



---

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

2009

**Parâmetros físicos do cristal de  $\alpha$ -Glicina calculados por  
métodos Ab-initio**

*Waleska Gonçalves de Lima*

Orientador:

*Prof. Dr. Jorge Luiz Brito de Faria*

— março de 2009 —

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

*Waleska Gonçalves de Lima*

**Parâmetros físicos do cristal de  $\alpha$ -Glicina calculados 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

— março de 2009 —

*Não existe um caminho para a felicidade. A felicidade é o caminho.*

*Mahatma Gandhi*

“Dedico este trabalho as pessoas que mais amo na vida.”

Aos meus pais Clemente Silva de Lima e Schirley Gonçalves de Lima;

As minhas irmãs Fabíola Gonçalves de Lima e Luciana Gonçalves de Lima;

Ao meu esposo Rodrigo Inês Borges, pelo amor, dedicação e companheirismo e

Ao meu filho Vinícius Borges de Lima.

# Agradecimentos

Ao meu orientador professor Dr. Jorge Luiz Brito de Faria, por ser uma pessoa sábia, pois ao longo do trabalho demonstrou seu conhecimento, paciência e amor à pesquisa, auxiliando-me e apoiando-me em todos os momentos.

Aos docentes do mestrado, em especial ao Dr. Alberto Sebastião de Arruda, por sua luta particular em prol da pesquisa e pelo acompanhamento diário à todos os alunos.

Aos docentes do curso de Física, em especial ao Dr. Max Ross, pelo incentivo e por ter estado presente em várias etapas de minha licenciatura.

A todos os colegas que contribuíram nesta fase da minha vida, direta ou indiretamente, em especial à Douglas Gonçalves de Lima, Sidnei R. Ferreira e Thiago Jorge Nunes, que se tornaram amigos e compartilharam de meus problemas e de minhas alegrias.

Agradeço ao criador pela vida e saúde que me proporcionou caminhar até aqui.

## Resumo

Dos 22 aminoácidos que podem ser obtidos das proteínas, a Glicina (do grego glykos, “doce”, nome devido ao seu sabor adocicado) é um dos aminoácidos codificado geneticamente, sendo portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos. Apesar de ser um aminoácido simples tem sua importância como nutriente em utilização terapêutica, dentre outras aplicações. Para estudo dos cristais de Glicina obtidos por método de evaporação lenta, foi utilizado a espectroscopia como método experimental, pois muito do nosso atual conhecimento acerca da estrutura da matéria é baseada em investigações espectroscópicas. A espectroscopia usando radiação eletromagnética em todas as regiões de comprimento de onda é uma importante fonte de informação experimental para a física de átomos e moléculas, assim, medidas do comprimento de onda de linhas espectrais permitem a determinação de níveis de energia de sistemas atômicos e moleculares, sendo que uma técnica muito utilizada é a espectroscopia Raman na qual foram realizadas medidas à temperatura ambiente.

**Palavras-chave:** espectroscopia Raman, níveis de energia, ab-initio

**Área do conhecimento:** matéria condensada.

## Abstract

Of the 22 amino acids that can be gotten of proteins, the Glicina (of the Greek glykos, “candy”, name due to its adocicado flavor) is one of amino acids codified genetically, being therefore one of the components of proteins of the beings livings creature. Although to be a simple amino acid it has its importance as nutrient in therapeutical use, amongst other applications. For study of crystals of Glicina gotten by method of slow evaporation, the spectroscopy was used as experimental method, therefore very of our current knowledge concerning the structure of the substance it is based on spectroscopic inquiries. The spectroscopy using electromagnetic radiation in all regions of wavelength is one of the most important source of information for the experimental physics of atoms and molecules, thus, measures of the wave length of spectral lines allow the determination of levels of energy of atomic systems and molecular, being that one technique very used is the Raman spectroscopy in which they had been carried through measured to the ambient temperature.

**Keywords:** Raman spectroscopy, levels of energy, ab-initio

# *Conteúdo*

<b>Lista de Figuras</b>		<b>viii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>		<b>x</b>
<b>Introdução</b>		<b>1</b>
<b>1 Conceitos Gerais</b>		<b>3</b>
1.1 Aminoácidos . . . . .		3
1.2 Estrutura Cristalina . . . . .		5
<b>2 Fundamentação Teórica</b>		<b>8</b>
2.1 Introdução . . . . .		8
2.2 Campo auto-consistente de Hartree . . . . .		9
2.3 Método de Hartree-Fock . . . . .		10
2.4 Teoria do Funcional da Densidade . . . . .		14
2.5 Espectroscopia Raman . . . . .		18
2.5.1 Espalhamento inelástico ou Raman . . . . .		19
2.5.2 Teoria clássica do espalhamento Raman . . . . .		20
2.5.3 Teoria quântica do espalhamento Raman . . . . .		21
2.5.4 Aplicações da espectroscopia Raman . . . . .		23
2.6 Níveis de energia . . . . .		24
2.6.1 Diagrama dos níveis de energia . . . . .		25
2.6.2 Níveis de energia em sólidos - Método de tight-binding . . . . .		25
2.6.3 Exemplo do método de tight-binding . . . . .		28
<b>3 Descrição Experimental</b>		<b>29</b>

---

3.1	Descrição química da Glicina . . . . .	29
3.2	Preparação da amostra . . . . .	29
3.3	Aspectos gerais dos equipamentos . . . . .	30
3.4	Medidas do espalhamento Raman à temperatura ambiente . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>34</b>
4.1	Introdução . . . . .	34
4.2	Cálculos de estrutura de banda . . . . .	34
4.3	Densidade Eletrônica . . . . .	38
4.4	Espectro Vibracional . . . . .	39
4.4.1	Modos normais da $\alpha$ -Glicina . . . . .	39
4.4.2	Modos óticos . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>47</b>
	<b>Referências</b>	<b>48</b>
	<b>Apêndice</b>	<b>49</b>
	<b>Apêndice A – Determinante de Slater</b>	<b>50</b>
	<b>Apêndice B – Método Variacional</b>	<b>52</b>
	<b>Apêndice C – Rotação de moléculas diatômicas</b>	<b>54</b>

## *Lista de Figuras*

1	Grupo funcional dos aminoácidos . . . . .	5
2	Os sete sistemas cristalinos (a)cúbico; (b)tetragonal; (c) ortorrômbico; (d)monoclínico; (e)triclínico; (f)trigonal e (hexagonal) . . . . .	6
3	Célula unitária . . . . .	7
4	Espectro Raman . . . . .	22
5	Elétron próximo a um ponto da rede . . . . .	26
6	Representação da distância entre primeiros vizinhos $\vec{d} = (\vec{R} - \vec{R}')$ . . . . .	27
7	Estrutura geométrica da $\alpha$ -Glicina . . . . .	29
8	Cristal de $\alpha$ -glicina crescida por método de evaporação lenta. . . . .	30
9	Espectrômetro Raman modelo U-1000 duplo-monocromador. . . . .	33
10	Contribuição da densidade de estado dos grupos funcionais e de átomos isolados da molécula de $\alpha$ -glicina, calculadas considerando a contribuição de todos os elétrons. . . . .	36
11	Estrutura de banda da $\alpha$ -Glicina. . . . .	37
12	Superfícies equipotencias da $\alpha$ -glicina. À esquerda, $\Delta n(r) = 0,01$ . À Direita, $\Delta n(r) = 0,05$ . . . . .	39
13	Planos na célula unitária da $\alpha$ -glicina para obtenção das densidades eletrônicas. . . . .	40
14	Linhas equipotenciais e Densidade Eletrônica da $\alpha$ -glicina, vista pelo eixo (a) da célula unitária. . . . .	40
15	Linhas equipotenciais e Densidade Eletrônica da $\alpha$ -glicina, vista pelo eixo (c) da célula unitária. . . . .	41
16	Linhas equipotenciais e Densidade Eletrônica da $\alpha$ -glicina, vista pelo eixo (b) da célula unitária. . . . .	41
17	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 monoclínica, 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

- 
- 18 Espectros Raman da  $\alpha$ -glicina. (a) Calculado para o cristal de  $\alpha$ -glicina; (b) Calculado para a molécula isolada; (c) Valores experimentais. As linhas tracejadas mostram os centros de linha para os modos calculados em (a). . . . . 45
- 19 Representação pictórica do modo torsional do agrupamento  $\text{NH}_3^+$ , na célula unitária do cristal de  $\alpha$ -glicina. . . . . 46

## *Lista de Tabelas*

1	Propriedades, nomes, abreviações e estrutura dos 22 aminoácidos protéicos.	4
2	As quatorze redes de Bravais . . . . .	7
3	Tabela de caracteres para o grupo espacial $C_{2h}$ . . . . .	43

# *Introdução*

Todas as formas de vida, desde a mais simples à mais complexa, são constituídas por estruturas moleculares, assim, a existência de estruturas microscópicas, organizadas de forma harmoniosa é necessária para a atividade e funcionamento das células. Essências aos processos vitais das células, temos os polissacarídeos, os ácidos nucléicos e as proteínas. Os ácidos nucléicos são usados para compor as proteínas[1]. Por sua vez, as proteínas são polímeros de aminoácidos unidos entre si por ligações peptídicas. Em animais superiores, as proteínas são os compostos orgânicos mais abundantes, representam cerca de 50 % do peso seco dos tecidos. Do ponto de vista funcional, seu papel é fundamental, não existindo processo biológico que não dependa da presença ou da atividade deste tipo de biomolécula. As proteínas desempenham inúmeras funções distintas, como por exemplo: enzimas, hormônios, proteínas transportadoras, anticorpos e receptores de muitas células.

As proteínas são moléculas poliméricas de grande tamanho, pertencendo à categoria das macromoléculas, constituídas por um grande número de unidades monoméricas estruturais (os aminoácidos) que formam grandes cadeias. Devido a esse grande tamanho, quando são dispersas em um solvente adequado, formam soluções coloidais<sup>1</sup>, que possuem características especiais que as distinguem das soluções de moléculas pequenas.

A importância do estudo dos aminoácidos deve-se ao conhecimento de suas propriedades físicas e químicas bem como ao entendimento dos processos vitais, dessa forma é necessária a aplicação de técnicas de investigação. Neste trabalho foi cristalizado a glicina, um aminoácido simples, mas que é necessário ao funcionamento normal do sistema nervoso, da pele e dos tecidos musculares.

Esta dissertação aborda os temas de acordo com a seguinte distribuição:

No capítulo 1 são apresentadas os conceitos gerais, onde são descritos as propriedades dos aminoácidos, como características, funções, classificação, bem como seu arranjo estrutural.

No capítulo 2 são abordados como fundamentação teórica alguns métodos que auxiliaram na execução do trabalho, como: Hartree-Fock, teoria do funcional da densidade, espalhamento Raman e ainda uma breve discussão sobre níveis de energia.

---

<sup>1</sup>Colóides são sistemas nos quais um ou mais componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de  $1nm$  a  $1\mu m$ , ou seja, ela se refere a sistemas contendo tanto moléculas grandes como partículas pequenas.

No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais realizados, desde a descrição e preparação da amostra até suas medidas.

No capítulo 4 os resultados e discussões sobre a estrutura de banda, densidade de estado e espectro vibracional das medidas realizadas.

No capítulo 5, temos a conclusão e as perspectivas futuras do trabalho. Finalizando com apêndices que complementam o desenvolvimento de capítulos anteriores.

# 1 CONCEITOS GERAIS

## 1.1 Aminoácidos

Os aminoácidos são blocos formadores das proteínas (moléculas gigantes constituídas de inúmeros aminoácidos ligados entre si), ou seja, são compostos químicos, que podem ser sintetizados por todos os organismos vivos (animais e vegetais) e contém um radical básico ( $-NH_2$ ) e outro ácido ( $-CO_2H$ )[2]. Em estado sólido e seco, os aminoácidos existem como íons dipolares<sup>1</sup>, ou seja, uma forma em que o grupo carboxila se apresenta como íon carboxilato,  $-CO_2^-$ , e o grupo amino como íon amino  $-NH_3^+$ .

A forma do aminoácido predominante em uma solução depende do pH da solução e da natureza do aminoácido. Em soluções muito ácidas, todos os aminoácidos estão presentes como cátions, em soluções fortemente alcalinas estão presentes como ânions e com um certo pH intermediário, o chamado ponto isoelétrico (pI), a concentração do íon dipolar é máxima e as concentrações dos ânions e cátions são iguais[3].

Dos grupos de polímeros biológicos (biopolímeros), as proteínas tem as mais diversas funções. As proteínas tem traços comuns que nos permitem revelar as respectivas estruturas e compreender as respectivas propriedades, apesar da diversidade de funções, pois possui muitos tamanhos e formas. Cada aminoácido participa no metabolismo colaborando com uma função específica, sendo que a Glicina é um dos aminoácidos codificados geneticamente, sendo portanto um dos componentes das proteínas dos seres vivos. Devido à sua simplicidade estrutural, este aminoácido tende a ser conservado evolucionariamente em proteínas como o citocromo (C), a mioglobina e a hemoglobina, sendo ainda o único aminoácido que não apresenta atividade óptica.<sup>2</sup>[4]. A atividade óptica de uma substância depende de arranjos espaciais dos átomos e moléculas no cristal, arranjos estes que desaparecem quando a molécula orientam-se ao acaso no estado líquido ou gasoso[5].

