



---

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

2008

**Caracterização dos Modos Vibracionais da  $\alpha$ -Glicina por  
Métodos Ab-Initio**

*Douglas Gonçalves de Lima*

Orientador:

*Prof. Dr. Jorge Luiz Brito de Faria*

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

*Douglas Gonçalves de Lima*

## **Caracterização dos Modos Vibracionais da $\alpha$ -Glicina por Métodos Ab-Initio**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Mato Grosso como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

*Prof. Dr. Jorge Luiz Brito de Faria*

Cuiabá-MT

— Dezembro de 2008 —

*Bendize, ó minha alma, ao Senhor e tudo o que há em mim bendiga o Seu santo nome.*

*Salmo 103-1*

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade.”

*Albert Einstein*

## Agradecimentos

Agradeço primeira e infinitamente a Deus por mais esta grande vitória, pois sei que estive presente em todos os momentos da minha vida. Agradeço ao professor Jorge Luiz Brito de Faria que, desde o início, tem acreditado em mim me orientando de maneira fantástica. Agradeço a minha mãe Zita Gonçalves de Oliveira que sempre me apoiou para continuar os estudos mesmo com muitas dificuldades e sendo ela a incentivadora da minha vida e sucesso estudantil fez tudo o que pôde para minha felicidade, à essa pessoa incrível serei eternamente grato. Aos meus irmãos, familiares e amigos Alesandro Ferreira dos Santos, Sidnei Rogério Ferreira, Waleska Gonçalves de Lima e Thiago Nunes Jorge que sempre estiveram por perto, a todos eles também agradeço.

## Resumo

Neste trabalho nosso principal objetivo é estudar os modos de vibração da  $\alpha$ -glicina por métodos de primeiros princípios. A glicina é um aminoácido não essencial e que representa cerca de 5% dos aminoácidos das proteínas do organismo humano. Os cálculos de Primeiros Princípios (ab-iníitio), fornecem a partir da solução da equação de Schroedinger valores das constantes fundamentais, bem como a determinação da estrutura eletrônica. Utilizou-se neste trabalho as técnicas de espalhamento Raman no estudo do cristal de glicina. O espectro Raman pode fornecer 57 modos vibracionais, onde alguns deles podem ser filtrados através das regras de seleção de fônons por meio da geometria de espalhamento, sendo que 14 desses modos foram identificados.

**Palavras-chave:** modos de vibração, cálculos de primeiros princípios, espalhamento raman.

**Áreas do conhecimento:** Matéria Condensada.

## Abstract

In this work our main objective is to study the modes of vibration of  $\alpha$ -glycine by first principles methods. The glycine is a aminoácido not essential and that represents about 5% of the amino acids of the protein of the human body. First Principles Calculations of (ab-initio), provide to the solution of the Schroedinger equation values of fundamental constants, and determination of the electronic structure. It was used in this work the techniques of Raman scattering to study the crystal of glycine. The Raman spectrum can provide 57 vibrational modes, where some of them may be filtered through the rules of selection of fônons by the geometry of scattering, with 14 of these modes were identified.

**Keywords:** modes of vibration, from first principles calculations, Raman scattering



# *Conteúdo*

<b>Lista de Figuras</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>ix</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Fundamentos teóricos</b>	<b>3</b>
1.1 Estrutura atômica e molecular . . . . .	3
1.2 Moléculas Diatômicas Heteronucleares. . . . .	4
1.3 O Princípio Variacional . . . . .	5
1.4 Cálculos Autoconsistentes . . . . .	7
1.4.1 O método Autoconsistente de Hartree . . . . .	7
1.5 Método de Hartree-Fock . . . . .	11
1.6 A Teoria do Funcional de Densidade . . . . .	15
1.6.1 Teoremas de Hohenberg - Kohn . . . . .	16
1.7 Cálculos de autoconsistência-As equações de Kohn-Sham . . . . .	19
1.8 A espectroscopia Raman . . . . .	22
1.8.1 Introdução . . . . .	22
1.8.2 Aspectos fundamentais do efeito Raman . . . . .	23
1.8.3 Polarizabilidade Molecular . . . . .	24
<b>2 Conceitos Gerais</b>	<b>29</b>
2.1 Aminoácidos . . . . .	29
2.2 Propriedades químicas e físicas dos aminoácidos . . . . .	30
2.2.1 Glicina . . . . .	32

---

2.2.2	Ligações hidrogênio, conformação molecular e estrutura cristalina em cristais de aminoácidos. . . . .	33
<b>3</b>	<b>Fundamentos experimentais</b>	<b>37</b>
3.1	Preparação das amostras . . . . .	37
3.1.1	O crescimento do cristal . . . . .	37
3.2	Aspectos Gerais . . . . .	38
3.2.1	Medidas Raman à temperatura ambiente . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>41</b>
4.1	Introdução . . . . .	41
4.2	Modos normais da $\alpha$ -glicina . . . . .	41
4.2.1	Modos óticos . . . . .	42
4.3	A natureza dos espectros . . . . .	45
4.4	Cálculos <i>Ab-initio</i> . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>52</b>
	<b>Apêndice</b>	<b>52</b>
	<b>Apêndice A – Integral de Superposição</b>	<b>53</b>
	<b>Apêndice B – Propriedades Físicas dos Cristais</b>	<b>54</b>
	<b>Referências</b>	<b>59</b>

## *Lista de Figuras*

1	Espalhamentos Rayleigh e Raman obtidos como uma fonte de excitação de frequência $\nu_0$ . Uma dada vibração molecular da amostra tem frequência $\nu_k$ .	23
2	Grupo funcional dos $\alpha$ -aminoácidos. . . . .	29
3	Reação de equilíbrio entre as formas iônicas e o íon dipolar (“zwitterion”).	30
4	Formas enantioméricas da alanina. . . . .	32
5	Fórmula geométrica da glicina. . . . .	32
6	Cristal de Glicina crescida por método de evaporação lenta. . . . .	37
7	Espectrometro Raman tipo U-1000 duplo-monocromador. . . . .	40
8	Projeção da estrutura cristalina da $\alpha$ -glicina ao longo do eixo a(X). As linhas pontilhadas destacam as ligações hidrogênio inter e intra rede. O cristal tem simetria monoclinica, com ângulo $\beta=111.784(2)^\circ$ e parâmetros de rede a 5.0993(3), b 11.9416(6), c 5.4608(3)Å. . . . .	42
9	Molécula de Glicina. . . . .	43
10	Espectros Raman da $\alpha$ -glicina obtidos a temperatura ambiente nas geometrias (a) X(zx)Y, (b) X(yz)Y, (c) X(zz)Y e (d) X(yx)Y. . . . .	49
11	Representação gráfica dos tipos de vibrações e seus nomes usuais. . . . .	50
12	Comparação entre os espectros calculado e medido. Em (a) sem ajuste, e em (b) o espectro calculado teve suas frequências reduzidas em 12%. Os centros de banda calculados estão destacados por linhas tracejadas. . . . .	51
13	Os sete sistemas cristalinos: (a) cúbico; (b) tetragonal; (c) ortorrômbico; (d) monoclinico; (e) triclinico; (f) trigonal; (g) hexagonal. . . . .	55
14	Aspecto ilustrativo da condição de contorno para uma cadeia linear proposta por Born. . . . .	57
15	Cadeia diatomica linear idealizada através de sistemas massa-mola. A distância $a$ é o comprimento da célula unitária. As outras referências indicam o comprimento das molas. . . . .	57

## *Lista de Tabelas*

1	Propriedades dos 22 aminoácidos protéicos, nome, abreviação e estrutura. . .	31
2	Tabela de caracteres para o grupo espacial $C_{2h}$ . . . . .	43
3	Vibrações da molécula de glicina obtidas por cálculos <i>Ab-initio</i> em comparação com frequências Raman do cristal de $\alpha$ -glicina. . . . .	48

# *Introdução*

Existem três polímeros que são essenciais aos processos vitais das células: os polissacarídeos, os ácidos nucleicos e as proteínas. Os ácidos nucleicos funcionam como “moldes” a partir dos quais são compostas as proteínas. Por sua vez as proteínas são polímeros de aminoácidos, cujas principais funções são enzimática, hormonal, imunológica e estrutural.[1]. Os aminoácidos como seu nome indica comportam uma função ácida e uma função amina primária. No mundo vivo, os aminoácidos distinguem-se em duas categorias. A primeira compreende vinte  $\alpha$ -aminoácidos constitutivos de todas as proteínas; as funções amino e carboxila encontram-se, portanto, ligadas ao mesmo átomo designado por  $\alpha$ . A segunda abrange todos os outros aminoácidos, os que se encontram no estado livre e que desempenham muitas funções metabólicas importantes [4].

Todos os aminoácidos com exceção da glicina que tem dois H ligados no carbono  $\alpha$ , tem um carbono  $\alpha$  assimétrico (as quatro valências encontram-se ligadas a átomos ou a grupos diferentes). A maior parte difere apenas na estrutura do resíduo orgânico ligado ao carbono principal da estrutura. Esta ligação pode diferenciar, por exemplo, o caráter da atividade óptica, ou seja, a capacidade de “girar” a luz polarizada no sentido horário ou anti-horário [1]. Na natureza existem aminoácidos que giram a luz para a esquerda, os levógeros, e aminoácidos que giram a luz para a direita os destrógeros. Os primeiros são em número bem superior e são os únicos encontrados nas proteínas.

Sabe-se que a espectroscopia eletromagnética é a mais importante fonte de informação experimental para a física atômica e molecular. Informações relacionadas à matéria podem ser adquiridas a partir dos estudos das radiações do espectro de emissão e/ou absorção sobre as mesmas. A quantidade de informação que pode ser extraída de um espectro depende essencialmente do tipo de interação da radiação com a matéria, da fonte de radiação usada para “iluminar” as amostras e, finalmente, da sensibilidade de detecção que pode ser atingida [3]. Quando a luz se espalha inelásticamente através da matéria temos o chamado efeito Raman. A microscopia Raman, como técnica de análise local (resolução espacial da ordem de micrômetros) constitui-se em excelente ferramenta para estudos de transições de fase em materiais policristalinos [1].

A microscopia Raman emprega usualmente a geometria “back scattering”, que corresponde exatamente a geometria indicada quando as amostras se caracterizam por serem de materiais muito opacos [11]. Com a possibilidade de se obter espectros em toda a região

do visível com o uso de leseres, muitos tipos de fenômenos podem ser investigados, como a espectroscopia Raman ressonante e mais recentemente o espalhamento Raman intensificado pela superfície conhecido como efeito SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) cuja técnica tem os professores Oswaldo Sala e Márcia Temperini do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ/ USP) seus principais pesquisadores na América Latina [6].

Nesta dissertação os temas abordados encontram-se distribuídos da seguinte forma:

No capítulo seguinte estão apresentados os conhecimentos fundamentamentos teóricos que possam auxiliar na compreensão das estruturas atômicas e molecular, bem como Cálculos de Primeiros Princípios (*ab initio*), os quais fornecem a partir da solução da equação de Schoröedinger (sob certas aproximações) valores das constantes fundamentais e o número atômico, vários resultados sobre o estado molecular, como determinação da estrutura eletrônica, superfície de energia potencial e cálculos de frequência vibracional entre outros.

No capítulo 2 são apresentados alguns conceitos gerais que permitem uma melhor compreensão do objeto de estudo e das técnicas utilizadas no presente trabalho. Nesta abordagem também são apresentadas alguns aspectos da teoria de espalhamento Raman sob a visão clássica, na qual se baseia o estudo empregado na análise do material.

Já no capítulo 3 são apresentados os procedimentos experimentais empregados na caracterização do material, aparatos de medição e análise, além do método de preparação das amostras.

No capítulo 4 são mostrados os resultados e algumas discussões a respeito do estudo dos modos vibracionais da  $\alpha$ -glicina. Também são mostrados os assinalamentos das bandas, calculados por métodos de primeiros princípios (*ab initio*), em comparação à medidas experimentais de espectroscopia Raman.

Finalmente o capítulo 5 encerra este trabalho com algumas conclusões e perspectivas futuras.

# *1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS*

## **1.1 Estrutura atômica e molecular**

Há duas teorias quânticas principais para a estrutura eletrônica molecular: Teoria da ligação de Valência (par de elétrons compartilhados) e teoria do orbital molecular, generalizando o conceito de orbital atômico para o de orbital molecular.

Na teoria do orbital molecular (teoria OM), admite-se que os elétrons não pertencem a determinadas ligações, mas que devem ser tratados como pertencentes a totalidade da molécula. Essa teoria foi mais bem desenvolvida do que a teoria da ligação de valência (VB) e proporciona os conceitos amplamente usados nas discussões modernas sobre as ligações.

Todas as teorias da estrutura molecular principiam com uma simplificação inicial. A equação de Schrödinger pode ser resolvida de forma exata para o átomo de hidrogênio, mas não se tem uma solução exata para nenhuma molécula, pois a molécula mais simples tem três partículas (dois núcleos e um elétron). Por isso adota-se a aproximação de Born-Oppenheimer, na qual se admite que os núcleos, muito mais pesados do que um elétron, têm movimentos relativamente lentos e podem ser tratados como estacionários, enquanto os elétrons se movem uns em relação aos outros. Logo, imagina-se que os núcleos estejam fixos e a equação de Schrödinger é resolvida para se ter as funções de onda somente dos elétrons (fixando uma determinada separação entre estes e o núcleo). Assim, a equação de Schrödinger não admite solução exata para sistemas polieletrônicos. Isso se deve ao fato de haver termos complicados de energia potencial, termos de interação dos elétrons, etc. Porém existem técnicas computacionais que propiciam soluções numéricas detalhadas e confiáveis para as funções de onda e para as energias. As técnicas aproximativas foram imaginadas inicialmente por D.R Hartree e depois modificadas por V. Fock [2].

Segundo Hartree (1928), cada elétron se move sob ação de um campo central eficaz resultante da atração do núcleo e da repulsão média dos outros elétrons que assim atuam como se produzissem uma distribuição difusa de carga eletrônica. Hartree desenvolveu um método iterativo para calcular funções de onda atômicas (método do campo autoconsistente de Hartree).

Devido ao fato de cada elétron se mover sob a ação desse campo central consideramos

indispensável abordar o problema dos potenciais de campo central sob uma óptica que realça a simplicidade das suas funções de onda e que permite entender a sua aplicação a sistemas polieletrônicos. Qualquer função de onda <sup>1</sup>de um elétron sujeito a um campo potencial central é vulgarmente chamada de orbital atômico. Este potencial<sup>2</sup> pode corresponder a um potencial real (átomo hidrogenóide, por exemplo) ou a um potencial hipotético (aplicados à átomos polieletrônicos, como veremos)

A função de onda de um átomo polieletrônico é função muito complicada das coordenadas de todos os elétrons, e podemos exprimi-las por

$$\Psi_{(r_1, r_2, \dots, r_n)} = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\varphi_3(r_3)\dots\varphi_m(r_n) \quad (1.1)$$

onde,  $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \varepsilon_m$ , em que  $\varepsilon_i$  é a energia dos elétrons nos orbitais ocupados.

## 1.2 Moléculas Diatômicas Heteronucleares.

Quando uma molécula é constituída por apenas dois átomos de dois elementos diferentes, temos uma molécula diatômica heteronuclear, como por exemplo CO ou HCl. Existe um desequilíbrio da distribuição eletrônica na ligação covalente, do ponto de vista da energia. É justamente esse desequilíbrio que provoca uma **ligação polar**, isto é uma ligação covalente com o par de elétrons compartilhados desigualmente pelos dois átomos [2]. Uma ligação polar é constituída por dois elétrons num orbital cuja função de onda possui forma geral.

$$\Psi = c_A A + c_B B \quad (1.2)$$

com coeficientes diferentes. A proporção do orbital atômico A na ligação é  $|c_A|^2$  e do B é  $|c_B|^2$ . Uma ligação apolar tem  $|c_A|^2 = |c_B|^2$  e uma ligação iônica pura tem um dos coeficientes nulo (por exemplo, a espécie  $A^+B^-$  teria  $c_A = 0$  e  $c_B = 1$ )[2]. O orbital atômico com energia mais baixa proporciona a maior contribuição ao orbital molecular ligante, enquanto que o orbital atômico com energia mais alta proporciona menor contribuição para o orbital anti-ligante.

<sup>1</sup>função de onda é a superposição dos orbitais atômicos, ou em outras palavras, é o produto de funções de onda monoelétrônicas.

<sup>2</sup>O potencial é caracterizado quando tem-se uma partícula movendo-se sob a ação de uma força central, isto é, que depende apenas da distância entre a partícula e o centro de forças ou origem,  $V = V(r)$ .



## 1.3 O Princípio Variacional

Uma maneira de verificar a polaridade de uma ligação e de se encontrar os coeficientes de uma combinação linear usada para construir os orbitais moleculares é através do **princípio variacional**

Este princípio é fundamental não só porque permite obter soluções aproximadas para a equação de Schrödinger mas também porque fornece um critério de valor mínimo de energia, para avaliar os méritos relativos de diferentes aproximações. Ou melhor, se uma função de onda arbitrária for usada para calcular a energia, o valor calculado nunca é menor que o da energia verdadeira.

