014.
- SHER, A et al. Quasichemical approximation in binary alloys. **Physical Review B**, APS, v. 36, n. 8, p. 4279, 1987.
- SILVA, Diego L et al. Raman spectroscopy analysis of number of layers in mass-produced graphene flakes. **Carbon**, Elsevier, v. 161, p. 181–189, 2020.
- SOFO, Jorge O; CHAUDHARI, Ajay S; BARBER, Greg D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. **Physical Review B**, APS, v. 75, n. 15, p. 153401, 2007.

- TAN, Ping-Heng. **Raman Spectroscopy of two-dimensional materials**. [S. l.]: Springer, 2018. v. 276.
- TANG, Tao et al. Identifying the magnetic properties of graphene oxide. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 104, n. 12, p. 123104, 2014.
- TUINSTRAL, F; KOENIG, Jack L. Raman spectrum of graphite. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 53, n. 3, p. 1126–1130, 1970.
- VENEZUELA, Pedro; LAZZERI, Michele; MAURI, Francesco. Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. **Physical Review B**, APS, v. 84, n. 3, p. 035433, 2011.
- VIANNA, José David M. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional**. [S. l.]: Livraria da Física, 2004.
- VOLLEBREGT, S et al. Influence of the growth temperature on the first and second-order Raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers. **Carbon**, Elsevier, v. 50, n. 10, p. 3542–3554, 2012.
- WANG, Jian et al. Mechanism of large tunable thermal transport in graphene with oxygen functional groups. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing LLC, v. 124, n. 17, p. 175108, 2018.
- WANG, Lu et al. Stability of graphene oxide phases from first-principles calculations. **Physical Review B**, APS, v. 82, n. 16, p. 161406, 2010.
- WU, Jiang-Bin et al. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 47, n. 5, p. 1822–1873, 2018.
- YANG, Xi; YU, Xiang; LIU, Xin. Obtaining a sustainable competitive advantage from patent information: A patent analysis of the graphene industry. **Sustainability**, MDPI, v. 10, n. 12, p. 4800, 2018.
- ZHAO, Jijun; LIU, Lizhao; LI, Fen. **Graphene oxide: physics and applications**. [S. l.]: Springer, 2015. v. 1.
- ZHU, Yanwu et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced materials**, Wiley Online Library, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010.