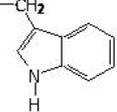
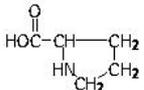
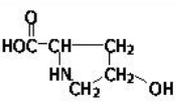
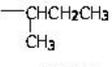
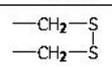
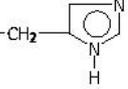
Dos 22 aminoácidos que podem ser obtidos das proteínas, obtemos três grupos diferentes (Tabela 1), com base nas estruturas das respectivas cadeias laterais ou Ramais (neutros, ácido e básico), conforme a Figura 1, onde o agrupamento polimérico (R) é que distingue cada tipo de aminoácido.

---

<sup>1</sup>Os íons dipolares são também chamados zwitterions, do alemão

<sup>2</sup>A atividade óptica é o resultado de uma certa torção nas órbitas dos elétrons nas moléculas ou cristais sob a ação de um campo elétrico oscilatório.

Tabela 1: Propriedades, nomes, abreviações e estrutura dos 22 aminoácidos protéicos.

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		
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—C(=NH)—NH <sub>2</sub>
	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

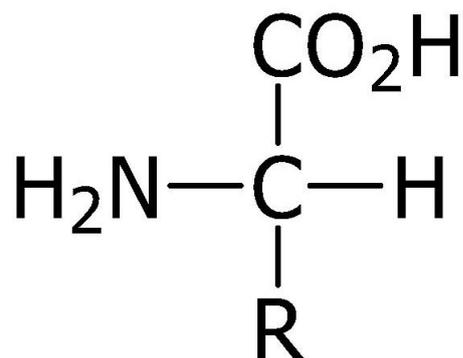


Figura 1: Grupo funcional dos aminoácidos

Os compostos com propriedades neutras, básicas ou ácidas são classificados em  $\alpha$  aminoácidos quando o grupo carboxílico e amino estão ligados pelo mesmo carbono. Com o afastamento destes grupos de ligação, os aminoácidos se classificam em  $\beta$  aminoácidos (2 carbonos de distância),  $\gamma$  aminoácidos (3 carbonos),  $\delta$  aminoácidos (4 carbonos) ou  $\epsilon$  aminoácidos (mais de 4 carbonos de distância). Essa classificação diferencia os aminoácidos quanto à sua estrutura, pois quase todos os aminoácidos de ocorrência natural possui a forma  $\alpha$  com a configuração L no carbono; sendo que tal configuração foi constatada pelo físico francês do século XIX Jean Baptista Biot, ao verificar que inúmeras substâncias orgânicas naturais tinham a propriedade de desviar o plano da luz polarizada, produzindo uma rotação, como consequência do arranjo molecular dos compostos, sendo que tal desvio poderia ser produzido tanto no sentido horário, quanto no anti-horário, em relação ao eixo vertical da luz polarizada, recebendo assim o prefixo D (dextrógiro) para os desvios à direita (horário) e L (levrógiro) para os desvios à esquerda (anti-horário)[1].

## 1.2 Estrutura Cristalina

Os aminoácidos através de forças de coesão podem se arranjar em forma cristalina. Um cristal pode ser definido como um arranjo periódico de átomos ou moléculas em três dimensões, diferenciando assim de um líquido ou gás. Existe uma classe de sólidos que, embora os átomos permaneçam em posições fixas, estes não se organizam em uma estrutura cristalina. Estes sólidos são denominados amorfos. A Figura 2 apresenta os sete sistemas cristalinos e a sua morfologia característica.

Para representar um cristal é comum introduzir uma entidade matemática chamada rede, onde se ignora a composição atômica real do cristal e os átomos são substituídos por um conjunto de pontos imaginários que guardam uma relação fixa com o arranjo atômico

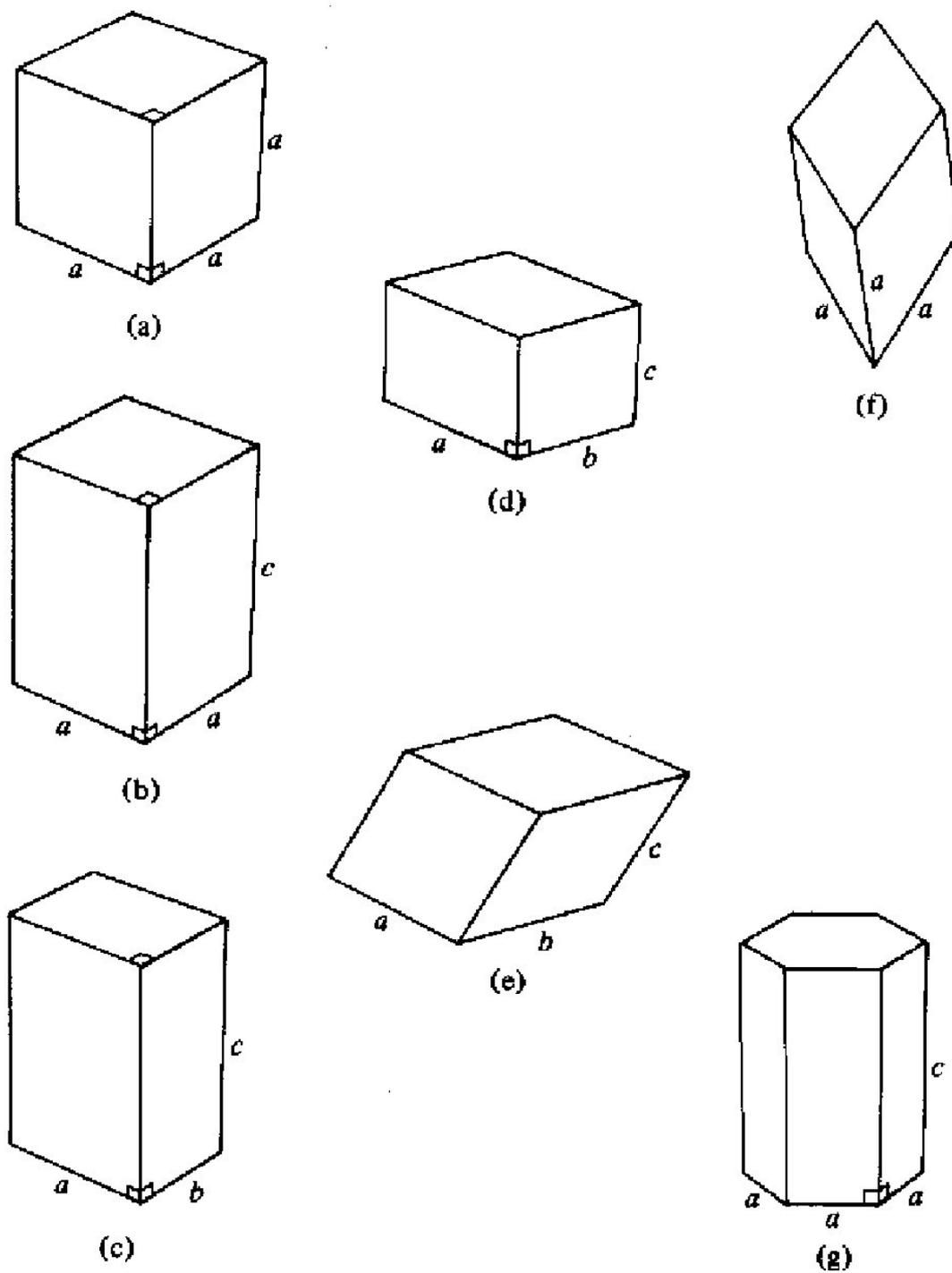


Figura 2: Os sete sistemas cristalinos (a)cúbico; (b)tetragonal; (c) ortorrômico; (d)monoclinico; (e)triclinico; (f)trigonal e (g)hexagonal)

real. A rede é uma espécie de “esqueleto” ou suporte sobre a qual o cristal é construído. Os átomos que substituem os pontos da rede ou guardam uma relação fixa com estes, constituem a base de uma estrutura cristalina. A periodicidade da rede depende da forma espacial da menor unidade que pode representar o cristal e por esse motivo estas unidades são chamadas de células unitárias. As dimensões e forma da célula unitária podem ser descritas por três vetores,  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ , que são chamados eixos cristalográficos, por três comprimentos  $a$ ,  $b$  e  $c$  ou por três ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , conforme a Figura 3[6].

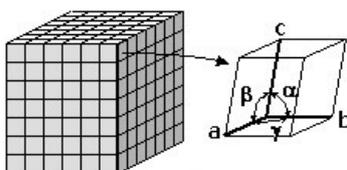


Figura 3: Célula unitária

Os setes sistemas cristalinos mostrados na Figura 2 são construídos colocando pontos de rede nos vértices das células unitárias. Contudo, a exigência de que cada ponto de rede possua idêntica vizinhança permite a existência de outras redes de pontos, além das sete acima mencionadas, conforme determinou Auguste Bravais em 1848. Estas são conhecidas como redes de Bravais e são em número de quatorze, sendo sete constituídas por células unitárias primitivas ou simples (P), pois possuem pontos somente nos vértices e sete por células unitárias não-primitivas conhecidas como: Face centrada (FC), corpo centrado (CC) ou base centrada (BC), que possuem mais de um ponto de rede por célula. As quatorze rede de Bravais estão descritas na Tabela 2, coluna 3[7].

Sistema	Comprimentos	ângulos	Redes de Bravais
Cúbico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^0$	P, I e F
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^0$	P e I
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^0$	P, I, C e F
Trigonal	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^0$	P
Hexagonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^0, \gamma=120^0$	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma=90^0 \neq \beta$	P e C
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$	P

Tabela 2: As quatorze redes de Bravais

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Introdução

Para a solução de um sistema de muitos elétrons podemos utilizar os cálculos ab-initio ou de primeiros princípios, que baseiam-se na resolução da equação de Schroedinger, não utilizando parâmetros empíricos ou dados experimentais na expressão do hamiltoniano, e fornecem a partir da solução da equação de Schroedinger, valores das grandezas fundamentais dentre outras propriedades da estrutura eletrônica da matéria (átomos, moléculas e sólidos), baseando-se em geral, no conceito de orbitais (qualquer função de onda dependente das coordenadas de um único elétron), assim podemos mostrar que, com certo grau de aproximação, transformamos o sistema num problema tratável.

Como a solução exata da equação de Schroedinger para um sistema molecular polieletrônico não é praticável devido ao grande número de elementos interagentes, é necessária a utilização de aproximações. Uma importante aproximação segundo o qual cada elétron se move sob a ação de um campo médio arbitrário, resultante da atração do núcleo e da repulsão média dos outros elétrons é conhecida como campo auto consistente (self-consistent field - SCF) ou aproximação de Hartree, onde substitui-se as repulsões intereletrônicas instantâneas que cada elétron experimenta na realidade por um efeito médio, devido ao campo elétrico produzido pelos elétrons vizinhos mais próximos.

Outra maneira de resolver o problema consiste em utilizar como objeto fundamental a densidade eletrônica total  $\rho$ , ou seja, a equação de Schroedinger de N elétrons com a função de onda com  $3N$  variáveis (não considerando o spin) pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis, através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que foi proposta por Hohenberg e Kohn em 1964, pelo qual Walter Kohn recebeu o prêmio Nobel de Química em 1998[8].

Podemos ainda investigar a estrutura molecular, pela técnica de espectroscopia Raman, através do espalhamento de luz, ou seja, através da interação da radiação eletromagnética com a matéria, revelando assim várias características do material[9].

## 2.2 Campo auto-consistente de Hartree

No método do campo auto-consistente considera-se a aproximação de Born- Oppenheimer, na qual se admite que os núcleos estejam fixos enquanto os elétrons se movem uns em relação aos outros, podendo assim, resolver a parte cinética da equação de Schroendinger para obter as funções de onda do sistema.

Considerando um gás de elétrons, como um sistema de partículas não interagentes (a repulsão coulombiana é desprezada), o hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}(\vec{r}_i) \quad (2.1)$$

onde  $\hat{h}(\vec{r}_i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} + V(\vec{r}_i)$  é um operador que atua somente sobre o elétron indicado pelas coordenadas  $\vec{r}_i$  e possui um conjunto de autofunções.

$$\hat{H}_e \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.2)$$

onde  $E_i$  indica as autoenergias.