Assim, considerando um sistema com hamiltoniano  $\hat{H}$  e qualquer função de onda que satisfaça as condições de contorno do problema em questão, verifica-se que:

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \geq E_0 \quad (1.3)$$

onde  $E_0$  é o valor mais baixo da energia que obedece a equação de Schrödinger  $\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0$ .

A função de onda hipotética da equação (1.3) é real mas não está normalizada, pois os coeficientes podem assumir valores arbitrários. Podemos escrever  $\psi^* = \psi$ , mas não  $\int \psi^2 d\tau = 1$ . A energia da função de onda hipotética é o valor esperado do operador hamiltoniano,  $H$ . Devemos determinar os valores dos coeficientes da função que tornem mínimo o valor de  $E$ . Isto se resolve pela resolução das equações

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0 \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0.$$

O primeiro passo é exprimir as duas integrais em termos dos coeficientes. O denominador é

$$\begin{aligned} \int \psi^2 d\tau &= \int (c_A A + c_B B)^2 d\tau \\ &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_B^2 \int B^2 d\tau + 2c_A c_B \int AB d\tau \\ &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S \end{aligned}$$

pois os orbitais atômicos estão normalizados e a terceira integral é a integral de superposição  $S$  (Apêndice A). O numerador é

$$\begin{aligned} \int \psi H \psi d\tau &= \int (c_A A + c_B B) H (c_A A + c_B B) d\tau \\ &= c_A^2 \int A H A d\tau + c_B^2 \int B H B d\tau + c_A c_B \int A H B d\tau + c_A c_B \int B H A d\tau \end{aligned}$$

Há algumas integrais complicadas nesta expressão, mas elas podem ser combinadas em parâmetros convenientes

$$\begin{aligned} \alpha_A &= \int A H A d\tau \\ \alpha_B &= \int B H B d\tau \\ \beta &= \int A H B d\tau = \int B H A d\tau \end{aligned} \quad (1.4)$$

Então

$$\int \psi H \psi d\tau = c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta$$

A expressão completa de E é

$$E = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \quad (1.5)$$

O mínimo valor de E encontra-se pela derivação da expressão em relação aos dois coeficientes e fazendo as derivadas iguais a zero. Do trabalho algébrico chega-se ao resultado final que são as equações

$$\begin{aligned} (\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B &= 0 \\ (\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B &= 0 \end{aligned} \quad (1.6)$$

Estas equações são chamadas de equações seculares e os coeficientes são dados através de suas resoluções.

O parâmetro  $\alpha$  é uma **integral coulombiana**. É interpretado como a energia do elétron ao ocupar A (símbolo  $\alpha_A$ ) ou B (símbolo  $\alpha_B$ ) e é negativo. Em uma molécula diatômica homonuclear  $\alpha_A = \alpha_B$ . O parâmetro  $\beta$  é nulo quando os orbitais não se superpõem. Para resolver as equações seculares nos coeficientes precisamos da energia E

do orbital. Como qualquer sistema homogêneo de equações lineares, as equações seculares têm solução não-nula se o **determinante secular**, o determinante dos coeficientes, for nulo, isto é se

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1.7)$$

Este determinante é uma equação de segundo grau em E. Para encontrar as energias E dos orbitais ligante e antiligante de uma molécula diatômica homonuclear fazemos  $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$  na equação (1.7) e obtemos

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0 \quad (1.8)$$

As duas raízes dão as energias dos orbitais moleculares ligante e antiligante formados pelos orbitais atômicos. De acordo como princípio variacional, as raízes são as melhores energias associadas a uma base.

## 1.4 Cálculos Autoconsistentes

A equação de Schroedinger não admite uma solução exata para sistemas polieletrônicos. Isto se deve ao fato de não ser possível decompô-la exatamente em equações monoelétrônicas, devido a presença de operadores de repulsão intereletrônica [3].

Para esse problema existem os cálculos autoconsistentes, como o de Hartree-Fock, por exemplo, que em estrutura eletrônica busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo, numa molécula ou em um sólido considerando apenas um determinante de Slater.

Os cálculos autoconsistentes são cálculos que formam a base da pesquisa química moderna. Eles podem fornecer, além das formas e as energias dos orbitais moleculares, a estrutura e a reatividade das moléculas [2].

### 1.4.1 O método Autoconsistente de Hartree

Hartree (1928) admitiu que cada elétron se move sob a ação de um campo central eficaz resultante da atração núcleo e da repulsão média dos outros elétrons que assim

atuam como uma distribuição difusa de carga eletrônica. Esse método mantém-se na atribuição de funções monoelétrônicas dos elétrons e no tipo de função de onda total, construída como um produto de orbitais, ignorando-se a variável eletrônica do spin e as conseqüentes implicações que esta tem na expressão da função de onda (antissimetria da função de onda por permuta das coordenadas eletrônicas, incluindo o spin).

Assim, a função de onda total do sistema, descrito pelo Hamiltoniano  $\hat{H}_0$ , no estado de menor energia, é

$$\Psi_{(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)} = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_3)\dots\varphi_m(\vec{r}_n), \quad (1.9)$$

onde,  $\varphi_1 \leq \varphi_2 \leq \dots \leq \varphi_m$ .

Supõe-se que o estado de menor energia do átomo é descrito por uma única função produto, isto é, que o nível energético que lhe corresponde não é degenerado. É importante notar que em (1.9) há dois elétrons por orbital atômico espacial; por exemplo, os elétrons 1 e 2 estão atribuídos no estado de menor energia,  $\varphi_1$  que, tal como os outros, resulta da resolução da equação de Schroedinger monoelétrica:

$$\hat{h}\varphi_k = \varepsilon_k\varphi_k \quad (1.10)$$

Logo, a energia do sistema é a soma das energias dos elétrons nos orbitais ocupados, ou seja,

$$E = n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots \quad (1.11)$$

Onde  $n_i$  são números de ocupação de cada orbital atômico espacial  $i$ , e que de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, não podem exceder 2. O preenchimento dos orbitais segue a ordem crescente das suas energias, ou seja,  $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots$  etc. A probabilidade de encontrar o elétron 1 no volume  $dv_1$  e, simultaneamente, o elétron 2 em  $dv_2$ , o elétron 3 em  $dv_3$ , em diante, é

$$|\Psi_{(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)}|^2 dv_1 dv_2 \dots dv_n = |\varphi_1(\vec{r}_1)|^2 \dots |\varphi_m(\vec{r}_n)|^2 dv_1 \dots dv_n \quad (1.12)$$

Sob o ponto de vista prático, interessa mais conhecer a probabilidade de encontrar qualquer dos elétrons num elemento genérico de volume  $dv$ . O resultado é dado por uma

função  $P_{(\vec{r})}$  que exprime a densidade de probabilidade monoelétrica em cada ponto do espaço, em que  $dv = P_{(\vec{r})}dv$

Vejamos como se calcula esta função  $P_{(\vec{r})}$  para uma função de onda do tipo (1.9) para 3 elétrons (configuração eletrônica  $\varphi_1^2\varphi_2^1$ ). Integrando o quadrado do módulo da função total sobre as coordenadas das partículas **2** e **3** obtemos a probabilidade de encontrar o elétron **1** em  $dv$  independentemente das posições dos elétrons **2** e **3**:

$$\begin{aligned} \int |\Psi_{(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}|^2 dv_2 dv_3 &= \int |\varphi_1(\vec{r}_1)|^2 |\varphi_1(\vec{r}_2)|^2 |\varphi_2(\vec{r}_3)|^2 dv_2 dv_3 \\ &= |\varphi_1(\vec{r}_1)|^2 \int |\varphi_1(\vec{r}_2)|^2 dv_2 \int |\varphi_2(\vec{r}_3)|^2 dv_3 = |\varphi_1(\vec{r}_1)|^2 \end{aligned}$$

Repetindo esse cálculo para obter a probabilidade de encontrar o elétron 2 em  $dv$ , independentemente das posições 1 e 3, daria  $|\varphi_1(\vec{r}_2)|^2$  e a probabilidade de encontrar 3 em  $dv$  para quaisquer posições de 1 e 2, daria  $|\varphi_2(\vec{r}_3)|^2$ . Portanto, a probabilidade de encontrar qualquer dos 3 elétrons em  $dv$  é  $|\varphi_1(\vec{r})|^2 + |\varphi_1(\vec{r})|^2 + |\varphi_2(\vec{r})|^2$  (eliminamos os índices em  $r$  porque esta soma se refere a qualquer dos elétrons indistintamente do modo de os numerar). Assim,  $P(\vec{r}) = 2|\varphi_1(\vec{r})|^2 + |\varphi_2(\vec{r})|^2$  para a configuração eletrônica  $\varphi_1^2\varphi_2^1$ . No caso genérico da configuração eletrônica  $\varphi_1^{n_1}\varphi_2^{n_2}\dots$  é, pela mesma idéia,  $P(\vec{r}) = n_1|\varphi_1(\vec{r})|^2 + n_2|\varphi_2(\vec{r})|^2 + \dots$ . No caso de uma função de onda do tipo produto simples (1.9) a função densidade probabilística monoelétrica é dada pela soma das contribuições individuais de diferentes orbitais.

Uma das limitações da função de onda do tipo produto simples como em (1.9), considerado no método autoconsistente de Hartree, reside no fato de não levar em conta o spin de cada elétron e de não poder, em razão disso, satisfazer o princípio da antissimetria. Este só é introduzido a posteriori sob a forma do princípio de exclusão de Pauli. No sentido de corrigir esta deficiência, o método de campo autoconsistente de Hartree-Fock considera uma função de onda do tipo determinante de Slater de orbitais-spin.

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2N!}} \begin{vmatrix} |k_1\rangle^{(1)} & |k_2\rangle^{(1)} \dots |k_n\rangle^{(1)} \\ |k_1\rangle^{(2)} & |k_2\rangle^{(2)} \dots |k_n\rangle^{(2)} \\ \vdots & \vdots \\ |k_1\rangle^{(n)} & |k_2\rangle^{(n)} \dots |k_n\rangle^{(n)} \end{vmatrix} \quad (1.13)$$

Consideremos que uma partícula seja definida pelo estado  $|k_i\rangle$ . Para o caso de elétrons

somente a parte antissimétrica é interessante, haja visto que as permutações simétricas violam o princípio de Exclusão de Pauli, onde  $\Psi_0$  é a função de onda para  $2N$  elétrons (1 par para cada orbital). Seja  $\varphi_{i(\vec{r})}^\mu = \varphi_{i(x^\mu, y^\mu, z^\mu)}$  o orbital molecular (OM) onde  $x^\mu, y^\mu$  e  $z^\mu$  representam as coordenadas do elétron  $\mu$  indica o estado eletrônico. A consideração eletrônica do spin resulta no spin-orbital molecular (S.O.M), definida por

$$\Psi_{i(q)}^\mu = \varphi_{i(x^\mu, y^\mu, z^\mu)} \xi_{(S^\mu)} = \varphi_{i(\mu)} \xi_{(\mu)} = \varphi_i^\mu \xi^\mu$$

onde

$$\xi_{(S^\mu)} = \begin{Bmatrix} \alpha_{(\mu)} \uparrow \\ \beta_{(\mu)} \downarrow \end{Bmatrix}$$

Sendo os orbitais ortonormalizados, temos:

$$\langle \varphi_j | \varphi_k \rangle = \delta_{jk} \begin{Bmatrix} 0 & \text{se } j = k \\ 1 & \text{se } j \neq k \end{Bmatrix}$$

Isto implica que :

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1$$

Vamos escrever o determinante de Slater na seguinte forma:

$$\Psi_0 = \left[ \frac{1}{(2N)!} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_P \hat{P} \delta_P [\prod_{i=1}^N (\vec{r}_{2i-1}) \alpha(2i-1) \varphi_{i(\vec{r}_{2i})} \beta(2i)] \quad (1.14)$$

Onde os termos apresentados estão definidos abaixo:

$\Pi \Rightarrow$  produtória

$\hat{P} \Rightarrow$  Operador permutação

$\delta_P \Rightarrow$  termo de paridade

$\alpha \doteq |\uparrow\rangle |\uparrow\rangle$

$\beta \doteq |\uparrow\rangle |\downarrow\rangle$

$\varphi_i \doteq |k_i\rangle$

## 1.5 Método de Hartree-Fock

Resolvendo a equação

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

com  $\hat{H}$  dado por

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_{(\mu)} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.15)$$

onde  $\hat{h}$  é o operador hamiltoniano de uma partícula para o  $\mu$ -ésimo elétron movendo-se no campo dos núcleos;  $\hat{h}_{\mu}$  é um operador hermitiano e linear expresso por

$$\hat{h}_{\mu} = -\frac{\nabla_{\mu}^2}{2} - \sum_A \frac{1}{r_{\mu A}} \quad (1.16)$$

com  $\frac{1}{2}\nabla_{\mu}^2$  sendo a energia cinética do elétron  $\mu$ , e  $\sum_A \frac{1}{r_{\mu A}}$  a energia coulombiana de interação elétron-núcleo. É usual notar  $\frac{1}{r_{\mu\nu}}$  como  $\hat{g}_{\mu\nu}$  que é um operador de duas partículas.

O valor esperado para a energia será:

$$E = \langle \Psi_0 | \sum_j G_{(j)} + \sum_{j>k} \Omega_{(j,k)} | \Psi_0 \rangle \quad (1.17)$$

Quando trabalhamos com  $2N$  termos, temos:

$$E = 2 \sum_j \langle \Psi_0 | G_{(j)} | \Psi_0 \rangle + 2 \sum_{ij} J_{ij} - 2 \sum_{ij} K_{ij} \quad (1.18)$$

Mas, corrigindo o fator de troca, temos:

$$E = \sum_{i=j} [2G + \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij})] \quad (1.19)$$

Considerando a classe de funções constituídas pelos monodeterminantes. O funcional estudado é dado por:

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \equiv E[\Phi] \quad (1.20)$$

Onde o operador hamiltoniano é definido por (1.15). Fazemos a consideração de que todos os níveis ocupados estão completamente preenchidos (configuração Close-Shell-camada fechada).

Utilizando o princípio variacional, fazemos uma mudança infinitesimal no orbital a fim de obter a variação da energia (com o objetivo de minimizá-la).

$$\delta E = \frac{\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle + \langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle^*}{\langle \Psi | \Psi \rangle + \langle \delta\Psi | \Psi \rangle + \langle \delta\Psi | \Psi \rangle^*}$$

daí, usando as considerações de ortonormalidade, temos:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \langle \delta\Psi | \Psi \rangle = \langle \delta\Psi | \Psi \rangle^* = 0$$

e

$$\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle = \langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \langle \delta\Psi | \Psi \rangle$$

também

$$\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle^* = \langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle^* - E \langle \delta\Psi | \Psi \rangle^*$$

Portanto,

$$\delta E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle^*$$

O funcional de energia é dado por (1.20) que representa nessa classe de funções a configuração de camada fechada

$$E[\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_{N/2}] = 2 \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij})$$

usando

$$\hat{H} = 2 \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i,j} (2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij})$$

Quando cada orbital molecular  $\varphi_i$  é modificado por uma quantidade infinitesimal  $\delta\varphi_i$ , a variação na energia será:

$$\delta E = 2 \sum_i \delta h_i + \sum_{ij} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij})$$



ou

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i \langle \delta \varphi_i | h_i | \varphi_i \rangle + \sum_{ij} \langle \delta \varphi_i | 2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij} | \varphi_i \rangle + \\ & 2 \sum_i \langle \delta \varphi_i | \hat{h}_i | \varphi_i \rangle^* + \sum_{ij} \langle \delta \varphi_i | 2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij} | \varphi_i \rangle^* \end{aligned}$$

que pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i^*) h_i \varphi_i d\vartheta + \sum_{ij} \left\{ \int (\delta \varphi_i^*) (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \varphi_i d\vartheta + \right. \\ & \left. \int (\delta \varphi_j^*) (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \varphi_j d\vartheta \right\} + 2 \sum_i \int \varphi_i^* h_i (\delta \varphi_i) d\vartheta + \\ & \sum_{ij} \left\{ \int \varphi_i^* (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) (\delta \varphi_i) d\vartheta + \int \varphi_j^* (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) (\delta \varphi_j) d\vartheta \right\}. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Cada uma das duas expressões dentro das chaves, depois de uma soma sobre i e j, fornece o mesmo resultado. Se fizermos o uso da hermiticidade dos operadores  $\hat{h} \equiv (\mu)$ ,  $\hat{J}_i$  e  $\hat{K}_i$ , podemos escrever:

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i^*) \left\{ \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \varphi_i d\vartheta + \\ & 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i) \left\{ \hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right\} \varphi_i^* d\vartheta. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Como os orbitais moleculares estão sujeitos à condição de ortogonalidade, teremos uma restrição sobre a variação dos  $\varphi_i$ , dada por

$$\int (\delta \varphi_i^*) \varphi_j d\vartheta + \int (\delta \varphi_j) \varphi_i^* d\vartheta = 0 \quad (1.23)$$

Agora, para que E seja um extremo, será necessário que  $\delta E$  para alguma escolha dos  $\delta \varphi_i$ , seja compatível com a equação (1.23).