O hamiltoniano dado pela equação (2.1) depende apenas das coordenadas espaciais dos elétrons  $\vec{r}$ . Porém, para descrever completamente um elétron é necessário especificar também seu spin; podendo fazer isto introduzindo duas funções  $\alpha(\omega)$  representando um spin up ( $\uparrow$ ) e  $\beta(\omega)$  representando um spin down ( $\downarrow$ ), onde  $\omega$  é uma variável de identificação eletrônica. As funções de spin formam uma base ortonormal:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (2.3)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (2.4)$$

Dessa forma, podemos expressar completamente o estado de um elétron, onde cada orbital (função de onda dependente das coordenadas de um único elétron) espacial forma dois diferentes orbitais de spin, sendo:

$$\psi(x) = \begin{Bmatrix} \phi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \phi(\vec{r})\beta(\omega) \end{Bmatrix} \quad (2.5)$$

Assim, o elétron é descrito não apenas pelas coordenadas espaciais  $\vec{r}$ , mas também pela coordenada de spin  $\omega$ , sendo o conjunto de quatro coordenadas denotada por  $x$ .

Contudo o conjunto de autofunções dado pela equação (2.2) se torna

$$\hat{H}\Psi^H(x) = E_i^H\Psi^H(x) \quad (2.6)$$

Esta equação é satisfeita por uma função de onda do tipo:

$$\Psi^H(x) = \psi_{w(1)}(\vec{x}_1)\psi_{w(2)}(\vec{x}_2)\psi_{w(3)}(\vec{x}_3)\dots\psi_{w(Ne)}(\vec{x}_{Ne}) \quad (2.7)$$

A função de onda descrita acima é conhecida como produto de Hartree. As limitações do produto de Hartree reside no fato de não levar em conta que os elétrons são indistinguíveis (atribui a cada elétron um orbital bem definido  $\psi_w$ ) e de não satisfazer o princípio de anti-simetria da função de onda do sistema (princípio de exclusão de Pauli). No princípio de exclusão de Pauli, a função de onda de um sistema de muitos elétrons deve ser anti-simétrica com respeito à permutação da coordenada  $x$  entre quaisquer dois elétrons, ou seja:  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_n)$ .

Essa limitação é corrigida no método de Hartree Fock, ao considerar uma função de onda do tipo determinante de Slater (Apêndice A ).

## 2.3 Método de Hartree-Fock

Em estrutura eletrônica, o método de Hartree-Fock, busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons, considerando apenas um determinante de Slater. A melhor aproximação obtida com a utilização de produtos de funções monoelétrônicas na representação de funções polieletrônicas, devido à dificuldade encontrada na manipulação de funções eletrônicas de várias variáveis, é obtido aplicando o princípio variacional (Apêndice B ) a uma função de onda atômica.

Considerando o princípio variacional, o sistema descrito pelo hamiltoniano  $\hat{H}$  minimiza o funcional

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.8)$$

Onde a função de onda  $|\Psi\rangle = |\psi_{w(1)}, \psi_{w(2)}, \dots, \psi_{w(Ne)}\rangle$  é construída através do determinante de Slater normalizado. O objetivo do método autoconsistente de Hartree Fock é obter o conjunto de orbitais:  $\{\psi_{w(1)}, \psi_{w(2)}, \dots, \psi_{w(Ne)}\}$  capaz de minimizar o funcional  $E|\Psi\rangle$ , determinando uma aproximação para o verdadeiro estado fundamental.

Considerando o hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{Ne} \hat{h}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j=1, j \neq i}^{Ne} V(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (2.9)$$

onde:

$$\hat{h}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{Nn} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.10)$$

Sendo o primeiro termo a energia cinética dos elétrons e o segundo a energia potencial de interação elétron-núcleo ( $V_{e-n}(\vec{r}, \vec{R})$ ) e

$$V(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.11)$$

é a energia potencial de interação elétron-elétron.

Inserindo este hamiltoniano e o determinante de Slater normalizado na equação (2.8), temos:

$$\begin{aligned} E\langle \Psi \rangle &= \langle \psi_{w(1)} \psi_{w(2)} \dots \psi_{w(Ne)} | \sum_{i=1}^{Ne} \hat{h}(\vec{r}_i) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j=1, j \neq i}^{Ne} V(\vec{r}_i, \vec{r}_j) | \psi_{w(1)} \psi_{w(2)} \dots \psi_{w(Ne)} \rangle = \\ &= \sum_{i=1}^{Ne} \langle \psi_{w(1)} \psi_{w(2)} \dots \psi_{w(Ne)} | \hat{h}(\vec{r}_i) | \psi_{w(1)} \psi_{w(2)} \dots \psi_{w(Ne)} \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j=1, j \neq i}^{Ne} \langle \psi_{w(1)} \psi_{w(2)} \dots \psi_{w(Ne)} | V(\vec{r}_i, \vec{r}_j) | \psi_{w(1)} \psi_{w(2)} \dots \psi_{w(Ne)} \rangle. \end{aligned} \quad (2.12)$$

O funcional resultante possui dois termos, um dependendo dos operadores de um elétron  $\hat{h}(\vec{r}_i)$ , e outro dependendo dos operadores de dois elétrons  $V(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ . Pode-se mostrar, usando as propriedades dos determinantes, que:

$$\begin{aligned} &\sum_{i=1}^{Ne} \langle \psi_{w(1)} \psi_{w(2)} \dots \psi_{w(Ne)} | \hat{h}(\vec{r}_i) | \psi_{w(1)} \psi_{w(2)} \dots \psi_{w(Ne)} \rangle = \\ &= \sum_{i=1}^{Ne} \langle \psi_i(\vec{x}) | \hat{h}(\vec{r}) | \psi_i(\vec{x}) \rangle, \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j=1, j \neq i}^{Ne} \langle \psi_{w(1)}, \psi_{w(2)}, \dots, \psi_{w(Ne)} | V(\vec{r}_i, \vec{r}_j) | \psi_{w(1)}, \psi_{w(2)}, \dots, \psi_{w(Ne)} \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j=1, j \neq i}^{Ne} \langle \psi_i(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}') | V(\vec{r}, \vec{r}') | \psi_i(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}') \rangle + \end{aligned}$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j=1, j \neq i}^{Ne} \langle \psi_i(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}') | V(\vec{r}, \vec{r}') | \psi_i(\vec{x}') \psi_j(\vec{x}) \rangle \quad (2.14)$$

O funcional da energia passa a ser uma função dos orbitais de spin  $\psi_i(\vec{x})$ :

$$\begin{aligned} E[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{Ne}] &= \sum_{i=1}^{Ne} \langle \psi_i(\vec{x}) | \hat{h}(\vec{r}) | \psi_i(\vec{x}) \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j=1, j \neq i}^{Ne} \langle \psi_i(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}') | V(\vec{r}, \vec{r}') | \psi_i(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}') \rangle + \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j=1, j \neq i}^{Ne} \langle \psi_i(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}') | V(\vec{r}, \vec{r}') | \psi_i(\vec{x}') \psi_j(\vec{x}) \rangle. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Para minimizar o funcional com respeito aos orbitais de spin, utiliza-se o vínculo de ortonormalização:

$$\langle \psi_i(\vec{x}) | \psi_j(\vec{x}) \rangle = \delta_{ij} \quad (2.16)$$

Este vínculo pode ser introduzido através da técnica dos multiplicadores de Lagrange, definindo um novo funcional:

$$\begin{aligned} \Lambda[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{Ne}] &= E[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{Ne}] + \\ &- \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j=1}^{Ne} \lambda_{ij} [\langle \psi_i(\vec{x}) | \psi_j(\vec{x}) \rangle - \delta_{ij}]. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Nesta equação, os  $\delta_{ij}$  formam um conjunto de multiplicadores de Lagrange. Como  $\Lambda[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{Ne}]$  é real e  $\langle \psi_i(\vec{x}) | \psi_j(\vec{x}) \rangle = \langle \psi_j(\vec{x}) | \psi_i(\vec{x}) \rangle^*$ , os multiplicadores de Lagrange devem ser elementos de uma matriz hermitiana:

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$$

Calculando a variação de  $\Lambda[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{Ne}]$ , temos:

$$\begin{aligned} \delta\Lambda[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{Ne}] &= \sum_{i=1}^{Ne} \langle \delta\psi_i(\vec{x}) | \hat{h}(\vec{r}) | \psi_i(\vec{x}) \rangle + \\ &+ \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j=1}^{Ne} \langle \delta\psi_i(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}') | V(\vec{r}, \vec{r}') | \psi_i(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}') \rangle + \\ &- \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j=1}^{Ne} \langle \delta\psi_i(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}') | V(\vec{r}, \vec{r}') | \psi_i(\vec{x}') \psi_j(\vec{x}) \rangle + \\ &- \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j=1}^{Ne} \lambda_{ji} \langle \delta\psi_i(\vec{x}) | \psi_j(\vec{x}) \rangle + \text{complexo conjugado}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Definimos os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente  $\hat{J}_i$  e  $\hat{K}_i$ .

$$\begin{aligned} \hat{J}_i(\vec{x})\psi_j(\vec{x}) &= \left[ \int \psi_i^*(\vec{x}')V(\vec{r}, \vec{r}')\psi_i(\vec{x}')d\vec{x}' \right] \psi_j(\vec{x}) = \\ & \left[ \int \frac{\psi_i^*(\vec{x}')\psi_i(\vec{x}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{x}' \right] \psi_j(\vec{x}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} \hat{K}_i(\vec{x})\psi_j(\vec{x}) &= \left[ \int \psi_i^*(\vec{x}')V(\vec{r}, \vec{r}')\psi_j(\vec{x}')d\vec{x}' \right] \psi_i(\vec{x}) = \\ & \left[ \int \frac{\psi_i^*(\vec{x}')\psi_j(\vec{x}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{x}' \right] \psi_i(\vec{x}) \end{aligned} \quad (2.20)$$

O operador de Coulomb representa o potencial médio local em  $\vec{x}$  criado pela presença de um elétron no estado  $\psi_i$ . A origem do termo de troca é o caráter anti-simétrico do determinante de Slater. É interessante notar que  $\hat{K}_i(\vec{x})\psi_i(\vec{x}) = \hat{J}_i(\vec{x})\psi_i(\vec{x})$ .

Reescrevendo a equação (2.18) em função dos operadores de Coulomb e de troca(exchange), temos:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{Ne} \int \delta\psi_i^*(\vec{x}) \left[ \hat{h}(\vec{r})\psi_i(\vec{x}) + \sum_{j=1}^{Ne} (\hat{J}_j(\vec{x}) - \hat{K}_j(\vec{x}))\psi_i(\vec{x}) - \sum_{j=1}^{Ne} \lambda_{ji}\psi_j(\vec{x}) \right] d\vec{x} \\ + \text{complexo conjugado} = 0. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Definindo o operador de Fock como:

$$\hat{F}(\vec{x}) = \hat{h}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{Ne} (\hat{J}_j(\vec{x}) - \hat{K}_j(\vec{x})). \quad (2.22)$$

Com a definição do operador de Fock, obtemos a equação (2.18) na seguinte forma:

$$\begin{aligned} \delta\Lambda [\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{Ne}] &= \sum_{i=1}^{Ne} \int \delta\psi_i^*(\vec{x}) \left[ \hat{F}(\vec{x})\psi_i(\vec{x}) - \sum_{j=1}^{Ne} \lambda_{ji}\psi_j(\vec{x}) \right] d(\vec{x}) \\ & + \text{complexo conjugado} = 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Para obter a igualdade, como  $\delta\psi_i^*$  é arbitrário, a expressão entre colchetes deve ser zero para todos os valores de i. Assim,

$$\hat{F}(\vec{x})\psi_i(\vec{x}) = \sum_{j=1}^{Ne} \lambda_{ji}\psi_j(\vec{x}) \quad (2.24)$$

A equação acima é conhecida como Hartree Fock não-canônica, podendo-se tornar

diagonal (forma canônica), através de transformações unitárias que produz novos orbitais  $\psi_i$ , sendo que a equação de Hartree-Fock canônica é dada por:

$$\hat{F}(\vec{x})\psi_i(\vec{x}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{x}). \quad (2.25)$$

## 2.4 Teoria do Funcional da Densidade

A DFT encontra-se em expansão com grandes potencialidades, pois aborda a solução do problema de N elétrons, substituindo a função de onda (4N coordenadas, sendo 3 coordenadas espaciais e o spin) pela densidade eletrônica (descreve a distribuição de carga em uma molécula), que é apenas função de três coordenadas de espaço e recorrendo a um sistema de equações monoeletrônicas autoconsistentes, as equações de Kohn Sham.

Esta teoria está alicerçada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (1964)[11], sendo:

1º. O potencial externo  $\nu(\vec{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ .

Considerando  $\psi$  o estado fundamental do sistema caracterizado por um Hamiltoniano com um potencial externo  $\nu(\vec{r})$ , onde:

$$H = T + U + V \quad (2.26)$$

sendo que a energia cinética é dada por:

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \vec{\nabla}\psi^*(\vec{r})\vec{\nabla}\psi(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.27)$$

A energia potencial

$$V \equiv \int \nu(\vec{r})\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d(\vec{r}) \quad (2.28)$$

e a energia de interação

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^*(\vec{r})\psi^*(\vec{r}')\psi(\vec{r}')\psi(\vec{r})d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.29)$$

Considerando ainda que exista um outro potencial externo  $\nu'(\vec{r})$  resultando em  $H'$  e um estado fundamental  $\psi'$ , onde por hipótese  $\rho(\vec{r})$  é a mesma para os dois potenciais.

Verificamos que  $\nu(\vec{r})$  é o único funcional de  $\rho(\vec{r})$  à partir de uma constante trivial.

$$\nu'(\vec{r}) - \nu(\vec{r}) = \text{constante}$$

Utilizando o princípio variacional (Apêndice B), temos:

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle \quad (2.30)$$

$$E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle \quad (2.31)$$

ou

$$E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H + V' - V | \psi \rangle \quad (2.32)$$

$$E' < E + \int \nu' - \int \nu \quad (2.33)$$

Como:

$$V \equiv \int \nu(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r}$$

onde,

$$\rho(\vec{r}) \equiv \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \quad (2.34)$$

é a densidade eletrônica no estado  $\Psi$ . Temos,

$$V = \int \nu(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.35)$$

Assim,

$$E' < E + \int [\nu'(\vec{r}) - \nu(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.36)$$

Se repetirmos o procedimento para E, teremos:

$$E < E' + \int [\nu(\vec{r}) - \nu'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.37)$$

ou seja,

$$E' = E < E + E' \quad (2.38)$$

Ao assumir a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$  para  $\nu \neq \nu'$  obtem-se  $\psi \neq \psi'$ , assim conclui-se

que a unicidade de  $\rho(\vec{r})$  exige considerar  $\psi = \psi'$ .

Dessa forma a  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão.

2ª. A energia do estado fundamental  $E_0(\vec{\rho})$  é mínima para a densidade  $\rho(\vec{r})$  exata.

$$E[\rho] = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2.39)$$

$$E[\rho] = \langle \psi | T + U + V | \psi \rangle \quad (2.40)$$

Considerando:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &\longrightarrow \psi \\ \rho_o &\longrightarrow H \end{aligned}$$

Então:

$$\rho \neq \rho_o \longrightarrow \psi \neq \psi_o \longrightarrow E > E_o$$

$$\rho = \rho_o \longrightarrow \psi = \psi_o \longrightarrow E = E_o$$

Considerando a equação (2.40), onde:

$$E[\rho] = \langle \psi | T + U | \psi \rangle + \langle \psi | V | \psi \rangle$$

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | V | \psi \rangle$$

temos que  $F[\rho]$  é o funcional universal, válido para qualquer sistema coulombiano.

Para o estado fundamental,

$$E[\rho_o] = F[\rho_o] + \langle \psi_o | V | \psi_o \rangle$$

Aplicando o teorema variacional

$$E[\rho_o] < E[\rho] \quad (2.41)$$

Para um dado potencial  $\nu(\vec{r})$

$$E_\nu[\rho] = \int \nu(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho] \quad (2.42)$$

Assim para um correto  $\rho(\vec{r})$ ,  $E_\nu[\rho]$  assume um valor mínimo.

Devido às interações de Coulomb serem de longo alcance, é conveniente separar do funcional universal  $F[\rho]$  a parte coulombiana clássica.

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] \quad (2.43)$$

onde  $G[\rho]$  é um funcional universal. Tal que:

$$E_\nu[\rho] = \int \nu(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] \quad (2.44)$$

onde:

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.45)$$

que é respectivamente a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com  $\rho(\vec{r})$  e a energia de correlação e troca de um sistema interagente com  $\rho(\vec{r})$ .

Através da energia de correlação e troca (funcional) define-se o potencial:

$$V_{xc}[\vec{r}] = \frac{dE_{xc}[\rho(\vec{r})]}{d\rho(\vec{r})} \quad (2.46)$$

O potencial correlação e troca representa a diferença mais significativa entre os métodos de Hartree Fock e DFT, pois a qualidade dos resultados obtidos é função principal do tipo de potencial  $V_{xc}$ .

Obtem-se a solução da equação resolvendo a equação de Schoedinger de uma partícula:

$$h^{KS}\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.47)$$

$$h^{KS} = T + V^{KS}(\rho) \quad (2.48)$$

Assim,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{KS}[\rho]\right)\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.49)$$

O potencial de Kohn Sham é um potencial efetivo, que é um funcional da  $\rho(\vec{r})$ .

$$V^{KS}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.50)$$

onde:

$$V_{ext}(\vec{r}) = - \sum_A \frac{Z_A}{|r - R_A|} \quad (2.51)$$

é o potencial atrativo entre elétrons e núcleos e,

$$V_H = \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.52)$$

é o termo relativo ao campo médio sentido pelo elétron devido à interação de coulomb com os outros e,

$$V_{xc} = \frac{\int E_{xc}}{\int \rho} \quad (2.53)$$

é o termo correlação-troca, que inclui todos os termos não triviais da interação.

Para resolver os termos não triviais dessa interação usam-se aproximações como LDA, LSDA, GGA.

## 2.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que permite obter de forma direta ou indireta, informações sobre a estrutura molecular, bem como níveis de energia e ligações químicas de átomos ou moléculas, através do espalhamento de luz, onde uma pequena parte da radiação deverá ser espalhada em todas as direções, sendo chamado de espalhamento Rayleigh ou "elástico", sendo que quando a frequência desta luz for a mesma do feixe incidente, temos o espalhamento Raman ou "inelástico", onde o espalhamento produz fótons com frequência acima ou abaixo da frequência da luz incidente, com diferentes comprimentos de onda.

O espalhamento elástico, proposto em 1871 por Rayleigh foi baseado no estudo da luz desde as observações de Da Vinci, às análises de Newton e nos experimentos com luz e partículas em suspensão em líquidos e no ar, de Tyndall (1869). Já o espalhamento inelástico inspirado no trabalho de Rayleigh e baseado no efeito já previsto teoricamente por Smekal (1923), foi descrito experimentalmente pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman no ano de 1928 [9]. Raman descobriu que o comprimento de onda visível

de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas difere daquele do feixe incidente e, ainda mais, que os deslocamentos de comprimento de onda dependem da estrutura química das moléculas responsáveis pelo espalhamento. Ele recebeu o prêmio Nobel de Física em 1931 por esta descoberta e pela exploração sistemática desse fenômeno.

A teoria do espalhamento Raman, mostra que o fenômeno resulta do mesmo tipo de alterações vibracionais quantizadas que estão associadas com a absorção no infravermelho. Assim, a diferença de comprimento de onda entre a radiação visível incidente e a espalhada corresponde a comprimentos de onda na região do infravermelho médio.

O espectro do espalhamento Raman e o espectro de absorção no infravermelho de uma determinada espécie se assemelham muito. Há, no entanto, diferenças práticas entre os dois métodos, sendo que, uma vantagem importante dos espectros Raman sobre os de infravermelho está no fato de que a água não causa interferência, assim, os espectros Raman podem ser obtidos de soluções aquosas[12].

### 2.5.1 Espalhamento inelástico ou Raman

O espalhamento Raman é um espalhamento inelástico de radiação eletromagnética monocromática<sup>1</sup> que interage com as moléculas. Considerando que as transições que ocorrem entre os níveis de energia em uma molécula, são observadas de acordo com o tipo de nível envolvido: eletrônico, vibracional ou rotacional, e que o espalhamento Raman é originado através da interação da radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos, verificamos que esse espalhamento é uma forma indireta de observar os espectros vibracionais, transferindo para a região do visível as informações que seriam obtidas no infravermelho.

Na espectroscopia Raman não se observa a absorção de energia da radiação incidente, este efeito está ligado ao fenômeno de mudança de frequência que usa uma radiação monocromática que é espalhada pela molécula. Na realidade usa-se luz, de comprimento de onda arbitrário, cuja frequência está distante daquelas das vibrações moleculares. O que ocorre no efeito Raman é um espalhamento da luz incidente, que após o processo, se apresenta com frequência maior ou menor do que a original, sendo assim, se  $\nu_0$  é a frequência da luz incidente e  $\nu$  a frequência da luz espalhada, temos:

$$\nu_0 - \nu = \Delta\nu$$

---

<sup>1</sup>Fontes de radiação, que varrem uma faixa estreita de frequências em torno de um valor central

que representa a variação da frequência conhecida como frequência Raman, sendo que, o conjunto destas frequências origina o espectro Raman.

Ao considerar os mesmos estados vibracionais, podemos obter a mesma frequência no Raman e no infravermelho, mas, seus espectros se diferem, pois para o modo vibracional ser ativo no infravermelho é necessário que haja variação do momento dipolar durante a vibração. Já no Raman o momento de dipolo é o induzido pela radiação eletromagnética, isto é, deve haver variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração[13].

Podemos dessa forma fazer a descrição teórica do espalhamento de luz através da teoria clássica.

## 2.5.2 Teoria clássica do espalhamento Raman

Ao incidir um feixe de radiação com frequência  $\nu$  em um meio material que possui uma polarizabilidade  $\alpha$ , será induzida um momento de dipolo  $\vec{P}$ , onde:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2.54)$$

sendo que  $\alpha$  é uma constante de proporcionalidade, que descreve uma propriedade molecular relacionada à deformação de uma ligação em um campo elétrico  $\vec{E}$  que pode ser descrito pela equação

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.55)$$

Assim, quando o campo elétrico da radiação interage com uma nuvem eletrônica de uma ligação da amostra, temos, ao substituir (2.55) em (2.54):

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.56)$$

Para ser ativa no Raman, a polarizabilidade  $\alpha$  de uma ligação precisa variar em função da distância entre os núcleos de acordo com a equação (2.57), proveniente da expansão da função polarizabilidade em torno da posição de equilíbrio do sistema:

$$\alpha = \alpha_0 + (q - q_{eq}) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \quad (2.57)$$

sendo que  $\alpha_0$  é a polarizabilidade da ligação na distância internuclear de equilíbrio  $q_{eq}$  e a separação internuclear em qualquer instante é  $q$  (Os termos de ordem superior são desprezíveis). A variação na separação internuclear se altera com a frequência vibracional

$\nu_v$  sendo dada por:

$$q - q_{eq} = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.58)$$

onde  $q_0$  é a separação internuclear máxima relativa à posição de equilíbrio. Assim a equação (2.57) fica sendo:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.59)$$

Podemos então, obter uma expressão para o momento dipolar induzido  $\vec{P}$  substituindo a equação (2.59) e (2.55) na (2.54), onde:

$$P = \left[ \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \right] E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + E_0 q_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Aplicando a identidade trigonométrica  $\cos x \cos y = [\cos(x+y) + \cos(x-y)]/2$  obtemos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{E_0 q_0}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \cos [2\pi(\nu_v + \nu_0)t] +$$

$$\frac{E_0 q_0}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \cos [2\pi(\nu_v - \nu_0)t] \quad (2.60)$$

Esta equação representa no primeiro termo o espalhamento Rayleigh, que ocorre na frequência de excitação  $\nu_0$ , já no segundo e terceiro termo, temos respectivamente as frequências anti-Stokes e Stokes.

O espalhamento Raman exige que a polarizabilidade de uma ligação varie em função da distância, isto é,  $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$  na equação (2.60) precisa ser maior que zero para que as linhas Raman apareçam. A Figura 4 mostra um típico espectro Raman[1].

### 2.5.3 Teoria quântica do espalhamento Raman

No espectro Raman acima mencionado, teremos simetricamente em relação à linha Rayleigh uma banda do lado de frequências mais baixas, a Stokes, e uma do lado de frequências mais altas, a anti-Stokes. Classicamente, as duas deveriam ter mesma intensidade, mas observa-se que a Stokes é mais intensa do que a anti-Stokes, dessa forma utilizaremos o modelo quântico para explicar este comportamento.