Para determinar essa condição usamos o método dos multiplicadores de Lagrange: multiplica-se a equação (1.23) por um fator a ser determinado e a adiciona-se a  $\delta E$  obtendo-se  $\delta E'$ .

Efetivamente, multiplica-se a equação (1.23) pelos multiplicadores de Lagrange  $-2\epsilon_{ji}$ , e obtém-se a equação resultante:

$$-2 \sum_{ij} \epsilon_{ji} \int (\delta\varphi_i^*) \varphi_j d\vartheta - 2 \sum_{ij} \epsilon_{ji} \int (\delta\varphi_j) \varphi_i^* d\vartheta = 0 \quad (1.24)$$

que pode ser escrita no forma:

$$-2 \sum_{ij} \epsilon_{ji} \int (\delta\varphi_i^*) \varphi_j d\vartheta - 2 \sum_{ij} \epsilon_{ij} \int (\delta\varphi_i) \varphi_j^* d\vartheta = 0. \quad (1.25)$$

Adicionando-se (1.25) a  $\delta E$  dado por (1.22), obtemos:

$$\begin{aligned} \delta E' &= 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) [\{\hat{h} + \sum_i (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)\} \varphi_i - \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji}] d\vartheta \\ \delta E' &= 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) [\{\hat{h}^* + \sum_i (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*)\} \varphi_i^* - \sum_j \varphi_j^* \epsilon_{ij}] d\vartheta \end{aligned}$$

E assim as condições para  $\delta E' = 0$  são dadas por:

$$\{\hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)\} \varphi_i = \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji}, \quad (1.26)$$

$$\{\hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*)\} \varphi_i^* = \sum_j \varphi_j^* \epsilon_{ij} \quad (1.27)$$

Considerando o complexo conjugado de (1.27) e subtraindo de (1.26), temos:

$$\sum_j \varphi_j (\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij}^*) = 0; \quad (1.28)$$

e, desde que as  $\varphi_i$  são linearmente independentes, segue-se que  $\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}^*$ .

Logo, a matriz  $\bar{\epsilon} = [\epsilon_{ij}]$  é hermitiana. As expressões (1.26) e (1.27) sugerem definir o operador de interação eletrônica total  $\hat{G}$  e o operador de Fock  $\hat{F}$  é dado por

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{G} \quad (1.29)$$

e com

$$\hat{G} = \sum_i (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (1.30)$$

Usando (1.29), as equações de condição para os melhores O.M. são escritas como:

$$\hat{F}\varphi_i = \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji} \quad (1.31)$$

ou em notação matricial:

$$\hat{F}\bar{\varphi} = \bar{\varphi}\epsilon. \quad (1.32)$$

Em particular, é possível provar a existência de uma transformação unitária que produz novos orbitais  $\bar{\varphi}'$  nos quais a Eq. (1.31) torna-se diagonal (forma canônica):

$$\hat{F}\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (1.33)$$

## 1.6 A Teoria do Funcional de Densidade

Essa teoria que trata da densidade eletrônica foi primeiramente apresentada pelo austríaco Walter Kohn e pelo seu aluno francês Pierre Hohenberg, em 1964 por meio de um artigo o qual está alicerçado em dois teoremas conhecidos como teoremas de Hohenberg - Kohn.

Nesse artigo, Walter Kohn e seu aluno Pierre Hohenberg, reformulam a mecânica quântica, não utilizando funções de onda, mas sim, a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , uma grandeza representada por uma simples função tridimensional que contém toda informação relevante de um sistema. Portanto, para Hohenberg e Kohn, todas as grandezas físicas que podem ser medidas num sistema, são determinadas pelo funcional de densidade, isto é em função de  $\rho(\vec{r})$ .

Em 1925 quando Schrödinger propôs a equação que marcou o início da Mecânica Quântica, conhecida como a equação de Schrödinger e quando explicara o átomo de hélio

e a molécula de hidrogênio, ele e Paul Dirac, vencedor do prêmio Nobel, declaram que a química teria chegado ao seu fim. O problema é que a função de onda de um sistema de  $N$  elétrons depende de  $3N$  variáveis,  $3N$  coordenadas espaciais e  $N$  coordenadas de spin. De fato, a equação de Schrödinger para sistemas físicos mais complexos tem solução extremamente complicada.

Aumentando-se o número de elétrons em um sistema, o número de termos da função de onda da equação de Schrödinger também aumenta por ficar com cada vez mais variáveis, fazendo com que a dificuldade de resolvê-la aumente exponencialmente. Foi na perspectiva de entender sistemas como esses que Hohenberg e Kohn surgiram com a idéia da densidade eletrônica.

Logo, a teoria do funcional de densidade (DFT) diz que podemos conhecer as propriedades de um átomo, de uma molécula ou mesmo de um sólido, se conhecermos a sua densidade eletrônica, fazendo esta em função da grandeza observável.

### 1.6.1 Teoremas de Hohenberg - Kohn

1º Teorema : O potencial externo de um sistema de muitos elétrons  $V(\vec{r})$  corresponde unicamente a um funcional de densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  [7].

Prova: Consideremos dois potenciais externos  $V(\vec{r})$  e  $V'(\vec{r})$  associados respectivamente às funções de onda do estado fundamental  $\psi$  e  $\psi'$ , com hamiltoniano  $\hat{H}$ , onde  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$  para  $V(\vec{r})$  e  $\hat{H}'$  para  $V'(\vec{r})$ . Para esta prova, consideremos que os dois potenciais levem a uma mesma densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e que ainda pode-se estendê-la para estados degenerados.

Como  $H$  e  $H'$  diferem somente pelo potencial externo e que  $\rho(\vec{r}) = \rho'(\vec{r})$ , temos, de acordo com o princípio variacional, que:

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle \\ E' &= \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle \end{aligned}$$

Ainda podemos escrever:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \quad (1.34)$$

em que

$$\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H} + \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle = E' + \int \rho'_0(\vec{r}) [\hat{V}(\vec{r}) - \hat{V}'(\vec{r})] d^3(\vec{r}),$$

lembrando que:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle$$

e

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i)$$

temos:

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

ou

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_i v(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \int d^3 r_{i+1} \dots \int d^3 r_N \psi^* \psi \\ &= \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 r. \end{aligned} \quad (1.35)$$

Utilizando o resultado da equação anterior na expressão (1.34), teremos:

$$E + E' < E' + E$$

Conclui-se que não podem existir dois potenciais externos capazes de criar a mesma densidade eletrônica para o estado fundamental, ou seja, a densidade eletrônica do estado fundamental especifica de modo único o potencial externo. Portanto, ao assumirmos uma mesma densidade  $\rho(\vec{r})$  para  $v \neq v'$  decorrente do fato de que  $\psi \neq \psi'$  obtemos um resultado inconsistente. Portanto, devemos considerar  $\psi = \psi'$  para concluir a unicidade de  $\rho(\vec{r})$ . Ou seja, duas densidades de estado fundamental idênticas devem surgir de potenciais externos

idênticos, concluindo o primeiro teorema.

2º teorema: O estado fundamental do sistema pode ser encontrado minimizando a energia total em função da densidade [7]. O valor esperado da energia do estado fundamental é um funcional único da densidade do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$ , já que qualquer operador observável  $O$  é um funcional de  $\rho(\vec{r})$ . O funcional da energia do estado fundamental é minimizado se e somente se  $\rho(\vec{r})$  é a densidade exata para o estado fundamental.

Logo, o segundo teorema diz: A energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  é mínima para a densidade  $\rho(\vec{r})$  exata [8],

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle.$$

Podemos escrever esta equação da seguinte forma:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$$

ou

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (1.36)$$

Onde o termo  $F[\rho]$  é válido para todos os sistemas e necessitamos determiná-lo uma só vez, e aplicá-lo para todos os sistemas. Portanto,  $F[\rho]$ , é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano e o termo  $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$  depende do termo em questão.

Analogamente temos:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle \quad (1.37)$$

onde  $\psi_0$  é a função do estado fundamental. Como  $\rho_0$  determina  $\psi_0$  e  $\rho$  determina  $\psi$ , assumindo que tanto  $\rho_0$  como todos os  $\rho$  são determinados por algum potencial externo, isto é, que são v-representáveis, então podemos aplicar o teorema variacional, isto é:

$$E[\psi_0] < E[\psi] \quad (1.38)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$$

$$F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$$

ou

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (1.39)$$

## 1.7 Cálculos de autoconsistência-As equações de Kohn-Sham

Nesse método as equações são resolvidas auto-consistentemente. O objetivo é encontrar a energia do estado fundamental usando o formalismo de Kohn-Sham. Sabemos que o sistema em questão é interagente, porém esse formalismo desenvolvido por Walter Kohn e Lu Sham em 1965, o qual permite determinar  $\rho(\vec{r})$  para um sistema real, utiliza um sistema não-interagente. Após a obtenção da densidade  $\rho(\vec{r})$ , podemos usá-la no funcional da energia e obter todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental sem ter de determinar a função de onda molecular [9]. O método desenvolvido é capaz, a priori, de fornecer resultados exatos, mas como as equações do método de Kohn-Sham contêm um funcional desconhecido, os resultados, na prática são apenas aproximados.

Consideremos um sistema de N-elétrons em um potencial externo  $V_s$ , não interagente, em que o hamiltoniano desse sistema é dado por:

$$H_s = T_s + V_s$$

ou

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^{N_e} \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_s(\vec{r}_i) \right] \quad (1.40)$$

Esse sistema de referência é fictício e o subscrito  $s$  indica que o mesmo é não interagente. Os  $N$ -elétrons se comportam de modo totalmente independente e experimentam uma mesma energia potencial. Para que não haja problema ao adotarmos tal sistema fictício, utilizamos para isso um parâmetro  $\lambda$ , que pode relacionar o sistema de referência com o sistema real.

Portanto, o hamiltoniano pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H}_\lambda \equiv \hat{T}_e + \sum_{i=1}^{N_e} V_\lambda(\vec{r}_i) + \lambda \hat{V}_{e-e}$$

O parâmetro  $\lambda$  varia de 0 até 1, ou seja, do sistema de referência onde não há interação inter-elétrons ao sistema real. Na equação acima,  $V_\lambda$  é o potencial externo em que a densidade eletrônica de  $\hat{H}_\lambda$  para o estado fundamental é igual a densidade para o estado fundamental do sistema real.

De acordo com o que foi colocado acima, escrevemos o funcional de energia separando a parte coulombiana clássica do funcional universal  $F[\rho]$ .

$$E[\rho] = \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (1.41)$$

onde  $G[\rho]$  também é um funcional universal. A equação acima é a energia do estado fundamental de um gás de elétrons não homogêneo interagindo com o potencial externo estático  $V(\vec{r})$ . Então,  $G[\rho]$  pode ser escrito:

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{xc}[\rho];$$

onde  $T_0[\rho]$  é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade  $\rho(\vec{r})$  e  $E_{xc}[\rho]$  contém a energia de exchange e energia de correlação da energia cinética desse sistema com densidade  $\rho(\vec{r})$ .

A parte que contém a correção da energia cinética desse sistema também está nesse



funcional  $E_{xc}[\rho]$  (funcional de energia de troca e correlação). [8].

$E_{xc}[\rho]$  satisfaz o princípio variacional e tomando a sua variação com o vínculo que a carga eletrônica total seja fixa temos,

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N \quad (1.42)$$

portanto,

$$\delta(E[\rho] - \mu[\int \rho(\vec{r}) d^3r - N]) = 0 \quad (1.43)$$

obtemos:

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3r = 0 \quad (1.44)$$

onde  $V_{xc}$  é o potencial de troca e correlação obtido a partir da derivada do funcional da energia de troca e correlação, dada por:

$$V_{xc}\rho = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}.$$

O funcional de energia, cinética  $T_0[\rho]$  de um sistema de elétrons não interagentes pode ser escrito como  $T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi^* \nabla^2 \psi d^3r$  e cuja densidade de carga auxiliar é

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi(\vec{r})|^2. \quad (1.45)$$

Resolvendo-se, portanto a equação (1.43), satisfazendo as equações (1.41) e (1.44), podemos obter a equação de Schrödinger de uma partícula

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{KS}[\rho]\right)\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (1.46)$$

ou simplesmente

$$\hat{h}^{KS}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}), \quad (1.47)$$

onde  $V^{KS} = V^{KS}[\rho]$  é o potencial efetivo de Khon-Sham dado por

$$V^{KS} = V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}(\rho) \quad (1.48)$$

A solução da equação (1.47), deve ser obtida, portanto, por meio de um cálculo autoconsistente.

O processo de resolver a equação de Khon-Sham é similar ao método de Hartree-Fock, e pode ser da seguinte forma:

- 1) Escolhemos um densidade  $\rho(\vec{r})$  e a utilizamos na eq.(1.47);
- 2) O resultado de  $V^{KS}(\vec{r})$  é, então, utilizado na Eq. de Schrödinger para as funções de onda e energia de uma partícula e usamos a eq. (1.44) para encontrarmos o valor de  $\rho^I = \rho^{I+1}$ ;
- 3) Esse cálculo é repetido diversas vezes até que as energias da eq. (1.45) não sejam muito diferentes de uma interação para outra. Logo, dessa maneira, encontramos a densidade  $\rho(\vec{r})$  que é correta tanto para o gás de elétrons como também para o gás de elétrons não interagentes.

## 1.8 A espectroscopia Raman

### 1.8.1 Introdução

A Espectroscopia Raman é uma técnica de alta resolução que proporciona, ao analisar materiais de composição orgânica ou inorgânica, informações físicas, químicas e estruturais. Ela se baseia na análise da dispersão da luz (monocromática) sobre o material em questão. Quando esse feixe monocromático incide sobre o material, naturalmente, há uma dispersão da luz onde a sua maior parte sofre uma dispersão chamada Rayleigh ou dispersão elástica pelo fato da frequência da luz espalhada ser a mesma da luz incidente. Entretanto, nesse processo uma pequena parte da luz incidente se dispersa inelásticamente, o que implica em um espalhamento de luz com frequências diferentes, caracterizando, por assim dizer o espalhamento Raman.

## 1.8.2 Aspectos fundamentais do efeito Raman

No ano de 1928, o físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman descreveu o fenômeno conhecido como efeito Raman, obtendo com isso o prêmio Nobel de física em 1930. É um fenômeno em que a luz é espalhada inelásticamente permitindo, assim, o estudo de rotações e vibrações moleculares.

A espectroscopia Raman se baseia na análise da luz dispersada pela amostra a que se quer examinar, fazendo incidir sobre ela uma luz monocromática de frequência  $\nu_0$ . O resultado da interação da luz com o material é uma pequena porção de luz espalhada com frequência diferente de  $\nu_0$ . A dispersão Rayleigh com frequência  $\nu_0$  não traz nenhuma informação sobre a composição da amostra analisada. Já a luz dispersada com frequência diferente de  $\nu_0$ , dispersão Raman, é a que proporciona informações relevantes sobre a composição molecular da amostra.

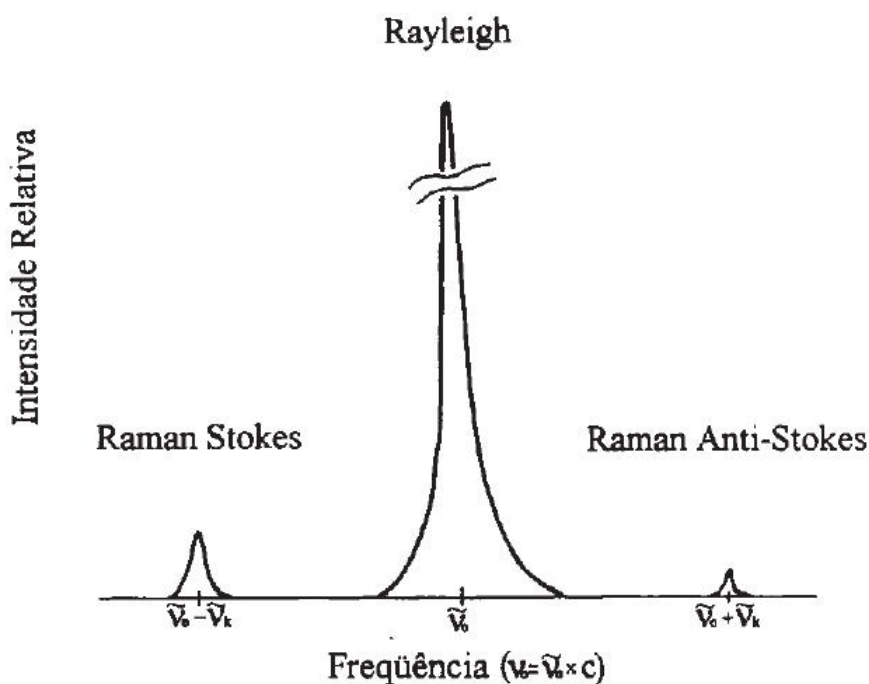


Figura 1: Espalhamentos Rayleigh e Raman obtidos como uma fonte de excitação de frequência  $\nu_0$ . Uma dada vibração molecular da amostra tem frequência  $\nu_k$ .

As novas frequências  $+\nu_r$  e  $-\nu_r$  são características da natureza química e do estado físico do material analisado e independentes da radiação incidente.

### 1.8.3 Polarizabilidade Molecular

Quando a radiação interage com a matéria, isto é, quando a matéria está na presença de um campo elétrico, há uma mudança na posição de equilíbrio. Esta posição é aquela em que os núcleos e os elétrons situam-se na ausência de perturbações externas. Portanto, na presença de um campo elétrico há uma mudança no momento dipolar, ou seja, o campo elétrico induz um momento dipolar na molécula. O mesmo se pode dizer a respeito de sistemas atômicos mais complexos, como os cristais, por exemplo. Em qualquer caso é possível considerar a polarização macroscópica do meio como o resultado de todas as polarizações microscópicas, pois ambas as magnitudes estão ligadas. Temos, então

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (1.49)$$

onde  $\vec{\mu}$  é o vetor momento dipolar induzido,  $\vec{E}$  é o vetor campo elétrico e  $\alpha$  a constante de proporcionalidade denominada polarizabilidade de ligação. Essa constante é uma medida da deformação da ligação em um campo elétrico. O deslocamento das cargas moleculares, depende da intensidade e direção do campo elétrico e também da intensidade das ligações intramoleculares que unem as cargas. Os vetores  $\vec{E}$  e  $\vec{\mu}$  têm orientações diferentes (não são colineares) e portanto  $\alpha$  não é apenas um número que se pode expressar a proporção entre as intensidades dos vetores indutor  $\vec{E}$  e induzido  $\mu$ .

Ou seja,  $\alpha$  é um tensor cujas componentes são representadas de maneira complexa, como segue:

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (1.50)$$

Podemos, então, escrever em notação tensorial da seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

Esta é uma forma explícita em que  $\mu$  é um tensor simétrico de segunda ordem.

Quando há uma vibração da molécula com frequência  $\omega_0$  em relação a posição de equilíbrio, também a polarizabilidade varia de acordo com o arranjo de cargas da molécula. Portanto, o dipolo depende da coordenada internuclear  $R$  que varia durante uma vibração. Assim,  $\mu = \mu(R) = \mu(R_0 + x)$ , onde  $x = R - R_0$  mede o deslocamento em relação ao ponto de equilíbrio  $R_0$  e é normalmente pequeno. Logo, podemos expandir  $\mu(R)$  em série de Taylor obtendo:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\alpha}{dR}\right)_0 x + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\alpha}{dR^2}\right)_0 x^2 + \dots \quad (1.51)$$

onde  $\alpha_0$  é o valor de  $\alpha$  na configuração de equilíbrio. O subscrito "0" nas derivadas também indica que as mesmas são tomadas na configuração de equilíbrio.

O processo Raman é mais bem definido considerando os estados quânticos que estão relacionados a frequência natural  $\omega_0$ . Porém, o tratamento clássico é suficiente para entender a origem do processo Raman.

Logo, considerando que a polarizabilidade oscile com frequência  $\alpha = \alpha(\omega_0)$ , tem-se

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta\alpha)\cos(\omega t) \quad (1.52)$$

A polarizabilidade varia, portanto, entre  $\alpha_0 - \Delta\alpha$  e  $\alpha_0 + \Delta\alpha$  com valor médio  $\alpha_0$ . Para um campo elétrico  $E$  induzido temos  $E = E_0\cos(\omega t)$ , o dipolo induzido será:

$$\begin{aligned} \mu_{ind} &= \alpha E \\ \mu_{ind} &= [\alpha_0 + \Delta\alpha\cos(\omega_0 t)][E_0\cos(\omega t)] \end{aligned}$$

onde por simplicidade tratamos o problema com apenas um modo de vibração, considerando um sistema unidimensional.

Usando a regra dos cossenos,

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2}[\cos(A + B) + \cos(A - B)]$$

obtemos,

$$\mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \Delta\alpha E_0 [\cos(\omega + \omega_0)t + \cos(\omega - \omega_0)t]$$

É possível ver que o dipolo induzido oscila com frequência  $\omega$ ,  $\omega + \omega_0$  e  $\omega - \omega_0$  e irradiará nestas frequências.

O dipolo induzido pode, portanto, gerar radiação com frequências  $\omega \pm \omega_0$ . Este efeito, conhecido como espalhamento inelástico, como já foi dito, foi observado por Raman em 1928. Para o caso de radiações  $\omega - \omega_0$ , dá-se o nome de espalhamento Stokes. Já no caso  $\omega + \omega_0$ , dá-se o nome de espalhamento anti-Stokes. Também é possível ver na expressão acima o espalhamento Rayleigh para o dipolo induzido. Este é conhecido como espalhamento elástico pois tem a mesma frequência  $\omega$ . No caso de sistemas cristalinos, o deslocamento para alta frequência, que corresponde ao sinal negativo, aplica-se à criação de um fônon (processo Stokes), enquanto o deslocamento para baixa frequência, que corresponde ao sinal positivo, aplica-se a aniquilação de um fônon (processo anti-Stokes). Examinando os vetores de onda observa-se que:

$$\vec{k}_s = \vec{k}_i \pm \vec{q}_j \quad (1.53)$$

que é o tratamento da conservação do vetor de onda (na verdade, conservação do momento). Se um modo normal particular induz flutuações nas componentes  $\sigma_k$  da polarizabilidade eletrônica numa maneira tal que ela aumenta a polarizabilidade numa metade do ciclo e diminui na outra metade, então uma componente da derivada de primeira ordem em  $\sigma_k$  (avaliada na posição de equilíbrio) é diferente de zero. Este modo modula a componente da polarizabilidade  $\sigma$  na direção de seu vetor de onda  $q$ . O valor máximo para  $\vec{q}_j$  ocorre para  $\vec{k}_i = -\vec{k}_s$ , que corresponde à geometria de retroespalhamento. Para a luz do laser  $|\vec{k}_i| \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , então o valor máximo para  $q$  no espalhamento é em torno de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Para efeito de comparação nas excitações em sólidos, particularmente fônons, o valor máximo permitido para  $|\vec{q}|$  é da ordem de  $10^8 \text{ cm}^{-1}$ .

No caso de cristais polares, o campo elétrico macroscópico que acompanha as vibrações polares também induz flutuações na polarizabilidade. Neste caso, adiciona-se uma nova espécie de derivada na expressão da polarizabilidade, de modo a resultar na equação:

$$\sigma_s = \sigma_s^0 + \sum_k \sigma_s^k U_k + b_{sih} E_h \quad (1.54)$$

onde

$$b_{sih} = \frac{\partial \sigma_s}{\partial E_s} \quad (1.55)$$

são as contribuições eletrônicas para as constantes eletro-ópticas, que descrevem a modulação da polarizabilidade pelo campo elétrico macroscópico  $E_h$ .

Uma outra quantidade importante em um processo de espalhamento é a seção transversal diferencial de espalhamento, que é definida como a probabilidade que uma partícula contida em um feixe incidente, cuja área transversal é unitária, seja espalhada por um fônon  $q$  em um ângulo sólido  $d\Omega$  com uma frequência espalhada entre  $\omega_s$  e  $d\omega_s$ . Uma outra definição equivalente para a seção transversal diferencial de espalhamento é a potência irradiada na direção  $\vec{k}_s$  com polarizabilidade  $s$ , por unidade de ângulo sólido  $d\Omega$  com uma frequência espalhada entre  $\omega_s$  e  $d\omega_s$  dividida pelo fluxo incidente por unidade de área na direção  $k_i$  com polarização  $i$ . Para um processo Stokes, ela é dada por:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} \propto |i \cdot \sigma^k \cdot s|^2 [n(\omega_k) + 1] g_k(\omega_i) \quad (1.56)$$

onde  $\sigma^k$  é o tensor Raman,  $i$  e  $s$  são as polarizações dos campos incidentes e espalhados, respectivamente,  $n(\omega_k)$  é o fator de Bose-Einstein e  $g_k(\omega)$  é uma função lorentziana normalizada, que é dada por:

$$g_k(\omega_k) = \frac{\gamma_k}{2\pi (\omega_k - \omega_i) + \left(\frac{\gamma_k}{2}\right)^2} \quad (1.57)$$

e que traduz o fato de  $U_k$  ser uma oscilação amortecida, onde  $\gamma_k$  é a constante de amortecimento.

A seção transversal Stokes e anti-Stokes são relacionadas pelas equações:

$$n(\omega_k) \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = [n(\omega_k) + 1] \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_{as}} \quad (1.58)$$

Em baixa temperatura, quando  $KT < \hbar\omega$ , o processo Stokes é dominante, ao passo que, quando  $KT \gg \hbar\omega$ , as seções transversais em ambos os processos de espalhamento,

Stokes e anti-Stokes, são praticamente as mesmas.



## 2 CONCEITOS GERAIS

### 2.1 Aminoácidos

Os aminoácidos são compostos químicos de natureza orgânica presentes nas atividades biológicas fundamentais. Os polissacarídeos, os ácidos nucléicos e as proteínas são polímeros essenciais para os processos vitais das células, e os blocos básicos que os constituem são diversos tipos de aminoácidos presentes na natureza. São assim chamados “aminoácidos” os compostos químicos que apresentam obrigatoriamente um agrupamento amino (íon  $NH_3^+$ ) e um agrupamento carboxílico (íon  $COO^-$ ). Estes dois agrupamentos, ligados a um carbono central formam o grupo funcional. Neste carbono central se ligam um hidrogênio e um outro agrupamento polimérico (R) (Figura 2) que distingue cada tipo de aminoácido [1].

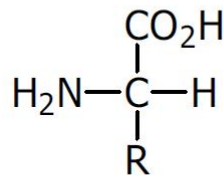


Figura 2: Grupo funcional dos  $\alpha$ -aminoácidos.

A função biológica dos aminoácidos é essencial ao funcionamento celular, já que estes são blocos básicos na formação de enzimas fundamentais em numerosas reações metabólicas e também na biossíntese de proteínas, polipeptídeos, nucleotídeos entre outros [1]. As proteínas, por sua vez, têm funções diversas, e assim, comparecem com muitos tamanhos e formas. Entretanto, elas têm pesos moleculares muito elevados [5]. As formas variam desde as proteínas globulares, como a lisozima e a hemoglobina, até as hélices da  $\alpha$ -queratina (cabelos, unhas e lâ) e as lâminas (folhas) da fibroína de seda. Portanto, dos 3 grupos de polímeros biológicos as proteínas têm as funções mais diversificadas.

As proteínas são, então, moléculas compostas por muitas unidades de aminoácidos (poliamidas) e as respectivas unidades monoméricas estão entre cerca de 20 diferentes

$\alpha$ -aminoácidos <sup>1</sup>. A hidrólise ácida ou alcalina das proteínas leva à mistura de diferentes aminoácidos. Embora a hidrólise das proteínas de ocorrência natural possa levar até cerca de 22 aminoácidos diferentes (Tabela 1), todos eles têm em comum importante característica estrutural, com exceção da glicina (que tem moléculas aquirais), sendo que quase todos os aminoácidos de ocorrência natural têm a configuração L no carbono alfa. Porém, somente 20  $\alpha$ -aminoácidos entre os 22, são usados pelas células na síntese de proteínas. Os outros dois aminoácidos são sintetizados depois que a cadeia poliamida está intacta.

## 2.2 Propriedades químicas e físicas dos aminoácidos

Os aminoácidos apresentam ponto de fusão elevado, da ordem de 150°C, e devido aos dois grupos polares (amino e carboxílico), são em geral insolúveis em solventes orgânicos. Em solução aquosa há um equilíbrio entre o íon dipolar e as formas aniônicas e catiônicas do aminoácido, conforme mostra a Figura 3.

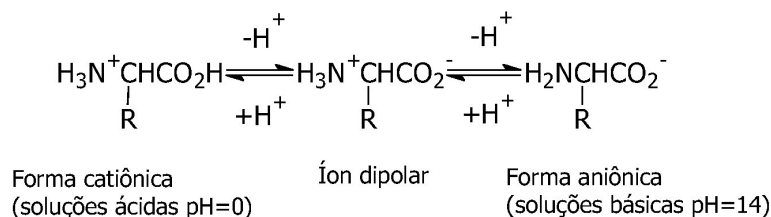



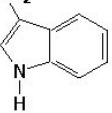
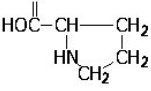


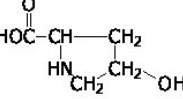
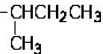

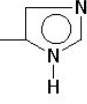
Figura 3: Reação de equilíbrio entre as formas iônicas e o íon dipolar (“zwitterion”).

Também chamados de “zwitterions” do alemão, os íons dipolares assumem concentração máxima em soluções com certo pH. Este ponto é chamado de iselétrico. Cada aminoácido apresenta um ponto iselétrico. Portanto alguns podem perder prótons com maior facilidade, como por exemplo a alanina.

Outro fator importante é a identificação iônica através da absorção de infravermelho. Os ácidos carboxilados saturados absorvem na faixa de 1725-1700  $\text{cm}^{-1}$ , e os ácidos aminados por sua vez absorvem em torno de 1600-1400  $\text{cm}^{-1}$ [13, 14].

E. Fisher, em 1891, postulou as estruturas espaciais dos aminoácidos, que foram confirmadas 60 anos depois[15, 16]. Tais compostos são chamados de *estereoquímicos* ou

<sup>1</sup>São classificados  $\alpha$ -aminoácidos os compostos cujo grupo carboxílico e amino estão ligados pelo mesmo carbono. Conforme estes grupos se afastam entre si por intermédio da cadeia de carbonos a que estão ligados, os aminoácidos recebem a designação de  $\beta$  (2 carbonos de distância),  $\gamma$  (3 carbonos),  $\delta$  (4 carbonos) ou  $\epsilon$  (mais de 4 carbonos de distância). Esta terminação serve para diferenciar aminoácidos de composição iguais, mas estruturalmente distintos. Na natureza a forma  $\alpha$ -aminoácido é a mais abundante.

Propriedades	Nome	Abreviação	Estrutura de R
AA neutros	Glicina	Gli	—H
	Alanina	Ala	—CH <sub>3</sub>
	Valina <sup>(E)</sup>	Val	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Leucina <sup>(E)</sup>	Leu	—CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Fenilalanina <sup>(E)</sup>	Phe	—CH <sub>2</sub> — 
	Asparagina	Asn	—CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>
	Glutamina	Gln	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>
	Triptofano <sup>(E)</sup>	Trp	—CH <sub>2</sub> — 
	Prolina	Pro	
	Serina	Ser	—CH <sub>2</sub> OH
	Treonina <sup>(E)</sup>	Thr	
	Tirosina	Tyr	—CH <sub>2</sub> — 
	Hidroxiprolina	Hyp	
	Isoleucina <sup>(E)</sup>	Ile	
Cisteína	Cys	—CH <sub>2</sub> SH	
Cistina	Cys-Cys	—CH <sub>2</sub> —S— —CH <sub>2</sub> —S—	
Metionina <sup>(E)</sup>	Met	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	
AA básicos	Lisina <sup>(E)</sup>	Lys	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
	Arginina <sup>(E*)</sup>	Arg	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH— 
	Histidina <sup>(E*)</sup>	His	—CH <sub>2</sub> — 
AA ácidos	Ác. Aspártico	Asp	—CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
	Ác. Glutâmico	Glu	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H

AA: aminoácidos; (E): AA essenciais; (E\*): AA essenciais para fase de crescimento

Tabela 1: Propriedades dos 22 aminoácidos protéicos, nome, abreviação e estrutura.

*enânciômeros*, pois podem apresentar para a mesma composição, duas formas similares e espacialmente distintas, sendo uma a imagem refletida da outra, conforme mostrado na Figura 4

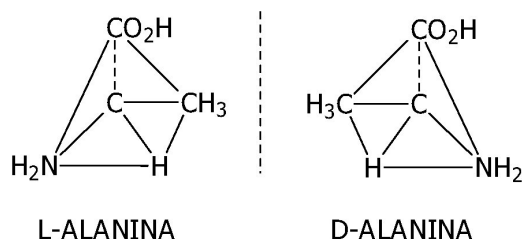


Figura 4: Formas enantioméricas da alanina.