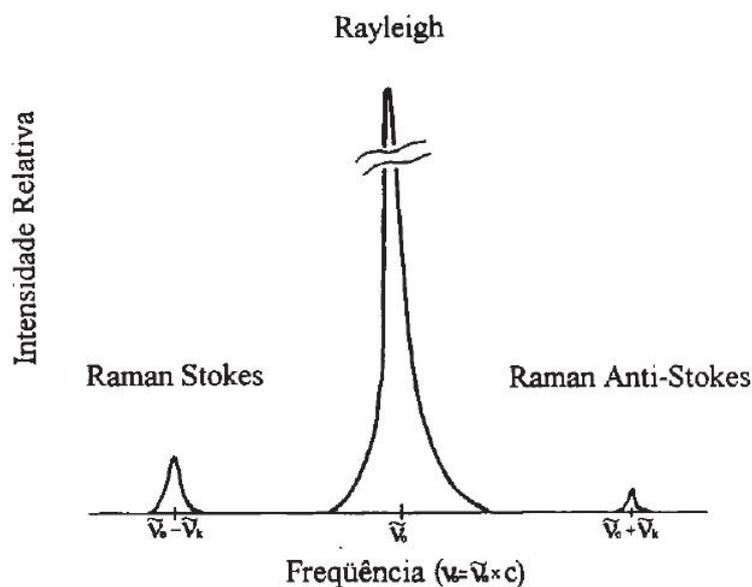


Figura 4: Espectro Raman

Correspondendo ao momento de transição de dipolo, podemos introduzir para a polarizabilidade a expressão:

$$\alpha_{mn} = \int \psi_m \alpha \psi_n d\tau \quad (2.61)$$

Onde, a relação entre as componentes do momento de dipolo induzido e as componentes do campo elétrico é dada pelas equações:

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z$$

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z$$

Para cada transição entre os estados vibracionais  $m$  e  $n$  devem ser consideradas as componentes  $(\alpha_{ij})_{mn}$ , onde  $i$  e  $j$  são  $x$ ,  $y$  ou  $z$ . Para haver atividade no Raman pelo menos uma das componentes das seis integrais (2.61) deve ser diferente de zero.

Ao substituir a equação (2.57) em  $\alpha_{mn}$ , na aproximação considerada, podemos escrever:

$$\alpha_{mn} = \alpha_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau$$

No espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes, os estados vibracionais  $m$  e  $n$  são diferentes e a primeira integral do segundo membro é sempre igual a zero, pela ortogonalidade

entre  $\psi_m$  e  $\psi_n$ . Para o segundo termo ser diferente de zero, é necessário que haja primeiramente variação da polarizabilidade com a pequena vibração em torno da posição de equilíbrio, ou seja,  $(d\alpha/dq)_0 \neq 0$  e que também  $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$ [9].

#### 2.5.4 Aplicações da espectroscopia Raman

Raman tem sido aplicada a análises de sistemas inorgânicos e biológicos. Sendo que para a investigação de sistemas inorgânicos a técnica é frequentemente superior ao infravermelho, pois pode ser empregada em soluções aquosas. Em amostras orgânicas os espectros Raman são semelhantes aos do infravermelho, pois há certas regiões que são úteis para a detecção de grupos funcionais e regiões características de impressão digital que permitem a identificação de compostos específicos. Já em sistemas biológicos, a espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada, onde as vantagens incluem a exigência de amostras pequenas, a sensibilidade mínima no tocante à interferência da água, o detalhamento espectral e a sensibilidade conformacional e ambiental.

Já nas aplicações quantitativas, os espectros Raman tendem a ser menos congestionados em relação aos picos dos espectros no infravermelho.

## 2.6 Níveis de energia

Na espectroscopia Raman, os níveis de energia das moléculas são investigadas pelo exame das frequências presentes na radiação espalhada pelas moléculas.

Em uma experiência típica, um feixe de radiação incidente, monocromática, passa pela amostra e observa-se a radiação do feixe, sendo que cerca de 1 em cada  $10^7$  fótons do feixe incidente colide com as moléculas, cede parte da sua energia e é reemitida com energia mais baixa. Como já discutido anteriormente, estes fótons espalhados constituem a radiação Stokes, de frequência mais baixa que a original. Outros fótons incidentes podem receber energia das moléculas (se elas já estiverem excitadas) e emergem como radiação anti-Stokes, de energia mais alta que a original. Assim, a componente da radiação espalhada na direção do feixe, sem modificação de frequência, é a radiação Rayleigh.

Na espectroscopia de emissão, uma molécula sofre uma transição de um estado de energia elevado,  $E_1$ , para outro de energia mais baixa,  $E_2$  e emite o excesso de energia na forma de um fóton. Na espectroscopia por absorção de uma radiação quase monocromática, incidente sobre a amostra, é monitorada em função da variação da frequência. A energia,  $h\nu$ , do fóton emitido ou absorvido, e portanto, a frequência,  $\nu$ , da radiação emitida ou absorvida é dada pela condição de frequência[14]:

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (2.62)$$

A espectroscopia de emissão e de absorção proporcionam a mesma informação sobre a separação entre os níveis de energia. A adoção de uma ou outra técnica é determinada por considerações práticas.

Considerando os níveis de energia dado pela expressão (Apêndice C )

$$F_J(cm^{-1}) = \frac{h}{8\pi^2cI}J(J+1) = BJ(J+1) \quad (2.63)$$

onde  $J = (0, 1, 2, \dots)$  é o número quântico rotacional e  $B = \frac{h}{8\pi^2cI}(cm^{-1})$  é conhecida como constante rotacional, podemos obter os níveis de energia, e assim considerar a atividade das transições entre estes no espectro Raman, ou seja, as regras de seleção,[9].

### 2.6.1 Diagrama dos níveis de energia

O diagrama dos níveis de energia é uma forma de representar esquematicamente as energias calculadas dos orbitais moleculares ou de qualquer fenômeno físico-químico que pode ser quantizado. Tipicamente, o conjunto de níveis de energia tem três sistemas hierárquicos: os níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais. Para cada nível eletrônico são permitidos vários níveis vibracionais e para cada nível vibracional são permitidos vários níveis rotacionais.

A energia de uma molécula é, aproximadamente, a soma de suas energias rotacionais, vibracionais, translacionais e eletrônicas. Em espectroscopia, estas energias são estudadas separadamente, e no caso da espectroscopia vibracional ela é, geralmente, dada em termos de número de onda ou microns. Como a energia é quantizada, ela pode ser representada por diferentes níveis subsequentes, denominados níveis de energia[15].

### 2.6.2 Níveis de energia em sólidos - Método de tight-binding

O método de tight-binding ou da ligação estreita é utilizado para cálculos das bandas de energia, apropriado para interpolações. Se aplica àqueles elétrons que ocupam camadas atômicas internas, e que no sólido mantêm um certo caráter localizado, sendo também adequada para analisar a formação de bandas estreitas (que ocorre quando a superposição das funções de onda associadas a átomos vizinhos é pequena)[16].

Considerando um auto estado de um elétron  $\phi(\vec{r})$  e supondo que o elétron está se movendo num potencial  $U(\vec{r})$  de um átomo isolado, sendo  $\phi(\vec{r})$ , por exemplo, um estado S, normalizado e não-degenerado, com autoenergia  $E_0$ .

O Hamiltoniano do elétron no cristal pode ser escrito como a soma de uma parte atômica e uma parte do cristal:

$$H = H_{at} + H_{cr} \quad (2.64)$$

onde, por hipótese,  $H_{cr} \ll H_{at}$ .

Como  $\phi(\vec{r})$  é um autoestado de  $H_{at}$  com autovalor  $E_0$ , temos:

$$H_{at}\phi(\vec{r}) = E_0\phi(\vec{r}). \quad (2.65)$$

Quando um elétron está próximo a um ponto  $\vec{R}$  da rede, conforme ilustrado na Figura 5, sua função de onda será aproximadamente igual a  $\phi(\vec{r} - \vec{R})$ . Postula-se que a função de onda do elétron em qualquer ponto do cristal é uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO-linear combination of atomic orbitals).

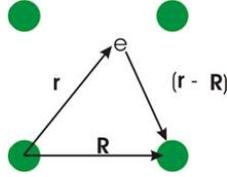


Figura 5: Elétron próximo a um ponto da rede

Como esta função deve ser normalizada e satisfazendo o teorema de Bloch,

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{ik\vec{R}}\psi_k(\vec{r}) \quad (2.66)$$

impomos que:

$$C_k R = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ik\vec{R}} \quad (2.67)$$

onde N é o número de sítios da rede. Portanto,

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{ik\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.68)$$

Esta é a função de onda do elétron no cristal na aproximação de ligação estreita. Ela satisfaz ao teorema de Bloch e é normalizada.

Usando as funções de ondas  $\psi_k$ , calculamos o valor esperado de  $H_{cr}$ , para verificar como  $H_{cr}$  modifica as energias  $E_0$  do elétron no átomo. Assim, a energia média do cristal é:

$$\Delta E_k = \langle H \rangle = \int \psi_k^*(\vec{r}) H_{cr} \psi_k(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.69)$$

logo,

$$\Delta E_k = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}(\vec{R}-\vec{R}')} \int \phi_{\vec{R}'} H_{cr} \phi_{\vec{R}} d^3\vec{r} \quad (2.70)$$

fazendo,  $\phi_{\vec{R}} = \phi(\vec{r} - \vec{R})$  a energia total do elétron no cristal será:

$$E_k = E_0 + \Delta E_k \quad (2.71)$$

Mantendo somente os termos onde,  $R = R'$  que representa a perturbação da rede

sobre o sítio  $R$  ou  $R \neq R'$  que diferem somente da distância entre primeiros vizinhos, obtemos

$$\Delta E_k = -\alpha - \gamma \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \quad (2.72)$$

onde:

$$\alpha = - \int \phi_{\vec{R}}^* H_{cr} \phi_{\vec{R}} d^3 \vec{R} \quad (2.73)$$

$$\gamma = - \int \phi_{\vec{R}'}^* H_{cr} \phi_{\vec{R}} d^3 \vec{R} \quad (2.74)$$

e fazendo  $\vec{d} = (\vec{R} - \vec{R}')$ , conforme ilustrado na Figura 6, temos

$$\Delta E_k = -\alpha - \gamma \sum_{\vec{d}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}} \quad (2.75)$$

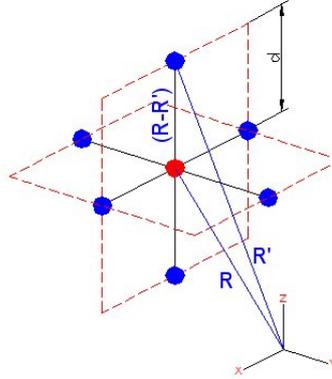


Figura 6: Representação da distância entre primeiros vizinhos  $\vec{d} = (\vec{R} - \vec{R}')$

### 2.6.3 Exemplo do método de tight-binding

Um exemplo do método de tight-binding é a rede cúbica simples, onde a energia total do elétron no cristal é dado por:

$$E_k = E_0 + \langle E_k \rangle \quad (2.76)$$

Ao considerar a equação (2.75), a identidade de euler  $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$  e as condições para as posições  $\vec{d} = (\vec{R} - \vec{R}')$ , onde podemos ter  $(\pm\vec{a}, 0, 0)$ ,  $(0, \pm\vec{a}, 0)$  e  $(0, 0, \pm\vec{a})$ ; obtemos:

$$E_k = E_0 - \alpha - 2\gamma(\cos K_x a + \cos K_y a + \cos K_z a) \quad (2.77)$$

sendo que para  $K = 0$  e para  $k = \pm\frac{\pi}{a}$

$$E_k = E_0 - \alpha - 6\gamma \quad (2.78)$$

## 3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

### 3.1 Descrição química da Glicina

A glicina é considerado um aminoácido apolar, não essencial e que apresenta uma massa molecular de 75,07 g/mol. Sendo considerado o aminoácido mais simples, auxilia significativamente no estudo da química desses grupamentos. Apresenta fórmula geral  $C_2H_5NO_2$  e sua estrutura química é ilustrada na figura 7.

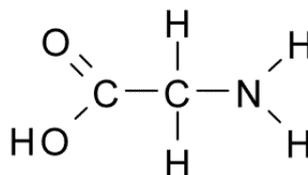


Figura 7: Estrutura geométrica da  $\alpha$ -Glicina

A glicina é um aminoácido que tem somente um átomo de hidrogênio em sua cadeia lateral<sup>1</sup>, e é também o único aminoácido que não é opticamente ativo (já que não possui estereoisômeros). A glicina é o segundo aminoácido mais comum em proteínas: representa cerca de 5% dos aminoácidos das proteínas do organismo humano[17].

### 3.2 Preparação da amostra

A amostra de Glicina foi preparada no laboratório de Química Analítica da Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), sendo sua densidade igual a  $1,607 \text{ g/cm}^3$  e solubilidade de 25g/100ml de água a uma temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ .

O cristal de Glicina, representada na Figura 8, foi crescido no laboratório de Física da Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), sendo utilizados os seguintes materiais: Um becker 10ml, uma pipeta 2ml, etanol (para limpeza e secagem) e uma balança com precisão  $\pm 1\mu\text{g}$  com massa máxima de 25g. Iniciou-se o procedimento com limpeza dos materiais e logo em seguida com a pesagem da substância, sendo então, 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

<sup>1</sup>A abreviação R ou grupo – R (Figura 1) se refere a cadeia lateral, ou seja, é parte de uma molécula.

isopor fechada. Todo o sistema foi mantido em sala refrigerada a uma temperatura de aproximadamente  $25^{\circ}\text{C}$ . Foi estabelecido que a primeira checagem para verificação do crescimento deveria ser feita em 5 dias, e de acordo com o ritmo do crescimento, reavaliar a frequência.

A duração do crescimento do cristal 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 a 7,5 mm



Figura 8: Cristal de  $\alpha$ -glicina crescida por método de evaporação lenta.