Jean Baptiste Biot, físico francês do século XIX, constatou que inúmeras substâncias orgânicas naturais tinham a propriedade de desviar o plano da luz polarizada, produzindo uma rotação. Isto acontecia para compostos em estado líquido e gasoso, e portanto seria uma consequência do arranjo molecular dos compostos. Concluiu-se que a configuração geométrica dos ligantes ao carbono na forma de tetraedro produzia tal desvio, ora no sentido horário, ora no anti-horário, em relação ao eixo vertical da luz polarizada. Assim, estes compostos receberam o prefixo D (dextrógiro) para os desvios à direita (horário) e L (levrógiro) para os desvios à esquerda (anti-horário).

No caso dos aminoácidos, é encontrada em abundância na natureza a forma L, sendo que a forma D pode aparecer na biossíntese de algumas bactérias e microorganismos particulares.

### 2.2.1 Glicina

A glicina é considerado um aminoácido apolar e não essencial. Também é conhecido como ácido aminoacético e ácido 2-amino-etanóico, tendo como fórmula geral  $C_2H_5NO_2$  e sua forma geométrica é ilustrada na figura seguinte

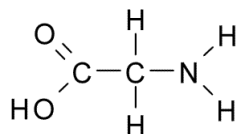


Figura 5: Fórmula geométrica da glicina.

A glicina é o segundo aminoácido mais comum em proteínas: representa cerca de 5 por cento dos aminoácidos das proteínas do organismo humano. Possui somente um

hidrogênio em sua cadeia lateral e o único que não é opticamente ativo, já que não possui estereoisômeros [6]

### 2.2.2 Ligações hidrogênio, conformação molecular e estrutura cristalina em cristais de aminoácidos.

Cristais de aminoácidos são interessantes sistemas onde as ligações intermoleculares têm contribuição das ligações do tipo  $N-H \cdots O$ , onde N pertence ao grupo amino ( $NH_3^+$ ) e O pertence ao grupo carboxílico ( $COO^-$ ). Também a interação coulombiana entre os "zwitterions" contribui para a interação intermolecular. Nesses compostos também são encontradas, em alguns casos, ligações do tipo  $S-H \cdots O$ , além de ligações de hidrogênio bifurcadas (LHB). As diferenças nas geometrias das LH que envolvem as moléculas, constituídas em íons dipolares ("zwitterions"), influenciam na conformação das mesmas, estejam elas dentro de uma mesma estrutura ou em outra.

Para 12 cristais de aminoácidos estudados, as distâncias  $r(N-O)$  observadas estão dentro da média para LH intermoleculares. São exceções a  $\alpha$ -glicina, a  $\beta$ -glicina e a L-arginina·HCl·H<sub>2</sub>O, com valores 2,910; 2,903 e 2,952 Å, respectivamente. Nos casos da  $\alpha$ -glicina e da  $\beta$ -glicina, o desvio da média se dá devido a existência de LHB excessivamente longas com valores de até 3,074 Å. Já no caso da L-arginina·HCl·H<sub>2</sub>O não foram observadas LHB e o desvio da média é de fato devido às fracas LH encontradas em sua estrutura[21].

Estruturas cristalinas com aminoácidos hidrofóbicos como a L-leucina, a L-valina e a L-metionina cristalizam-se em sistema monoclinico pertencente ao grupo espacial  $P2_1$  ( $C_2^2$ ), com quatro moléculas por célula unitária. Eles apresentam interessantes características quanto a natureza das LH encontradas em suas estruturas. Por exemplo, na estrutura da L-leucina cada H(amino) participa de LH com três diferentes moléculas. Uma dessas ligações é uma LHB com dois átomos de oxigênio de uma mesma molécula. Já na estrutura da L-valina, átomos de N(amino) são envolvidos por quatro átomos de oxigênio. Enquanto que em uma molécula um H(amino) forma uma LHB, na outra, que possui conformação diferente, um dos quatro átomos de oxigênio, é ligado ao grupo amino por forças eletrostáticas.

Na estrutura da L-metionina o grupo amino apresenta vizinhanças bastantes diferentes nas duas moléculas na célula unitária. Enquanto que em uma molécula existem três átomos de oxigênio em direções aproximadamente tetragonais em relação ao nitrogênio do grupo amino, na outra esse átomo é envolvido por quatro oxigênios, sendo que um

deles é ligado ao grupo amino por forças eletrostáticas. É interessante destacar que as duas moléculas dentro da célula unitária apresentam conformações diferentes, isto é, são cristalograficamente distintas.

A estrutura cristalina da L-cisteína apresenta algumas propriedades que não são, em geral, comuns entre as estruturas cristalinas dos aminoácidos: os átomos de enxofre atuam como doadores em LH relativamente fracas, do tipo  $S-H \cdots O$  e  $S-H-O$ .

Na estrutura  $\alpha$ -glicina, dois dos átomos de hidrogênio do grupo amino formam fortes LH que ligam as moléculas no plano ac; o terceiro é localizado entre dois átomos de oxigênio formando uma fraca LHB na direção b, com  $\alpha (N-H \cdots O) = 120^\circ$ . É interessante notar que esse cristal apresenta planos de clivagem paralelos aos planos cristalinos (010). Essa propriedade pode ser associada às fracas LHB na direção a. As quatro moléculas dentro da célula unitária apresentam a mesma conformação, sendo assim relacionadas por operações de simetria como ocorre nas estruturas da L-alanina, da L-treonina e da L-asparagina $\cdot H_2O$ .

Na estrutura da L-alanina, todos os três hidrogênios do grupo amino formam LH convencionais com três diferentes moléculas. Nessa estrutura não são observadas LHB ou atrações eletrostáticas entre os átomos de oxigênio e o grupo amino. A L-alanina apresenta estrutura muito semelhante a da DL-alanina com parâmetros de rede semelhantes, embora apresentem grupos espaciais diferentes [23].

Na L-serina, o grupo hidroxílico (O—H) participa de LH relativamente fracas [ $r(O-O) = 2,918 \text{ \AA}$ ] com o grupo carboxílico alinhado paralelamente ao eixo c, enquanto que nas estruturas da L-serina monohidratada e da DL-serina ( $P2_1/a$ ) o grupo hidroxílico participa de LH relativamente fortes com  $r(O-O) = 2,785$  e  $2,571 \text{ \AA}$  [24, 25].

Na estrutura da L-treonina, as moléculas são unidas em duas dimensões pelas LH entre grupos aminos e carboxílicos, e na terceira principalmente por LH entre grupos hidroxílicos e carboxílicos. Um fato incomum observado nessa estrutura é que um átomo de H(amino) não participa de LH. Nessa estrutura LH homonucleares (O—O) entre átomos de oxigênio dos grupos hidroxila e carboxílico desempenham papel importante na coesão cristalina ao longo da direção [100], onde também são observadas interações eletrostáticas entre átomos de oxigênio (carboxílicos) e o grupo amino que contribuem para a coesão ao longo dessa direção. Como consequência desse arranjo existem planos de clivagem paralelos aos planos (100). As forças de coesão cristalina (LH e eletrostática) relativamente fortes são responsáveis pela alta dureza e densidade desse cristal.

Na estrutura da L-asparagina·H<sub>2</sub>O, os três H (amino) formam LH intermoleculares com a água, com os grupos carboxílicos e com o grupo C–O que encontra-se no meio da molécula. Apesar da distância intramolecular entre o oxigênio do grupo C–O e o H (amino) ser pequena, não são observadas LH intramoleculares na estrutura e o grupo C–O forma LH com H (amino) de outra molécula. LH entre H do grupo NH<sub>2</sub> e O (carboxílico) são responsáveis pela formação de cadeias moleculares ao longo do eixo c. É importante destacar que as ligações N<sup>+</sup>—H···O (média 2,81 Å) são mais curtas que as ligações N—H···O (média 2,99 Å).

Na estrutura da L-arginina·HCl·H<sub>2</sub>O, as duas moléculas na célula unitária apresentam conformação diferente, isto é, são cristalograficamente distintos. Uma característica na extensiva rede de LH nessa estrutura é que todos os vinte átomos de hidrogênio ligados a átomos de nitrogênio participam de LH com átomos de oxigênio da água e do grupo carboxílico e com átomos de cloro. Como acontece na asparagina·H<sub>2</sub>O as ligações N<sup>+</sup>—H···O (média 2,835 Å) são mais curtas que as N—H···O (média 3,023 Å). Não foram observadas LH realmente curtas nessa estrutura. A estrutura é formada por um extensivo sistema de LH que tendem de médias a longas, indicando fracas ligações. A baixa dureza do cristal[26] pode estar associada a este fato.

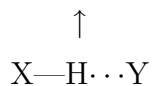
É comum serem encontradas nas estruturas cristalinas de aminoácidos moléculas cristalograficamente distintos (conformações diferentes) dentro da célula unitária. Isto pode ser observado, por exemplo, na estrutura dos aminoácidos hidrofóbicos: L-leucina, L-valina e L-metionina. Também são observadas mudanças de conformação de uma mesma molécula em estruturas diferentes, como acontece com as moléculas de L-serina nas estruturas da L-serina (P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>), DL-serina (P2<sub>1</sub>/a) e L-serina monohidratada.

Mudanças de conformação também são observadas na transição de fase  $\alpha$ – $\beta$  Glicina[22]. Cristais de  $\beta$ -glicina são obtidos adicionando-se álcool etílico em uma solução aquosa concentrada de glicina[22]. Os cristais assim obtidos transitam para a estrutura  $\alpha$ -glicina quando expostos ao ar. Nas estruturas da  $\alpha$ -glicina (P2<sub>1</sub>/n) e da  $\beta$ -glicina (P2<sub>1</sub>) a conformação das moléculas é diferente. A mudança na conformação molecular pode ser consequência da mudança na geometria das LH encontrada nas duas fases.

A partir de uma estrutura do tipo X—H···Y, podemos avaliar o espectro vibracional conhecendo a disposição espacial e as características de cada átomo deste arranjo[18]. Como X e Y são pelo menos uma ordem de magnitude mais pesados, um modo de estiramento  $\nu_s$  (X—H) deve se localizar na faixa espectral de  $3500 \geq \nu_s \geq 1700 \text{ cm}^{-1}$ . Outros

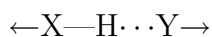
modos também são possíveis:

- Um modo de deformação (bending)  $\nu_b$ ,



com frequência entre  $1700 \geq \nu_b \geq 800 \text{ cm}^{-1}$ , que pode ser degenerado se possuir um eixo de rotação  $C_3$  ou maior. Se as ligações entre XHY for inclinada, ou se os grupos X ou Y abaixarem a simetria do sistema,  $\nu_b$  possivelmente irá se dividir em um dubleto.

- Um modo de estiramento  $\nu_{xy}$



com frequência entre  $600 \geq \nu_{xy} \geq 50 \text{ cm}^{-1}$ .

Também pode ocorrer um modo torsional  $\nu_\tau$ , com frequência  $\nu_\tau \geq 500 \text{ cm}^{-1}$ , o qual ocorre quando X e Y são grupos não lineares poliatômicos.



## ***3 FUNDAMENTOS EXPERIMENTAIS***

### **3.1 Preparação das amostras**

#### **3.1.1 O crescimento do cristal**

A amostra de glicina foi preparada no laboratório de Química Analítica da UFMT, do qual se obteve o crescimento do cristal de composição  $C_2H_5NO_2$ , densidade  $1,607\text{ g/cm}^3$  e solubilidade  $25\text{ g/100ml}$  de água a uma temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Os materiais utilizados para esta preparação foram: um becker de 10ml, uma pipeta 2ml, etanol para limpeza e secagem e uma balança com precisão  $\pm 1\mu\text{g}$  com peso máximo de 25 g. A primeira etapa do procedimento foi a limpeza das vidrarias e logo em seguida a pesagem da substância. Esta por sua vez, então, foi solubilizada e o recipiente fechado com filme e furado a fim de permitir a evaporação lenta. Esse recipiente foi condicionado em uma caixa escura e esta, por sua vez, colocada em um caixa de isopor fechada. Todo o sistema foi mantido em sala refrigerada a uma temperatura de aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ . Foi estabelecido que a checagem para verificação do crescimento deve ser feita a cada em 5 dias, e de acordo com o ritmo do crescimento, reavaliar a frequência.

A duração do crescimento do cristal de glicina foi de 22 dias. Obteve-se nesse processo a formação de um cristal maior, apresentando várias sementes de crescimento os quais dificultam a caracterização do hábito cristalino e um cristal menor de melhor aspecto com vértices entre 3 e 7,5 mm.

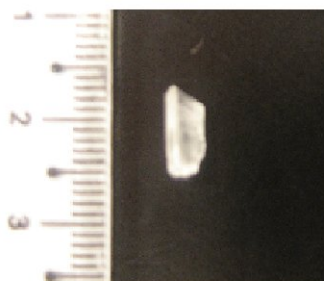


Figura 6: Cristal de Glicina crescida por método de evaporação lenta.

## 3.2 Aspectos Gerais

A escolha de um equipamento ou aplicação de uma nova técnica é muitas vezes decisiva para o sucesso de uma investigação experimental. É indispensável para o físico experimental o conhecimento acerca da instrumentação utilizada na experiência. Uma breve discussão sobre as propriedades básicas de um espectrômetro, monocromadores e interferômetros será apresentada neste capítulo. Espectrômetros são instrumentos que examinam a dispersão da luz através de uma grade de difração na frente de um elemento detector.

Para tais instrumentos, a equação da grade é dada por:

$$m\lambda = a(\text{sen}\theta - \text{sen}\beta)$$

onde  $a$  é a distância entre duas fendas adjacentes,  $\beta$  é o ângulo no qual a luz é difratada,  $\theta$  é o ângulo que a luz incide sobre a grade,  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $m$  é a ordem de difração. Como consequência desta equação, luz com diferentes comprimentos de onda são difratadas em diferentes ângulos  $\theta$ , e para cada ordem  $m$ , é traçado um espectro. Portanto, para um espectro de determinada ordem, quanto maior  $\lambda$ , maior o desvio. E quanto maior a ordem de difração maior a dispersão, que é dada pela expressão:

$$D = \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{a \cos \theta}$$

Um outro tipo de espectrômetro é o de grade dentada. Enquanto a maioria das grades convencionais direciona muito mais luz na ordem zero, nas grades dentadas a luz se distribui mais nas ordens superiores. A principal vantagem disso é que torna mais eficiente o uso da luz disponível.

A distinção entre espectrômetros e monocromadores está na forma de detecção. Os espectrômetros usam registradores fotográficos, ao passo que, os monocromadores usam registradores fotoelétricos. O funcionamento dos monocromadores baseia-se em fazer um motor girar um prisma ou uma grade de difração, de tal forma que permita que diferentes regiões espectrais atinjam a fenda de saída. As diferentes regiões espectrais não são detectadas simultaneamente, mas sim sucessivamente.

As bandas nos espectros oriundos do espalhamento Raman são relativamente bem separadas da frequência da luz incidente  $\omega_i$ ; as características espectrais são relativamente

alargadas em frequência. Isto significa que a resolução requerida não necessariamente precisa ser excessivamente boa. Usualmente, 1 ou 2  $\text{cm}^{-1}$  é adequada. Pode-se, então, utilizar um espectômetro com uma larga variação espectral. Em 500 nm,  $4 \text{ cm}^{-1} = 0,1 \text{ nm}$ ; então, um pico Raman em  $800 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à uma variação espectral de 20 nm. Porém quando o espectro espalhado é muito fraco, isto é, quando somente uma pequena parte da luz total espalhada situa-se na região inelástica do espectro e todo o restante encontra-se na parte elástica é desejável um espectrômetro que possa rejeitar com mais eficiência o espalhamento elástico, que possui como principal causa a dispersão da luz originada das imperfeições do meio.

A introdução de um segundo monocromador, com varredura sincronizada com o primeiro, dá um fator de  $10^5$  na redução da luz dispersa. Algumas vezes, mesmo um monocromador duplo não fornece uma rejeição adequada da luz dispersa. Uma solução dispendiosa é partir para um monocromador triplo. Mas um interessante acidente da natureza tem mostrado uma outra solução. A linha de absorção do espectro vibracional do vapor de iodo situa-se sobre a curva de ganho Doppler da linha 514,5 nm do laser de Ar+. Isto tem sugerido o uso de uma cavidade de etalon, de forma a selecionar um modo que seja coincidente com a linha de absorção do iodo. Faz-se isto, colocando uma célula de vapor de iodo entre a amostra e o espectrômetro. Este procedimento pode absorver um fator de 2500 o espalhamento Rayleigh mais a luz dispersa, resultando em espectro Raman não muito afetado pelo espalhamento elástico. O uso da célula de iodo permite medidas na parte de baixa frequência do espectro.

### 3.2.1 Medidas Raman à temperatura ambiente

A microscopia Raman, como técnica de referência de simetria local, constitui-se em excelente ferramenta para o estudo de transição de fase em materiais policristalinos. A técnica Raman tem base na dispersão inelástica, ou dispersão Raman da luz monocromática, usualmente proveniente de um laser no visível. Seu estudo compreende além do estudo do espectro vibracional, o espectro rotacional e outros modos de baixas frequências em um sistema [12]

A microscopia Raman emprega usualmente a geometria “*back scattering*”<sup>1</sup>, mais indicada quando as amostras se caracterizam por serem de materiais opacos [11]. Os experimentos foram realizados no Instituto de Química da USP-São Paulo, usando um es-

---

<sup>1</sup>De um modo geral, a luz espalhada é analisada a um ângulo de  $90^\circ$  (geometria noventa graus) ou  $180^\circ$  (geometria *back scattering*) da direção do feixe incidente.

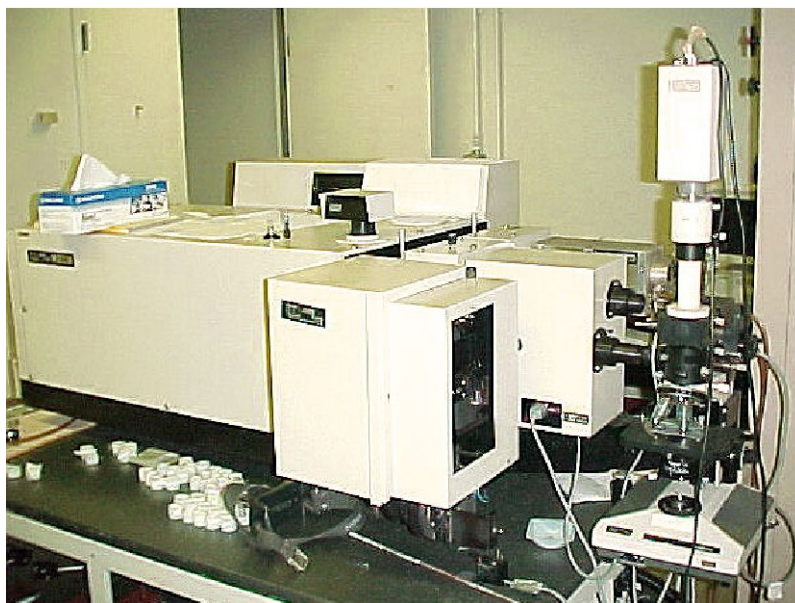


Figura 7: Espectrometro Raman tipo U-1000 duplo-monocromador.

pectrômetro U-1000 duplo-monocromador equipado com fotomultiplicadora como sensor ótico. Os dados foram coletados em sistema computadorizados e analisados posteriormente através de software apropriado.

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 4.1 Introdução

O cristal de glicina foi estudado por meio da técnica de espalhamento Raman. Informações relacionadas à matéria podem ser adquiridas a partir do estudo das radiações do espectro de emissão e/ou absorção sobre as mesmas. As vibrações da rede cristalina (modos externos) de um cristal (referentes aos átomos envolvidos nas ligações intermoleculares) e internas (quando envolvem as ligações dos grupos atômicos da molécula) podem ser identificadas através de comparações com resultados de algumas unidades funcionais que compõe o cristal, além da análise de suas propriedades de simetria [1].

Utilizou-se também cálculos com função de onda de cada átomo com uma base de correlação para obter os valores vibracionais das ligações interatômicas. Este cálculo denominado *Ab-initio*, fornece resultados que permitem, com um certo grau de avaliação, identificar as várias vibrações intramoleculares.

A espectroscopia vibracional é uma técnica consagrada na investigação do mecanismo molecular da transição de fase. As propriedades vibracionais da molécula de glicina e seus cristais têm sido tema de muitas publicações [10].

No caso do espectro Raman em cristais, a simetria do sistema e geometria de espalhamento servem como elementos para selecionar os modos que serão observados no experimento. Estas regras de seleção para o espectro Raman de primeira ordem permitem compreender o comportamento dos fônons e utilizar a teoria de grupos, desde que estas vibrações estejam muito próximas do centro da zona de Brillouin ( $\vec{k} \approx 0$ ).

## 4.2 Modos normais da $\alpha$ -glicina

Embora a glicina tenha sido cristalizada por método de evaporação lenta, não se podia afirmar em qual simetria o cristal foi conformado, pois este aminoácido apresenta três formas polimórficas distintas:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -Glicina. A forma  $\alpha$  é metaestável e centrossimétrica, desde que controle-se o pH em torno de 6,2[28]. Embora fosse possível verificar esta conformação através de difratometria de raios X, foi feita a comparação com o espectro Raman de outro trabalho[10]. Vale lembrar que o intuito de fazer a me-

dida de espectroscopia Raman não foi apenas para confirmar a morfologia do cristal, mas para corroborar com outras medidas feitas por grupos de estudo distintos, além de obter contato com a técnica de investigação em questão.

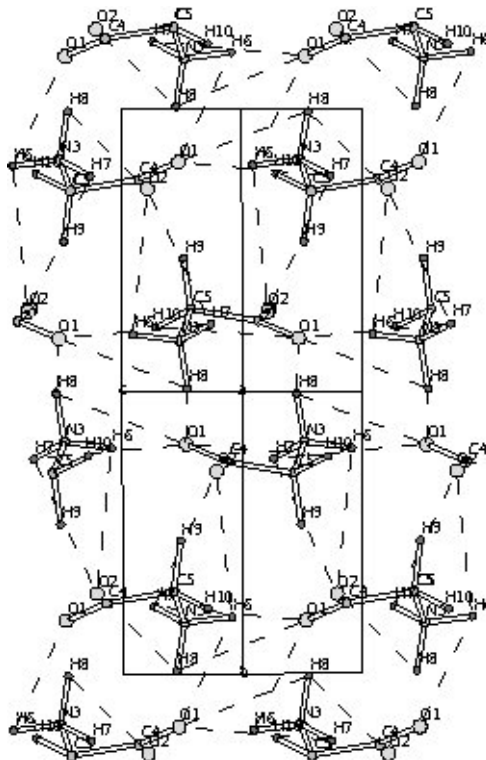


Figura 8: Projeção da estrutura cristalina da  $\alpha$ -glicina ao longo do eixo a(X). As linhas pontilhadas destacam as ligações hidrogênio inter e intra rede. O cristal tem simetria monoclinica, com ângulo  $\beta=111.784(2)^\circ$  e parâmetros de rede a 5.0993(3), b 11.9416(6), c 5.4608(3)Å.

A amostra de glicina cristalizou-se em uma rede monoclinica (Figura 8), seu grupo espacial é o  $P2_1/n(=C_{2h}^5)$ , com 4 moléculas por célula unitária ( $Z=4$ ).

Se  $n$  é o número de átomos da célula unitária, haverá  $3n$  modos normais. Os  $3n - 6$  modos restantes constituem os ramos óticos ativos no Raman e no infravermelho.

Ao todo são quatro moléculas de  $C_2H_5NO_2$  por célula unitária, o que significa que existem 40 átomos por células unitária. Como consequência, são esperados  $3 \times 40 - 6 = 114$  modos normais de vibração para este cristal.

### 4.2.1 Modos óticos

A tabela de caracteres para o grupo fator  $C_{2h}$  é mostrado na Tabela 2. Desta tabela observa-se que os modos ativos no Raman estão presentes nas representações  $A_g$  e  $B_g$ .

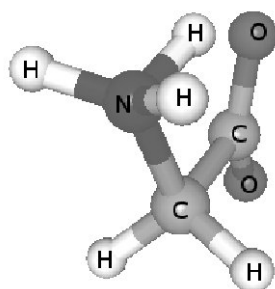


Figura 9: Molécula de Glicina.

$C_{2h}$	E	$C_2$	i	$\sigma_h$	IV	Raman
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$	$xz, yz$
$A_u$	1	1	-1	-1	z	
$B_u$	1	-1	-1	1	x, y	

Tabela 2: Tabela de caracteres para o grupo espacial  $C_{2h}$ .

Os modos translacionais indicam atividade no infravermelho. A primeira coluna indica a espécie de simetria ou a representação irredutível referente aos modos vibracionais. Assim temos nessa tabela as regras de seleção dos modos que serão ativos no infravermelho e Raman, de acordo com a geometria do espalhamento e a orientação do cristal. Como o cristal é centrossimétrico, não há modos que sejam ativos Raman e Infravermelho ao mesmo tempo[30].

Para os sítios de simetria  $C_{2h}$ , temos

$$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$$

Portanto, para os 40 átomos temos a seguinte distribuição

$$\Gamma = 10(3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u)$$

$$\Gamma = 30A_g + 30A_u + 30B_g + 30B_u$$

Dos 120 modos normais, 3 são exclusivamente do tipo acústico[27], portanto, de acordo com a Tabela 2 existe um modo translacional longitudinal ( $T_z$ ) de simetria  $A_u$  e dois modos translacionais ( $T_x, T_y$ ) de simetria  $B_u$ , tal que:

$$\Gamma_{trans} = A_u + 2B_u$$

Da mesma forma, temos:

$$\Gamma_{rot} = A_g + 2B_g$$

Portanto,

$$\Gamma_{Raman} = 29A_g^z + 28B_g^{x,y}$$

e

$$\Gamma_{IV} = 29A_u^z + 28B_u^{x,y}$$

De modo que

$$\Gamma_{vib} = 29A_g^z + 28B_g^{x,y} + 29A_u^z + 28B_u^{x,y}$$

Ou seja, os espectros Raman podem fornecer 57 modos vibracionais, onde alguns deles podem ser filtrados através das regras de seleção de fonões por meio da geometria de espalhamento. Os índices sobrescritos x, y e z indicam o sentido da polarização dos fonões.

Para o sistema cristalino monoclinico, os tensores polarizabilidade para as espécies de simetria A e B do grupo pontual  $C_2$  são:

$$A(z) = \begin{pmatrix} a & d \\ & b \\ d & c \end{pmatrix} \text{ e } B(x, y) = \begin{pmatrix} & e \\ e & \\ & f \end{pmatrix}$$

Nas medidas Raman realizadas no cristal de  $\alpha$ -glicina, utilizou-se a geometria de espalhamento X(zx)Y, X(yz)Y, X(zz)Y e X(yx)Y, conforme a nomenclatura de Porto[29] portanto, as componentes do tensor polarizabilidade  $\alpha_{zz}^z$  e  $\alpha_{zx}^z$  (ou “c” e “d” na fórmula acima, respectivamente) e  $\alpha_{yx}^{x,y}$  e  $\alpha_{yz}^{x,y}$  (ou “e” e “f”, respectivamente) são ativados. Assim, no espectro, vemos modos com espécie de simetria  $A_g^z$  e  $B_g^{x,y}$ , num total de 57 possíveis bandas que podem ser observadas. Na prática, mesmo considerando a adição dos modos de cada geometria de espalhamento, as bandas de menor energia, que estão relacionadas



com vibrações externas (entre redes), podem ser obscurecidas pela largura da linha do laser e seu espalhamento elástico.

### 4.3 A natureza dos espectros

Moléculas de aminoácidos produzem espectros característicos devido a sua composição base. É previsto observar-se modos vibracionais resultantes da interação entre carbonos do esqueleto da estrutura, modos entre carbono e átomos pesados como oxigênio e nitrogênio (C–O e C–N), modos devido a ligações entre hidrogênio e carbono, nitrogênio e oxigênio (C–H, N–H e O–H), e no caso dos cristais, aparecem modos vibracionais produzidos por ligações de hidrogênio que interligam as moléculas na célula unitária. A figura 11 mostra como essas ligações, além de numerosas, criam uma complexa rede de interconexões, que conseqüentemente decidem a regra de conformação cristalina, as forças de interação intermoleculares e portanto influenciarão nos valores de elasticidade do material. Para certificar esta afirmação, uma das alternativas de pesquisa é o uso de cálculos de primeiros princípios.

A região espectral entre  $20\text{ cm}^{-1}$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  tem marcantes características. O intervalo entre  $20$  e  $200\text{ cm}^{-1}$  possui uma grande quantidade de bandas, que são originadas principalmente de vibrações da rede, o que é constatado pela baixa energia dessas bandas. Em um cristal, as forças interatômicas são classificadas de acordo com o alcance e o tipo de interação. Forças do tipo van der Waals originam-se da interação entre multipolos e é muito sensível a mudanças induzidas na polarizabilidade da molécula. Portanto, não é muito difícil associar essa força de ligação com os modos de baixa energia, inclusive porque a energia de ligação multipolo está na faixa de  $0,1$  a  $1\text{ kcal/mol}$ , ou  $30$  a  $300\text{ cm}^{-1}$  [31].

A partir de  $200\text{ cm}^{-1}$  até  $450\text{ cm}^{-1}$  encontramos algumas vibrações associadas ao esqueleto da estrutura. A característica dessas vibrações é a movimentação de toda a armação devido a deformações (*bending*) entre os átomos de carbono, que ocorrem com pequena diferença de amplitude entre cada ligação C–C ou C–N da molécula. Deste modo é muito difícil associar a vibração a apenas uma das ligações, e na realidade toda a estrutura está envolvida na vibração. O grupo  $\text{CO}_2^-$  produz um modo de torção  $\tau$  ( $\text{CO}_2^-$ ) em torno de  $250\text{ cm}^{-1}$  [34], enquanto que os modos entre  $350$  e  $420\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados a torções no grupo  $\text{NH}_3^+$ ,  $\tau$  ( $\text{NH}_3^+$ ) [35, 36].

Entre  $600$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  temos vibrações importantes do grupo  $\text{CO}_2^-$ . Por volta de

700  $\text{cm}^{-1}$  tem-se uma vibração do tipo “*bending*”  $\delta$  ( $\text{CO}_2^-$ ). Em torno de 800 a 850  $\text{cm}^{-1}$  verificam-se duas vibrações do tipo “*rocking*”,  $r(\text{CO}_2^-)$  e vibração fora do plano. Finalizando a janela espectral que envolve vibrações entre os principais grupos funcionais do sistema, as vibrações até 1300  $\text{cm}^{-1}$  têm bandas associadas ao *stretching* CN,  $\nu(\text{CN})$ , ao *rocking* do grupo  $\text{NH}_3^+$ ,  $r(\text{NH}_3^+)$ , e por último à vibração do tipo *wagging* do  $\text{CH}_2$ ,  $\omega(\text{CH}_2)$ .

Diversas bandas podem ser vistas entre 2900 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  e são principalmente relacionadas com movimento de átomos leves, no caso o hidrogênio. Por ordem de ocorrência, aparecem os modos de estiramento assimétrico do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\nu(\text{NH}_3^+)$ , e da água, cuja grandeza é menor do que o valor encontrado na molécula isolada devido às ligações de hidrogênio que a liga com a molécula do aminoácido. Todas as identificações acima foram feitas através de comparações com trabalhos realizados em diversos cristais de aminoácidos [34, 35, 36, 37, 38, 39]. Na subseção seguinte, faz-se uma identificação das diversas bandas Raman através de cálculos do tipo *Ab-initio*

## 4.4 Cálculos *Ab-initio*

Para este trabalho, foi usado o nível de teoria MP2/6-31G(d) para otimização e obtenção das frequências Raman para a molécula de glicina isolada. Este procedimento pode ser encontrado em alguns artigos, como exemplo[40]. A validação da atividade Raman utilizando métodos analíticos de gradientes fornecem a seguinte relação:

$$S_j = g_j (45\alpha_j^2 + 7\beta_j^2) \quad (4.1)$$

onde  $g_j$  é a degenerescência do modo vibracional  $j$ ,  $\alpha_j$  é a derivada da polarizabilidade isotrópica, e  $\beta_j$  é a derivada da polarizabilidade anisotrópica. A sessão transversal de espalhamento Raman  $\frac{\partial s}{\partial V}$ , que é proporcional a intensidade Raman, pode ser calculada pela atividade de espalhamento usando a seguinte relação[41, 42]:

$$\frac{\partial s}{\partial V} = \left( \frac{2^4 \pi^4}{45} \right) \left( \frac{(\nu_0 - \nu_j)^4}{1 - \exp\left[\frac{-h\nu_j}{kT}\right]} \right) \left( \frac{h}{8\pi^2 c \nu_j} \right) S_j \quad (4.2)$$

onde  $\nu_0$  é a frequência de excitação,  $\nu_j$  é a frequência do  $j$ -ésimo modo normal,  $h$ ,  $c$  e  $k$  são constantes, e por fim  $S_j$  é a atividade de espalhamento Raman. A Figura 13 apresenta o espectro calculado e medido. A largura de linha dos modos calculados é

apenas ilustrativo. Os centros de cada banda obtida por métodos de primeiros princípios estão destacados por linhas tracejadas. Em (a) não há correção dos modos calculados. Em (b), os números de onda foram encurtados em 12 %. Os cálculos comparativos entre os modos de uma molécula isolada e os modos de vibração de um cristal composto por repetições da mesma é um procedimento usual[43, 44]. Mesmo sendo os cálculos feitos sem levar em conta os efeitos de temperatura e anarmonicidade, em relação as medidas experimentais em temperatura ambiente, a diferença entre espectros é de poucos  $cm^{-1}$ , então outro motivo deve justificar esta correção. Os átomos mais leves possuem números de onda mais elevados. As ligações hidrogênio se localizam na faixa de 2000 e 3500  $cm^{-1}$ , e então seriam elas as mais afetadas pelo método de comparação. Uma possível justificativa seria que as ligações longas dariam mais mobilidade aos hidrogênios, provocando um "amolecimento" do modo (diminuição da frequência). Para certificarmos isso, seria necessário fazer os cálculos *ab-initio* em um modelo com condições periódicas de contorno, ou avaliar através do arcabouço teórico a redução (ou não) da frequência dos modos vibracionais de uma molécula em cristais, em comparação com a molécula livre.