### 3.3 Aspectos gerais dos equipamentos

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[1].

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

$$m\lambda = a(\text{sen}\theta - \text{sen}\beta) \quad (3.1)$$

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:

$$D = \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{a \cos \theta} \quad (3.2)$$

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 baseiam-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 nm; então, um pico Raman em 800  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à uma variação espectrométrica 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, fornece 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[1].

### 3.4 Medidas do espalhamento Raman à temperatura ambiente

A microscopia Raman, como técnica de análise local (resolução espacial da ordem de micrômetros) 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[18].

A microscopia Raman emprega usualmente a geometria "back scattering"<sup>2</sup>, que corresponde a geometria indicada quando as amostras se caracterizam por serem de materiais opacos[19]. As medidas Raman no cristal de  $\alpha$ -Glicina foram realizadas no laboratório do Instituto de Química da Universidade de São Paulo - USP, à temperatura ambiente com utilização de um sistema que consistia de um laser de criptônio, com potência de saída do tubo entre 280W e 300W e um espectrômetro duplo-monocromador da Jobin-Yvon, modelo U1000, conforme ilustrado na Figura 10, equipado com fotomultiplicadora com sensor ótico. Os dados foram coletados em sistema computadorizados e analisados posteriormente através de software apropriado.

---

<sup>2</sup>De um modo geral, a luz espalhada é analisada a um ângulo de  $90^0$  (geometria noventa graus) ou  $180^0$  (geometria back scattering) da direção do feixe incidente.



Figura 9: Espectrômetro Raman modelo U-1000 duplo-monocromador.

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 4.1 Introdução

O cristal de  $\alpha$ -Glicina foi estudado por cálculos ab-initio e por técnica de espalhamento Raman, sendo observado com a espectroscopia as propriedades físicas do material, com foco na determinação dos níveis de energia dos átomos ou moléculas.

## 4.2 Cálculos de estrutura de banda

Através do conhecimento da estrutura de banda de um sólido, é possível prever a aplicabilidade deste material em dispositivos eletrônicos, sejam como retificadores, transdutores, capacitores e substratos. O conceito de “banda” de energia provém da distribuição eletrônica na rede cristalina. Os elétrons de cada átomo em um sólido estão sujeitos à interação com os átomos vizinhos. Por sua vez, cada elétron tem uma energia associada. Quando se aproxima um átomo de outro, os níveis associados de energia começam a se “sobrepor”. Esta sobreposição sofre as regras da mecânica quântica, e mais especificamente, são regidos pelo princípio de exclusão de Pauli, segundo o qual não é permitido aos elétrons que ocupem níveis de energia iguais. Se aproximarmos um grande número de átomos, estes níveis de energia degenerados se diferenciam e se expandem, aumentando o número de níveis de energia. Esta densidade ou concentração de níveis formam o que é conhecido como “banda de energia”, quase contínua no lugar dos discretos níveis de energia que os átomos teriam individualmente.

As bandas que contém os níveis de energia possíveis de serem ocupados pelos elétrons são chamadas de “permitidas”, em oposição as bandas “proibidas”, onde não podem ser encontrados elétrons. As bandas com menores valores de energias (ditas assim, mais profundas), são denominadas “bandas de valência”. Os elétrons com esses níveis de energia estão fortemente ligados ao núcleo, e assim permanecem térmica e eletricamente impassíveis. Portanto esses níveis de energia são menos sensíveis ao efeito de proximidade entre os átomos da rede. A banda parcialmente preenchida é chamada de banda de condução.

Para um sólido em que o nível de energia mais alto ocupado (energia de Fermi,  $E_F$ ) no zero absoluto está localizado dentro de uma banda permitida, os elétrons podem então

ser acelerados livremente desde que os níveis de energia mais altos sejam acessíveis a esses. Tal sólido tem características de condutor, pois os elétrons com mais altas energias livram-se das forças de interação do núcleo e comportam aproximadamente como se fossem partículas livres.

Em um sólido em que o estado fundamental é constituído por bandas permitidas inteiramente ocupadas,  $E_F$  será igual ao limite superior de uma banda permitida. Assim os elétrons não podem ser acelerados, pois os níveis de energia imediatamente superiores são proibidos. Esse material é um isolante, pois os elétrons podem ser excitados apenas atravessando a banda proibida. A separação entre as bandas de valência e de condução assinalam um não-condutor, sendo denominado de “gap”.

Os aminoácidos estão sendo estudados no emprego em dispositivos eletrônicos, em associação inclusive com estruturas poliméricas (nanotubos de carbono e grafenos)[21]. O conhecimento da estrutura de banda dessas substâncias é um passo fundamental para determinar a viabilidade técnica desse uso. Vários aminoácidos foram pesquisados nesse sentido, sendo que alguns deles, como a L-alanina dopada com cobre, possuem gap em torno de 2~3 eV, o que está abaixo do limite da região do ultra-violeta.

Para a análise da  $\alpha$ -glicina, foram utilizados dados de S. R. Hall, F. H. Allen e I. D. Brown[22]. Os dados cristalográficos serviram como base para o arquivo de entrada (“input”) dos cálculos de primeiros princípios. O método utilizado para esses cálculos foi a teoria do funcional da densidade (DFT – Density Functional Theory), usando aproximação por ondas planas. Aqui, foi utilizado o funcional de energia de troca e correlação Perdew-Zunger (LDA – Local-Density Approximation). Devido a diferenças não significativas em outros métodos, a velocidade de convergência e baixa carga computacional, foi usada funções de onda ajustadas para pseudopotenciais do tipo Vanderbilt-ultrasoft. A otimização das posições atômicas foi realizada com o intuito de normalizar as funções de onda e densidade para os cálculos posteriores. Os critérios de convergência utilizados foram a energia de corte ( $E_{cut} = 320eV$ ) e limite de convergência ( $\Delta E = 10^{-7}$ ).

As contribuições dos orbitais dos átomos de carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) são importantes para a compreensão da disposição das bandas de energia. A Figura 10 apresenta os gráficos de densidade de estados para esses átomos e os agrupamentos principais. Em seguida, a Figura 11 mostra os resultados dos cálculos de primeiros princípios para os principais pontos de simetria do cristal de glicina.

Próximo de -20 eV há quatro bandas de energia, devido aos orbitais O 2s e C 2s. Os orbitais N 2s e ainda, O 2s, produzem as bandas próximas de -17, 5 eV. Outras bandas

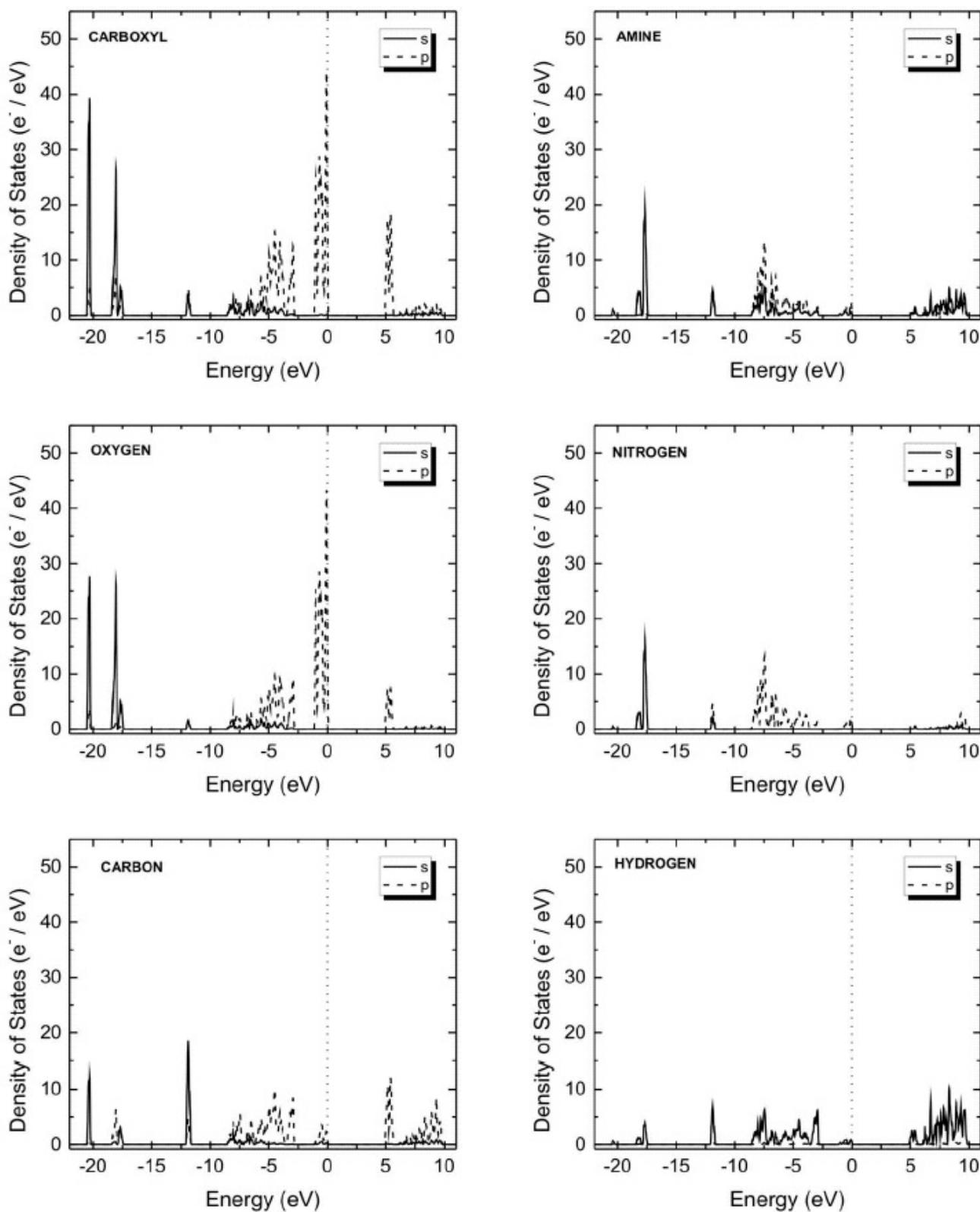
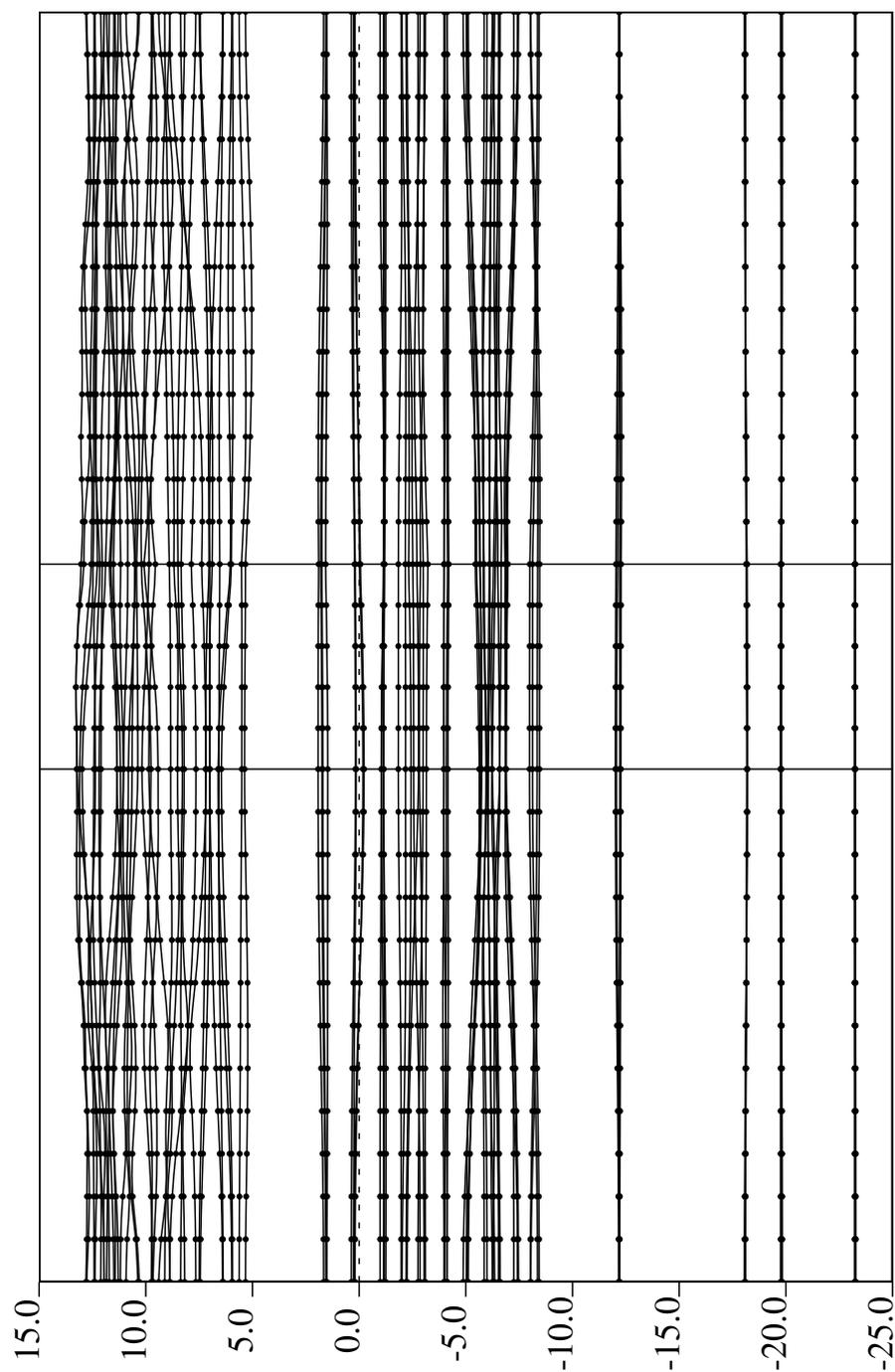


Figura 10: Contribuição da densidade de estado dos grupos funcionais e de átomos isolados da molécula de  $\alpha$ -glicina, calculadas considerando a contribuição de todos os elétrons.