Dois importantes assinalamentos vibracionais referencem aos modos torsionais do  $NH_3$  e o "rocking" do  $CO_2$ . Em algumas referências, como na citação[45], estes modos estão por volta de 495 e 520  $cm^{-1}$ , respectivamente, para a amostra a 83 K. Em nossos cálculos, encontramos estes assinalamentos em 368 e 696  $cm^{-1}$  (sem correção), embora o "rocking" do  $CO_2$  não esteja bem definido, sendo mais parecido com uma deformação ("bending") tipo tesoura ("scissor") no grupo  $C-C=O$ . Deve-se ressaltar que estes assinalamentos são feitos pictoricamente, através de programas de visualização de cálculos computacionais. Um método mais preciso seria utilizar cálculos PED (Potential Electronic Density - Densidade do Potencial Eletrônico). Por meio deste, é possível isolar as vibrações, separando as ligações atômicas.

Tabela 3: Vibrações da molécula de glicina obtidas por cálculos *Ab-initio* em comparação com frequências Raman do cristal de  $\alpha$ -glicina.

Pico	Centro	Intensidade	Largura	Calculado	Tipo Vibração	Ligação	Correção	Tipo Vibração	Ligação
1	52,90813	(vs)	(sh)						
2	74,83481	(vs)	(sh)						
3	90,22899	(s)							
4	102,2905	(s)	(sh)						
5	110,625	(vs)	(sh)						
6	164,5462	(s)		127	wagging	C-C-N	113,3929	wagging	C-C-N
7	181,8208	(s)	(sh)						
8	198,4478	(s)							
9	359,0221	(w)		329 369	rocking torção	NH2(2) NH3	293,75 329,4643	rocking torção	NH2(2) NH3
10	488,9214	(w)					456,25 494,6429	bending rocking	N-C-C-O CH2
11	504,6048	(w)	(b)	511 554	bending rocking	N-C-C-O CH2			
12	602,1546	(w)	(sh)						
13	697,0642	(w)		697	scissors	C-C=O	622,3214	scissors	C-C=O
14	892,7488	(s)	(sh)	850	estiramento-s	C-C	758,9286 849,1071 866,9643	estiramento-s bending bending	C-C H-C-N-H(1) H-C-N-H(2)
15	1034,423	(w)	(sh)	951 971	bending bending	H-C-N-H(1) H-C-N-H(2)	931,25	bending	H-C-N-H(3)
16	1107,919	(vw)		1043	bending	H-C-N-H(3)	989,2857	twist	CH2+NH2
17	1138,545	(vw)	(sh)	1108	twist	CH2+NH2	1147,321 1178,571 1200	wagging estiramento-a rocking	CH2+NH2 C-C=O CH2-NH2
18	1314,609	(w)		1285 1320	wagging estiramento-a	CH2+NH2 C-C=O			
19	1324,093	(s)	(sh)	1344	rocking	CH2-NH2	1333,929	out-of-plane	NH3
20	1392,322	(vw)	(b)				1375	scissors	CO2
21	1410,593	(vw)					1425,893	scissors	NH2(1)
22	1438,925	(w)	(sh)						
23	1454,98	(w)	(sh)						
25	1502,829	(vw)	(b)	1494	out-of-plane	NH3			
26	1515,746	(vw)		1540	scissors	CO2			
27	1568,153	(vw)	(sh)				1582,143	scissors	NH2(2)
28	1632,251	(vw)	(b)	1597	scissors	NH2(1)			
29	1668,934	(vw)		1772 1869	scissors estiramento-a	NH2(2) CO2	1668,75	estiramento-a	CO2
30	2526,203	(vw)	(b)				2591,071	estiramento	N-H(1)
31	2606,563	(vw)	(b)						
32	2710,066	(vw)	(b)						
33	2789,524	(vw)	(b)						
34	2826,197	(vw)	(b)				2839,286	estiramento-s	CO2
35	2896,527	(vw)	(b)	2902	estiramento	N-H(1)	2906,25 2948,214	estiramento-s estiramento-s	CO2 NH2(1)
36	2971,255	(s)					3087,5	estiramento-a	NH2(1)
37	3006,54	(s)	(sh)						
38	3141,127	(vw)	(b)	3180 3255 3302 3458	estiramento-s estiramento-a estiramento-s estiramento-a	CH2 CH2 NH2(1) NH2(1)			

Simbologia:(s)-Forte, (vs)-Muito Forte, (w)-Fraco, (vw)-Muito Fraco, (b)-Largo, (sh)-Estreito. Os termos em inglês são usuais, portanto não foram traduzidos. Os números entre parênteses diferenciam os ligantes quando há retundância.

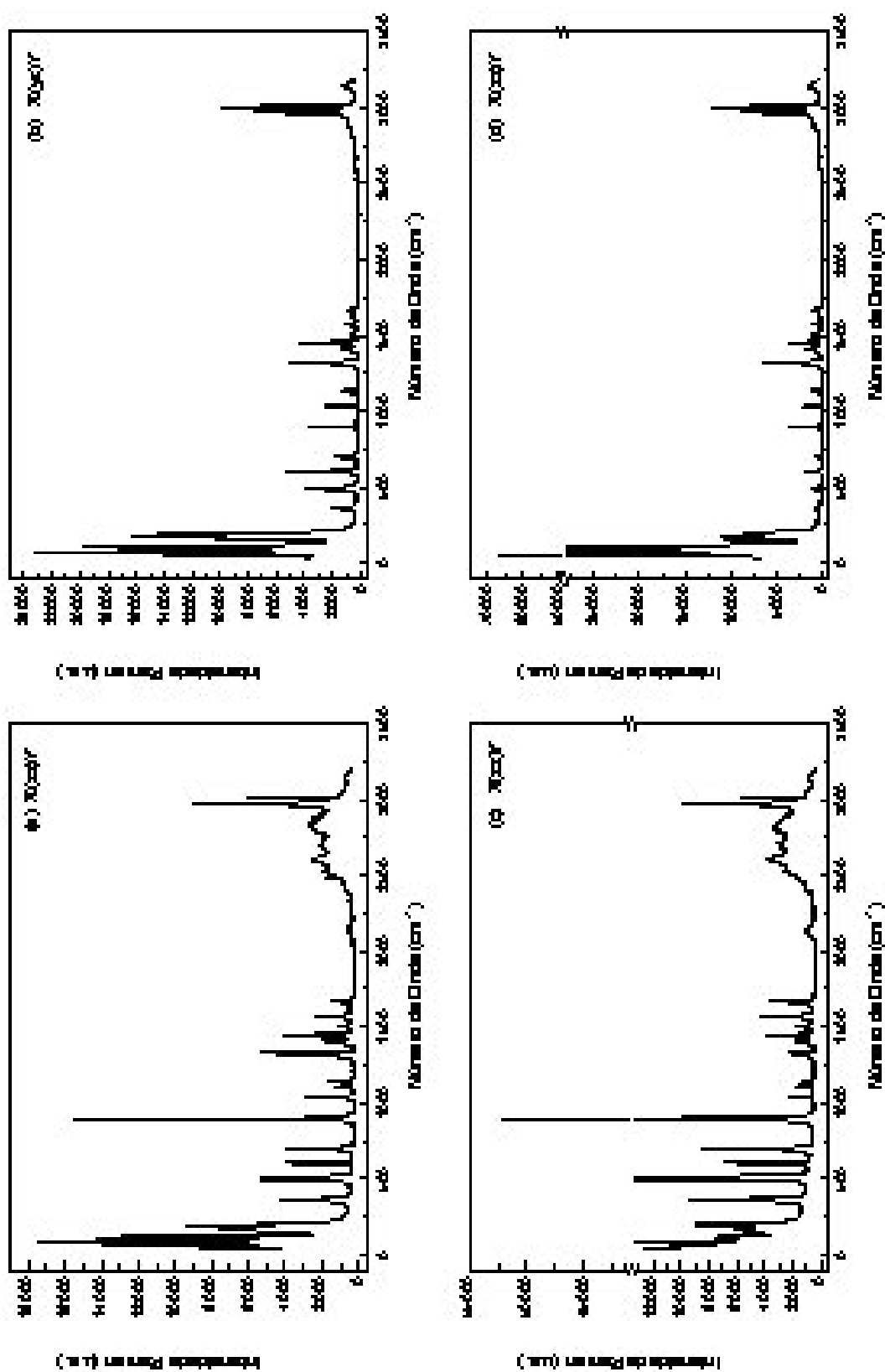


Figura 10: Espectros Raman da  $\alpha$ -glicina obtidos a temperatura ambiente nas geometrias (a) X(zx)Y, (b) X(yz)Y, (c) X(zz)Y e (d) X(yx)Y.

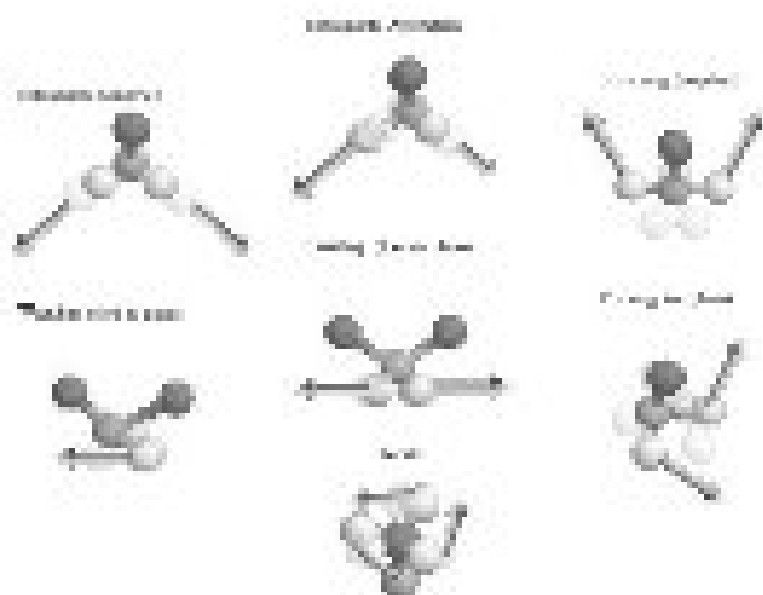


Figura 11: Representação gráfica dos tipos de vibrações e seus nomes usuais.

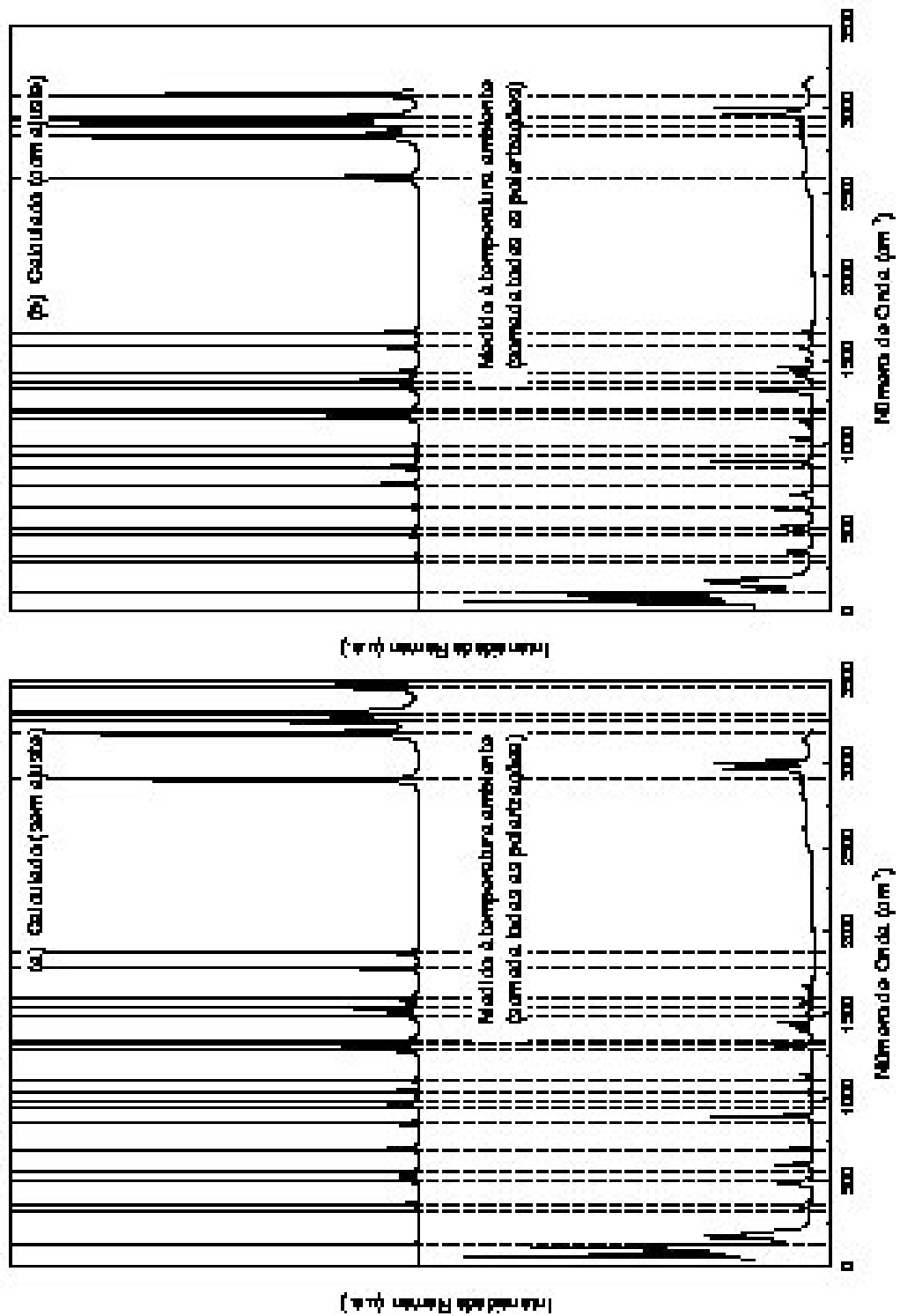


Figura 12: Comparação entre os espectros calculado e medido. Em (a) sem ajuste, e em (b) o espectro calculado teve suas frequências reduzidas em 12%. Os centros de banda calculados estão destacados por linhas tracejadas.

## ***5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS***

O uso de métodos de primeiros princípios para estudar os modos vibracionais de cristais orgânicos lança luz em importantes observações a respeito dos assinalamentos dos modos Raman. Deve-se salientar que foram feitos cálculos em uma molécula isolada, cuja unidade repete-se periódica e simetricamente em um cristal monoclinico. Esse sistema de comparação, embora usado como uma sistemática, deve ser avaliado criteriosamente, devido a natureza das ligações de hidrogênio. Os assinalamentos desta molécula mostram o típico modo torsional do  $\text{NH}_3$ , na faixa espectral de 350 a  $450 \text{ cm}^{-1}$ . Esta característica marcante parece estar presente em todos os aminoácidos. Medidas Raman feitas na amostra obtiveram espectros em diversas geometrias de espalhamento, e os resultados ainda corroboram com trabalhos recentes feitos no mesmo material[10]. O crescimento do cristal também foi uma meta bem concluída, haja visto que o controle da temperatura usado na técnica de evaporação lenta poderia resultar em outra poliforma de glicina, usando recursos parcos e restritos. Os espectros Raman podem fornecer 57 modos vibracionais, onde alguns deles podem ser filtrados através das regras de seleção de fônons por meio da geometria de espalhamento, sendo que 14 desses modos foram identificados.

Fica portanto a perspectiva de refazer estes cálculos usando condições de contorno periódicas e simetria, igualando as condições encontradas em um cristal. Além disso, deve-se usar cálculos PED (Potential Electronic Distribution) para ratificar os tipos de vibrações. É importante também, em futuros estudos, testar outros níveis de teoria e outras bases em *ab-initio* para explorar outras possibilidades. Usando a espectroscopia Raman, também pode-se verificar alterações nos modos à medida que varia a energia do sistema, seja por temperatura, pressão ou campo elétrico, para entender principalmente as ligações de hidrogênio e calcular teoricamente o seu comportamento.



## APÊNDICE A - Integral de Superposição

O grau de superposição de dois orbitais atômicos de átomos diferentes é medida pela integral de superposição,  $S$ :

$$S = \int \Psi_A^* \Psi_B d\tau \quad (\text{A.1})$$

Se o orbital atômico  $\Psi_A$  de A for pequeno sempre que o orbital  $\Psi_B$  de B for grande, ou vice-versa, o produto das respectivas amplitudes será sempre pequeno e a integral será pequena. Se  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$  forem simultaneamente grandes em uma certa região do espaço, então  $S$  pode ser grande. Se os dois orbitais atômicos normalizados forem idênticos,  $S = 1$ . Em alguns casos é possível ter fórmulas simples para as integrais de superposição e a variação de  $S$  com o comprimento da ligação pode ser lançada em um gráfico.

Consideremos, por exemplo, uma configuração em que um orbital  $s$  se superpõe a um orbital  $P_x$  de um átomo diferente. A integral sobre a região onde o produto dos orbitais é positivo é exatamente cancelada pela integral sobre a região onde o produto é negativo, e a soma é  $S = 0$ . Então, não há superposição entre os orbitais  $s$  e  $p$  nesta configuração.

## **APÊNDICE B - Propriedades Físicas dos Cristais**

Aminoácidos, bem como qualquer outra substância, podem, desde que forças de coesão estejam presentes, se arranjar em forma cristalina. Cristais são estruturas químicas cuja armação em que são dispostos os átomos ou moléculas possuem regularidade espacial. A figura 13 apresenta os sete sistemas cristalinos e a sua morfologia característica. Átomos ou moléculas que formam um cristal estão arranjados de tal forma que a posição de cada agrupamento se repete de forma regular. Estas posições são chamados de "pontos equivalentes". Assim as estruturas cristalinas de certas substâncias podem ser representadas por uma rede periódica, onde os pontos desta rede são os elementos que compõem o cristal. A periodicidade da rede depende da forma espacial da menor unidade que pode representar o cristal, e por esse motivo estas unidades são camadas de células unitárias.

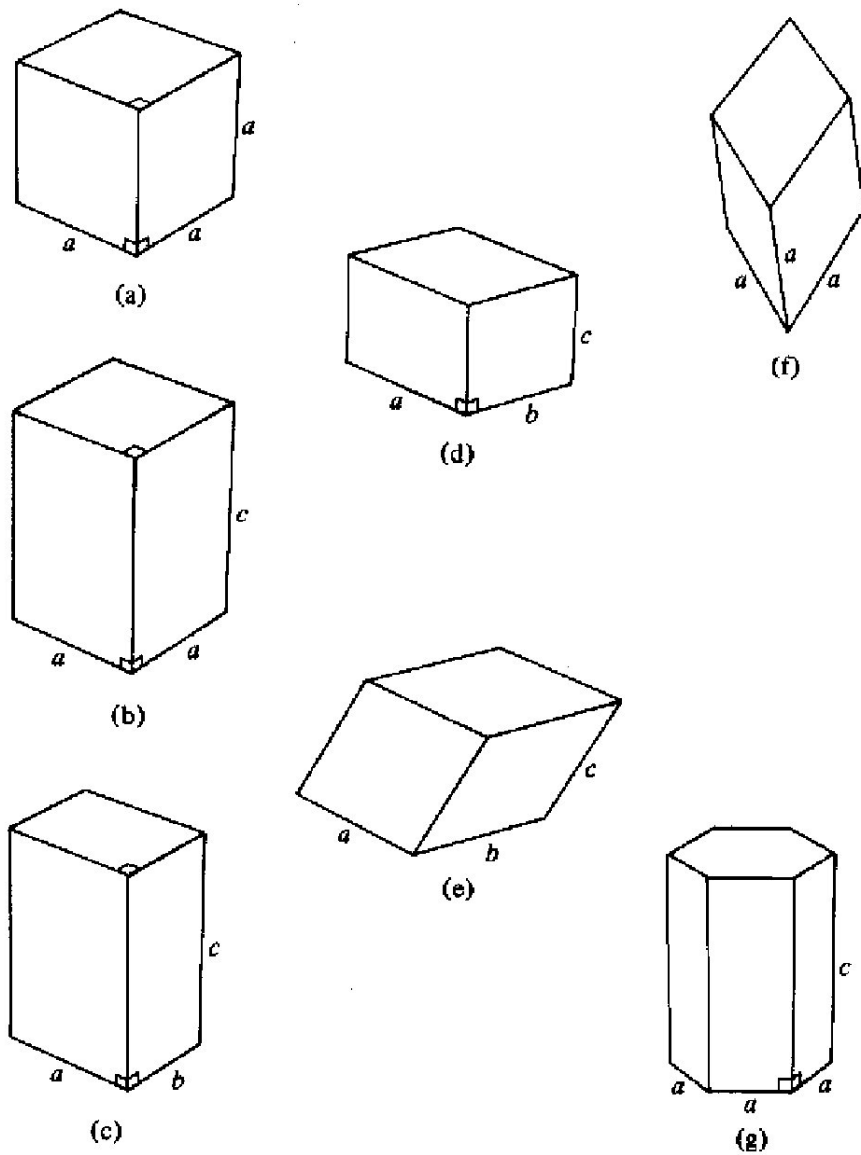


Figura 13: Os sete sistemas cristalinos: (a) cúbico; (b) tetragonal; (c) ortorrômico; (d) monoclinico; (e) triclinico; (f) trigonal; (g) hexagonal.

Esta representação geométrica atribui ao cristal propriedades matemáticas, como a invariância à mudança na sua orientação, chamadas de operações de simetria. Estas operações são importantes para calcular e entender algumas propriedades físicas, relacionadas com a rede cristalina.

Tanto os cristais quanto qualquer outra forma de compostos presentes na natureza estão suscetíveis a perturbações físicas e químicas, como variações de pressão e temperatura, reações de oxi-redução, choques mecânicos, radioatividade e uma série de outros fenômenos.

O ar, apesar de suas moléculas não se disporem espacialmente em uma rede e, portanto, não representar um cristal, é um exemplo de estudo de propagação de uma perturbação. Neste caso, uma onda mecânica. Utilizaremos este exemplo para compreender o efeito das perturbações na matéria. Newton utilizou-se de um modelo de cadeia linear onde cada ponto desta cadeia representaria uma concentração de massa, no caso o ar comprimido pelas ondas sonoras, ou numa concepção mais específica, pela pressão. Através desta idéia, Newton em 1686 calculou a velocidade do som, mas o valor não era muito próximo do valor experimental, devido a consideração do deslocamento do ar acontecer isotermicamente. Somente em 1822 Laplace considerou o fenômeno acontecendo adiabaticamente (sem haver troca de calor). Aplicando a constante adiabática na fórmula encontrada por Newton foi possível obter valores mais próximos aos observados nos experimentos.

No século XVIII, o estudo de vibrações em cadeias unidimensionais mobilizou grandes pensadores da época, entre eles, Taylor, Euler, os Bernoullis, Fourier e Lagrange. Graças aos esforços para compreensão deste problema, as contribuições para a ciência foram de grande impacto, como o problema dos autovalores, a expansão de Fourier e as séries de Taylor, o teorema da continuidade, a propagação de ondas, e por fim, a teoria de redes cristalinas.

Finalmente em 1912, Born realizou um tratado sobre dinâmica em redes cristalinas utilizando um modelo unidimensional com o cloreto de sódio. O arranjo nesta cadeia consiste em alternar a posição de dois átomos com massas diferentes, algo que Lord Kelvin havia abordado anteriormente. Restou a Born e colaboradores resolver o problema do calor específico em cristais. A solução de uma cadeia finita depende das condições de contorno. Born imaginou uma cadeia periódica cujo último elemento estaria conectado com o primeiro conforme a figura 14.

Com esta concepção, os efeitos de interface (superfície do cristal) foram eliminados,

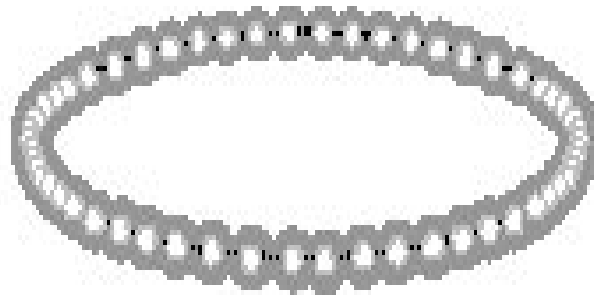


Figura 14: Aspecto ilustrativo da condição de contorno para uma cadeia linear proposta por Born.

sem perder a consistência da periodicidade da rede. Esta idéia funciona muito bem para a maioria dos problemas de dinâmica de rede, desde que consideremos os limites do cristal muito maiores que os limites da célula unitária. Considerando a cadeia de átomos idealizada por Born e as forças que os mantém coesos como molas, podemos utilizar este modelo para entender alguns comportamentos para uma rede mais generalizada, além de representar coerentemente alguns fenômenos de vibração em sólidos.

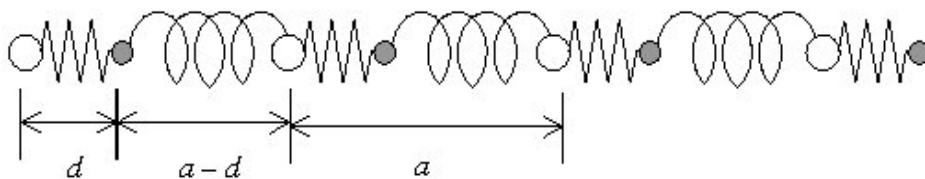


Figura 15: Cadeia diatômica linear idealizada através de sistemas massa-mola. A distância  $a$  é o comprimento da célula unitária. As outras referências indicam o comprimento das molas.

Uma perturbação neste sistema portanto implicará na mudança de posição dos elementos nos pontos da rede. Como estes estão conectados por forças aqui representadas pelo modelo de molas, os elementos da rede irão oscilar em torno de suas posições de equilíbrio. Na rede, estas oscilações serão sentidas por todos os outros elementos, e a composição do movimento dessas partículas será vista na rede como uma onda viajando por toda ela.

Em analogia ao fóton, que é a "partícula mensageira" da onda eletromagnética (ou a quantização do campo eletromagnético), aqui esta onda na rede, está representada pelo fônon, porém este, como outras perturbações na rede, não pode ser considerada como "partícula mensageira", pois não está diretamente associado a uma força elementar da natureza. Assim, recebe a denominação de "quasi-partícula".

É importante ressaltar que o fônon, sendo uma composição harmônica das oscilações dos pontos da rede, só pode existir em cristais. Os pontos da rede tem, para o espaço

tridimensional, 3 graus de liberdade para se movimentar após uma perturbação. Cada grau é um modo de vibração. Como em uma corda de violão, apenas algumas frequências são ressonantes com a frequência da perturbação, portanto esses modos de vibração são chamados de "normais". Em um cristal essas vibrações irão criar os fônons e estes, então, estarão associados consequentemente aos modos normais. Detalhes das relações matemáticas e dos mecanismos, tanto na visão clássica quanto na quântica, serão abordados mais profundamente no capítulo de considerações teóricas.

## *Referências*

- [1] FARIA, Jorge Luiz Brito de - *Propriedades vibracionais de cristais de L-arginina.HCl.H<sub>2</sub>O e de L-histidina.HCl.H<sub>2</sub>O por espectroscopia Raman e Brillouin e cálculos de primeiros princípios*, Fortaleza, 2003.
- [2] ATKINS, Peter W.;FRIEDMAN, Ronald S. *Molecular Quantum Mechanics*. 4.ed. Oxford: Oxford University Press, 2005.
- [3] DIAS, José J.C.Teixeira. *Química Quântica, Fundamentos e Métodos*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa
- [4] VILLELA, Gilberto Guimarães; BACILA, Metry e TESTALDI, Henrique - *Bi-química*. Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1978.
- [5] SOLOMONS, T. W. Grahan; MACEDO, Orácio. *Química Orgânica V. 1*. LTC: 1996.
- [6] RAMOS, Joanna Maria Teixeira de Azeredo - *Estudo Espectroscópico Vibracional de Complexos de NI(II) com os Aminoácidos Serina, Glicina e Ácido Guanidoacético*, Niterói, 2006
- [7] HOHENBERG, P.; KOHN, W. - *Inhomogeneous Electrons Gas* - Physical Review, N 3, V 136, June 1964.
- [8] VIANNA, José David M.; FAZZIO, Adalberto e CANUTO,Sylvio - *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* São Paulo: Livraria da Física Editora, 2004.
- [9] W. KOHN, L.J.Sham, Phys. Rev. 140, A1133, 1965.
- [10] BARAN, Jan; RATAJCZAK, Henryk. Polarised vibrational studies of the a-glycine single crystal Part I. Polarised Raman spectra, the Problem of effective local Raman tensors for the glycine zwitterions. *ScienceDirect*, Vibrational Spectroscopy n. 43, p. 125-139, August 2006.
- [11] HEDRA, P. J., *Journal of the Chemical Society A.*, n. 1298, 1967.
- [12] LEWIS, Ian R., HOWELL G. M., Edwards - *Handbook of Raman Spectroscopy - From the Research Laboratory*. Practical Spectroscopy Series, V. 28.
- [13] G. B. B. M. Sutherland, *Advan. Protein Chem.* **7**, 291 (1952).
- [14] F. Turba, *Aminosäuren und Peptide*. Vol III, Springer-Verlag (1955).
- [15] A. Neuberger, *Advan. Protein Chem.* **4**, 297 (1948).
- [16] J. P. Greenstein and M. Winitz, *Chemistry of the Amino Acids* Vol 1, Wiley, New York (1960).
- [17] E. D. Isaacs *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 600 (1999).
- [18] G. Turrell, *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press, London (1972).

- [19] R. J. C. Lima, *Estudos estruturais de novos cristais da família dos sulfatos e estudo dos efeitos isotópicos, de temperatura e de pressão em cristais de taurina*, Tese de Doutorado, UFC - Fortaleza (2002).
- [20] R. Taylor, O. Kennard, W. Versichel, *Acta Cryst.* **B40**, 280 (1984).
- [21] J. Dow, L. H. Jensen, S. K. Mazumdar, R. Srinivas, G. N. Ramachan, *Acta Cryst.* **B26**, 1662 (1970).
- [22] Y. Iitaka, *Acta Cryst.* **13**, 35 (1960).
- [23] H. J. Simpson, R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **20**, 550 (1966).
- [24] M. S. Nandhini, R. V. Krishnakumar, S. Natarajan, *Acta Cryst.* **C57**, 614 (2001).
- [25] T. J. Kistenmacher, G. A. Rand, R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **B30**, 2573 (1974).
- [26] S. Mukerji, T. Kar, *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science.* **31**, 3087 (2000).
- [27] T. C. Damen, S. P. S. Porto, B. Tell, *Phys. Rev.* **142**, 570 (1966).
- [28] R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **11**, 654, 1958
- [29] T. C. Damen, S. P. S. Porto, B. Tell, *Phys. Rev.* **142**, 570 (1966).
- [30] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*. Oxford: Clarendon Press., New York (1985).
- [31] N. L. Allinger *et. al.*, *Química Orgânica*. segunda edição, Guanabara, Rio de Janeiro (1978).
- [32] G. Turrell, *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press LTD, London (1972).
- [33] R. J. C. Lima, P. T. C. Freire, J. M. Sasaki, F. E. A. Melo and J. Mendes Filho, *J. Raman Spectrosc.* **33**, 625 (2002).
- [34] A. J. D. Moreno, P. T. C. Freire, I. Guedes, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho and J. A. Sanjurjo, *Braz. J. Phys.* **29**, 380 (1999).
- [35] J. Casado, J. T. López-Navarrete, F. J. Ramirez, *J. Raman Spectrosc.* **26**, 1003 (1995).
- [36] S. Forss, *J. Raman Spectrosc.* **12**, 266 (1982).
- [37] M. Diem, P. L. Polavarapu, M. Oboodi and L. A. Nafie, *J. Am. Chem.* **104**, 3329 (1982).
- [38] B. L. Silva, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, I. Guedes, M. A. Araújo Silva, J. Mendes Filho and A. J. D. Moreno, *Braz. J. Phys.* **28**, 19 (1998).
- [39] G. Dovbeshko, L. Berezhinsky, *J. Mol. Struct.* **450**, 121 (1998).
- [40] G.A. Guirgis *et al.* *J. Mol. Struct.* **613**, 15 (2002).



- 
- [41] P.L. Polavarapu, *J. Phys. Chem.* **94**, 8106 (1990)
- [42] G.W. Chantry, in: A. Anderson (Ed.), *The Raman Effect*, vol. 1, Marcel Dekker, New York, NY, Chapter 2 (1971)
- [43] L. Bencivenni et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1997)
- [44] M. A. Mroginski et al. *Biophysical Journal.* **93**, 1885 (2007)
- [45] C. Murily et. al. *Physica B.* **364**, 233 (2005)

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)