Figura 11: Estrutura de banda da  $\alpha$ -Glicina.

solitárias em  $-12$  eV são relacionadas com os orbitais C 2s. A região mais densamente preenchida contém 32 bandas de valência, ligadas as densidades de estado dos orbitais O 2p, C 2p e N 2p. Próximo do nível de Fermi, há 12 bandas oriundas dos orbitais O 2p. Acima do nível de Fermi há bandas por volta de  $5,1$  eV, formadas pelas somas dos efeitos dos orbitais C 2p e O 2p e H 1s.

As bandas máxima de valência e mínima de condução tem relação com os orbitais O 2p do grupo carboxílico. Devido aos resultados subestimados inerentes aos cálculos de DFT, e observando cuidadosamente o gráfico de estrutura de banda para os pontos indicados no cristal, conclui-se que o cristal de  $\alpha$ -glicina tem características de isolante, com gap entre  $4,95\sim 5,05$  eV. Estes valores estão próximos de resultados experimentais feitos a partir de métodos de absorção do espectro de UV [23].

### 4.3 Densidade Eletrônica

A densidade eletrônica de carga dos aminoácidos fornece informações importantes para a compreensão dos processos de transferência de elétrons nas reações bioquímicas e interações biológicas [24]. Também é possível entender o mecanismo de formação de proteínas e peptídeos [25]. Aqui, é necessário entender o processo como foi crescido o cristal de  $\alpha$ -glicina. O solvente utilizado para obter esta conformação é a água. A influência da solvatação altera a estrutura devido o grau de polaridade da molécula de  $H_2O$ . As diferenças de polarização entre as faces do cristal provém da posição das moléculas de  $\alpha$ -glicina em relação a essas faces. Os principais agrupamentos  $NH_3^+$  e  $CO_2^-$  aparecem nos mapas de densidade como os extremos dos potenciais positivo e negativo. Assim, a face mais polar é aquela na qual os átomos de oxigênio estão próximos, ou mesmo no plano que define a face. Esta região é mais favorável para a ligação de moléculas polares, como a água. Por outro lado, a região onde se encontra o agrupamento amino tem o menor valor polar, tal que a morfologia do cristal deve ser dirigido pelas faces mais polares, tendo a água como solvente, conforme a figura 13 [26].

Como o potencial eletrostático corresponde a energia de interação do sistema molecular com um ponto de carga positiva, as superfícies equipotenciais, mostradas nas figuras 14 à 17, podem ser úteis para localizar os sítios eletrofílicos (amino), e nucleofílicos (carboxílico) na molécula. A face polar, portanto, torna-se também mais suscetível a fazer ligações químicas, permitindo a formação de longas cadeias peptídicas[27].

Para completar, é esperada a transferência de densidade eletrônica, de um orbital  $\sigma^*$

quando o orbital receptor não apresenta difusidade, ou seja, de um outro orbital  $\sigma^*$ , em uma região doadora, em especial o orbital  $\sigma^*$  C–H, embora o melhor orbital doador para esta interação neste caso, será o par orbital solitário difuso e não ligado, como é o caso do nitrogênio [28].

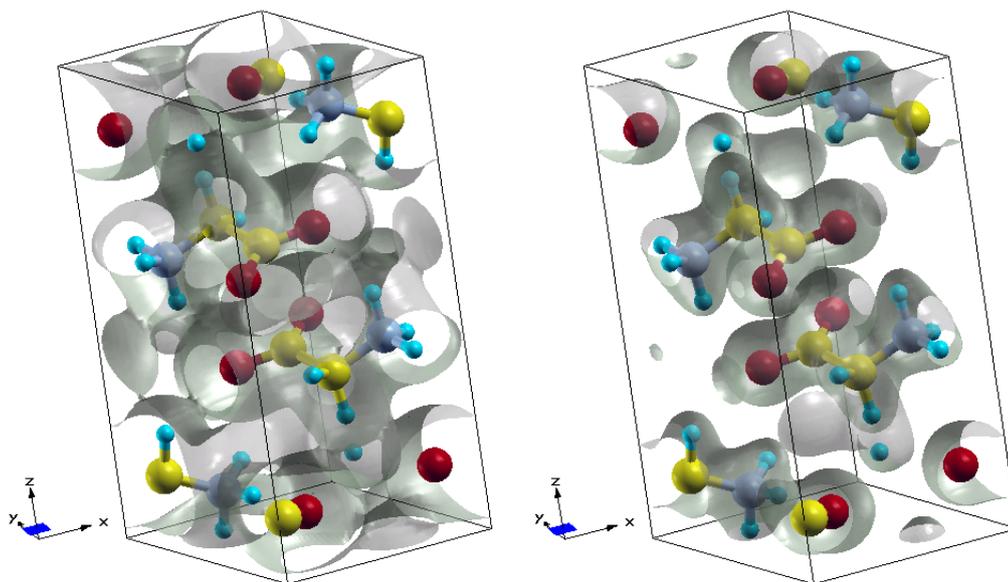


Figura 12: Superfícies equipotencias da  $\alpha$ -glicina. À esquerda,  $\Delta n(r) = 0,01$ . À Direita,  $\Delta n(r) = 0,05$ .

## 4.4 Espectro Vibracional

A espectroscopia vibracional é uma técnica de análise na qual se utiliza radiação eletromagnética para testar o comportamento vibracional de moléculas observando-se a absorção ou espalhamento dessa radiação. A observação do espalhamento de luz por vibrações moleculares é denominada espectroscopia Raman[29], sendo utilizada neste trabalho para investigação do mecanismo molecular de transição de fases.

### 4.4.1 Modos normais da $\alpha$ -Glicina

Devido as três formas polimórficas distintas que a glicina apresenta ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ), não se pode afirmar em qual simetria o cristal, obtido por evaporação lenta, foi conformado. A forma,  $\alpha$ , em questão é metaestável e centrossimétrica, desde que controle-se o pH em torno de 6,2 [30]. Embora fosse possível verificar essa conformação através de difratometria de raios X, foi feita a comparação do espectro Raman de outro trabalho [20], pois as

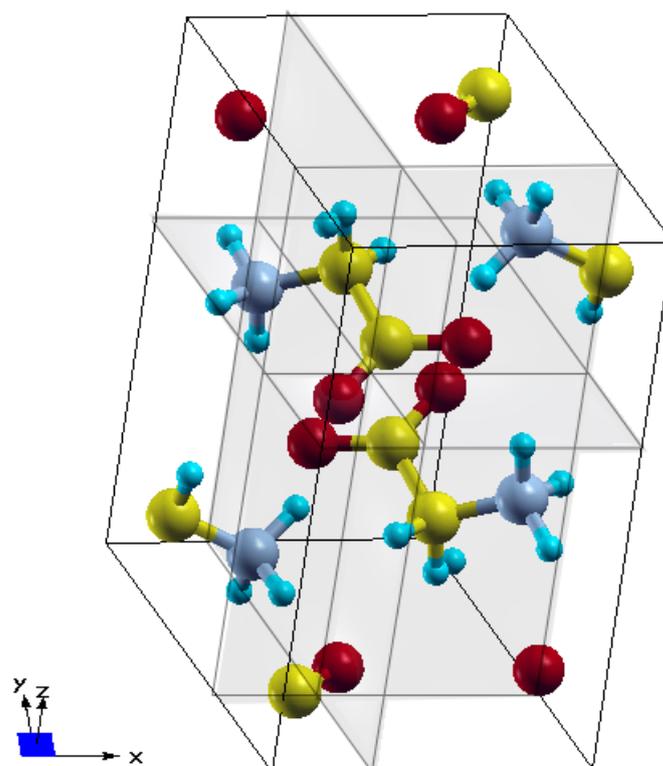


Figura 13: Planos na célula unitária da  $\alpha$ -glicina para obtenção das densidades eletrônicas.

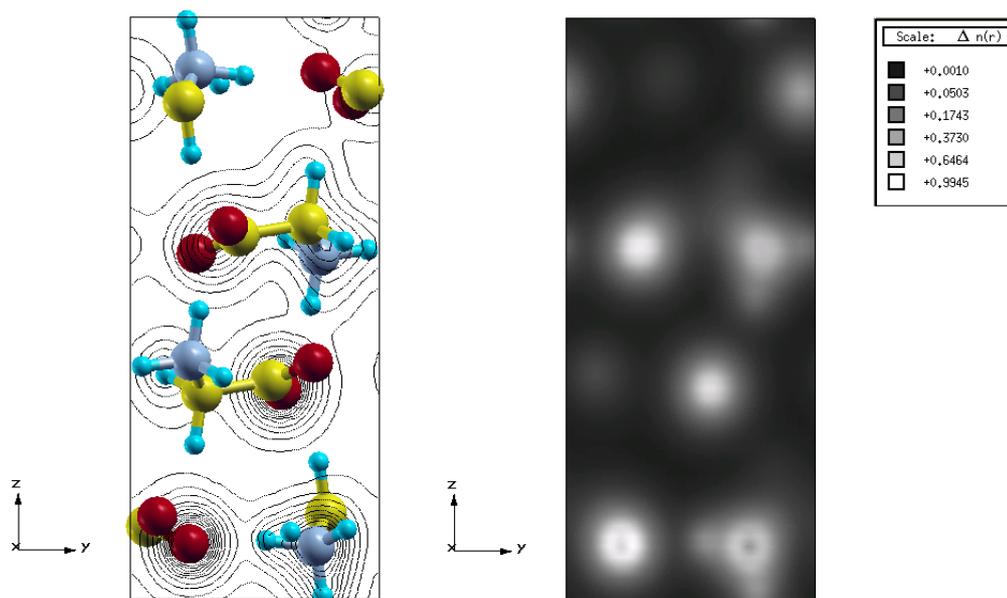


Figura 14: Linhas equipotenciais e Densidade Eletrônica da  $\alpha$ -glicina, vista pelo eixo (a) da célula unitária.

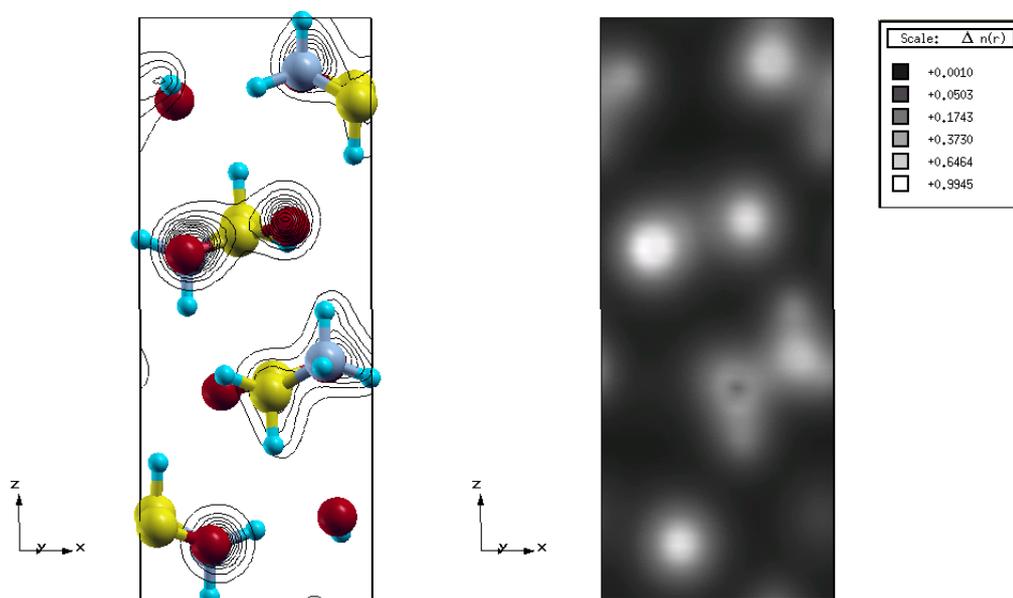


Figura 15: Linhas equipotenciais e Densidade Eletrônica da  $\alpha$ -glicina, vista pelo eixo (c) da célula unitária.

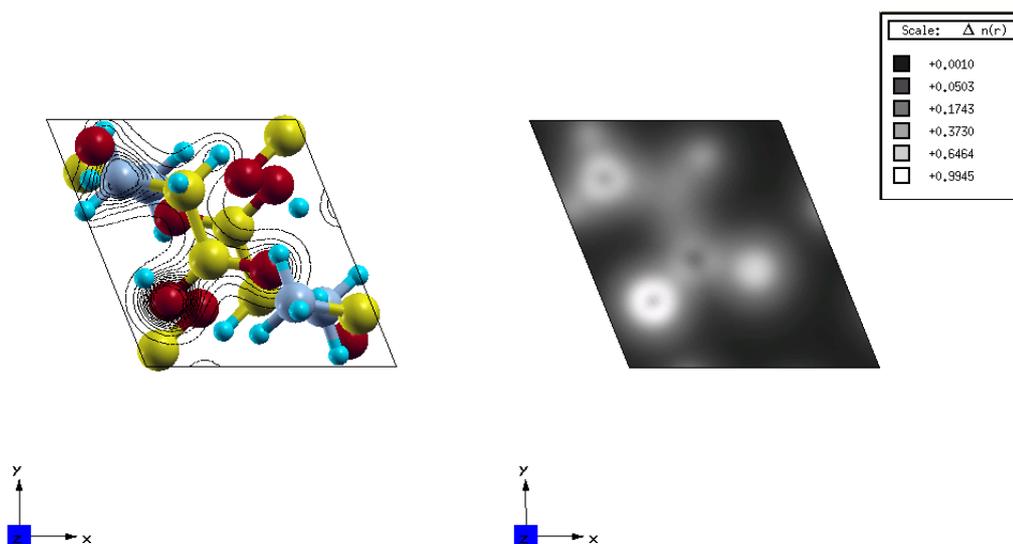


Figura 16: Linhas equipotenciais e Densidade Eletrônica da  $\alpha$ -glicina, vista pelo eixo (b) da célula unitária.

medidas realizadas, não tiveram como objetivo principal confirmar a morfologia do cristal e sim corroborar com outras medidas feitas por grupos de estudos distintos, bem como obter contato com a técnica de investigação em questão.

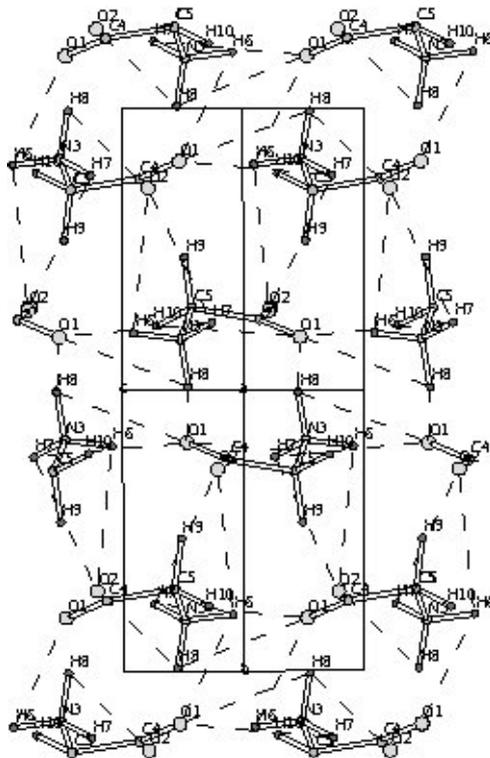


Figura 17: Projeção da estrutura cristalina da  $\alpha$ -glicina ao longo do eixo a(X). As linhas pontilhadas destacam as ligações hidrogênio inter e intra rede. O cristal tem simetria monoclinica, com ângulo  $\beta=111.784(2)^\circ$  e parâmetros de rede a 5.0993(3), b 11.9416(6), c 5.4608(3)Å.

A amostra de  $\alpha$ -glicina cristalizou-se em uma rede monoclinica (Figura 17), e devido ao centro de inversão, 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/ou 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 de vibração para este cristal.

#### 4.4.2 Modos óticos

A tabela 3 apresenta a tabela de caracteres para o grupo fator  $C_{2h}^3$ . Desta tabela observa-se que os modos ativos no Raman estão presentes nas representações  $A_g$  e  $B_g$ .

$C_{2h}$	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 3: 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 irreduzível 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 simultaneamente[32].

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[9], portanto, de acordo com a Tabela3 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 fonons por meio da geometria de espalhamento. Os índice sobrescritos x, y e z indicam o sentido da polarização dos fonons.

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

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

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[31] 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 (modos da rede), podem ser obscurecidas pela largura da linha do laser e seu espalhamento elástico.

A Figura 18 apresenta uma grande concordância dos modos Raman calculados para o cristal e com o espectro Raman medido. Isso se deve ao fato do cálculo computacional levar em consideração as condições de contorno periódicas, diminuindo o grau de liberdade de um sistema isolado (molécula). Um parâmetro importante para comparação é o assina-

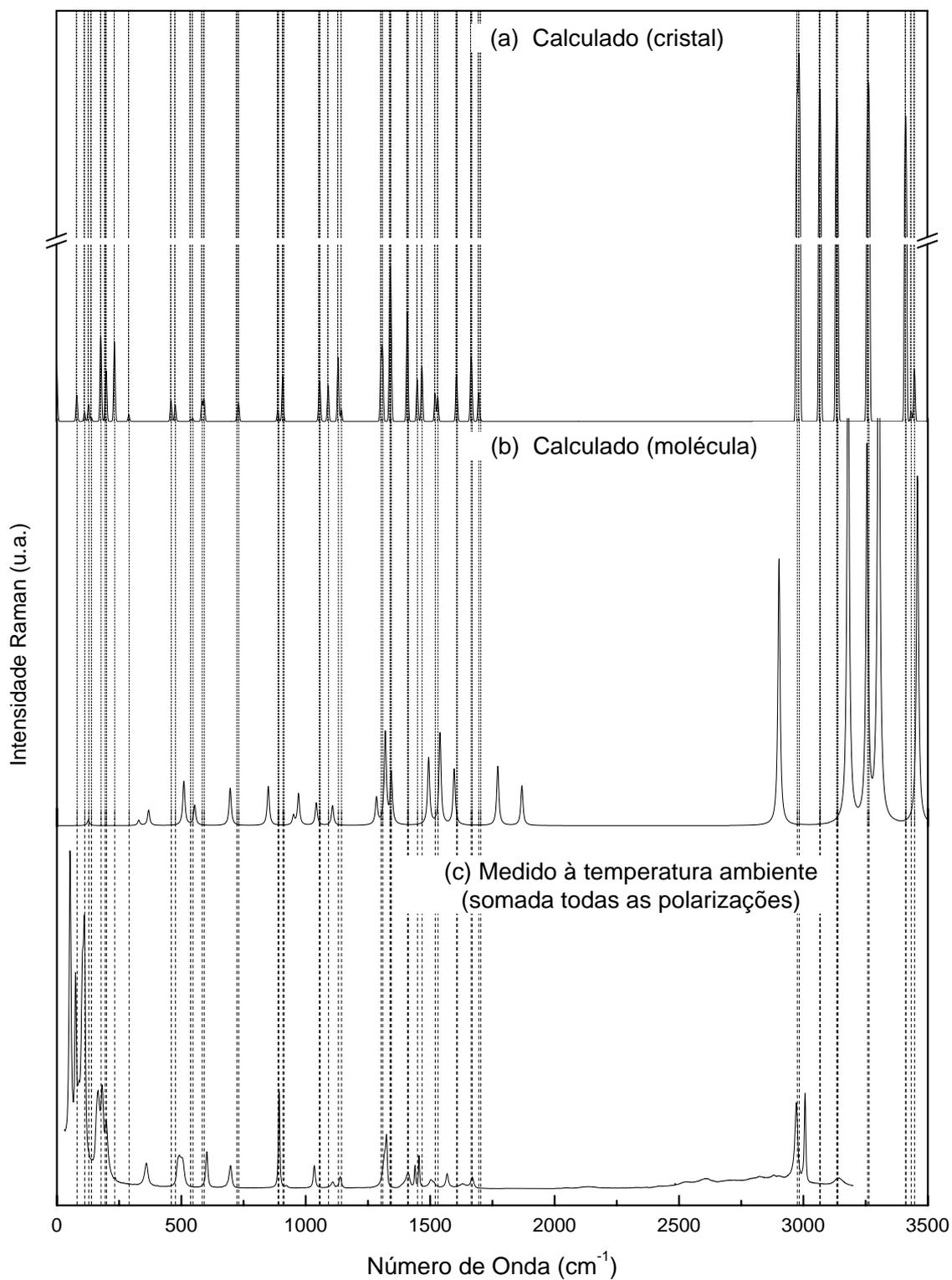


Figura 18: Espectros Raman da  $\alpha$ -glicina. (a) Calculado para o cristal de  $\alpha$ -glicina; (b) Calculado para a molécula isolada; (c) Valores experimentais. As linhas tracejadas mostram os centros de linha para os modos calculados em (a).

lamento do modo torcional do agrupamento amina ( $\text{NH}_3^+$ ). Em alguns trabalhos[33, 34], este modo se encontra na faixa de 350 a 420  $\text{cm}^{-1}$ , onde para a  $\alpha$ -glicina o limite superior é o mais correlacionado. A Figura 19 mostra os vetores deslocamento para a vibração com comprimento de onda igual a 459  $\text{cm}^{-1}$ . Os hidrogênios se movem uníssonos para a simetria do cristal, indicando o movimento típico de torsão.

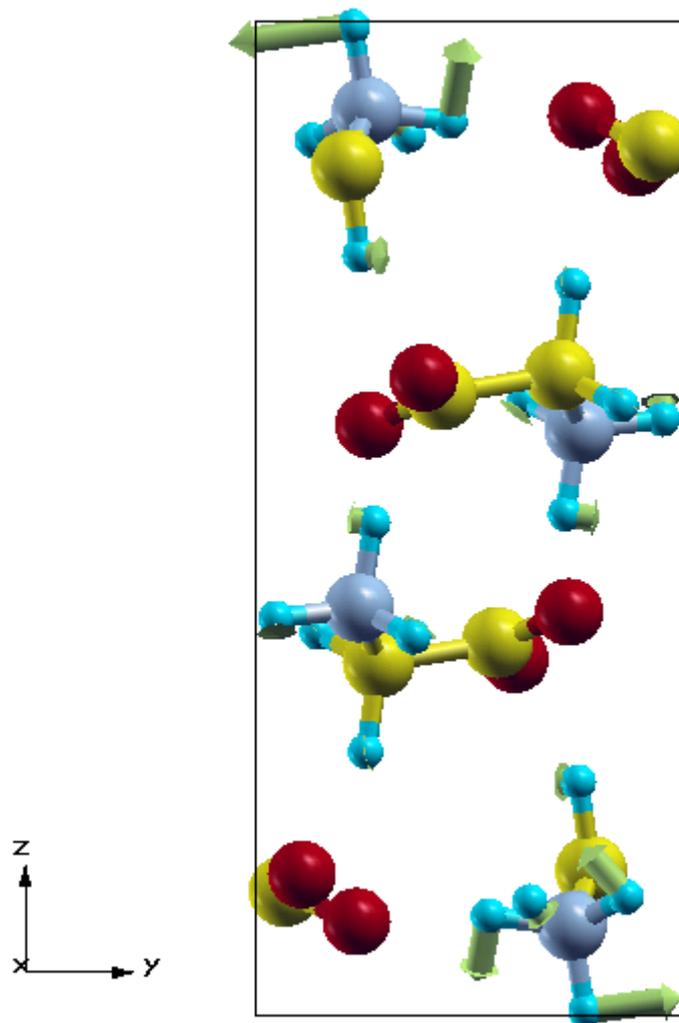


Figura 19: Representação pictórica do modo torsional do agrupamento  $\text{NH}_3^+$ , na célula unitária do cristal de  $\alpha$ -glicina.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho conseguiu obter os seguintes resultados:

### 1 - Estrutura de Banda:

A Estrutura de banda do cristal de  $\alpha$ -glicina revelou que o material é isolante. Porém o gap tem valor próximo de um semicondutor típico ( $<3$  eV), portanto a adoção de dopantes metálicos, como potássio, pode produzir um estreitamento deste gap, viabilizando seu emprego em dispositivos eletrônicos.

### 2 - Densidade de Estado:

A característica zwitterionica da molécula produz um forte momento polar. Isso permite à substância se associar com outras moléculas polares. Isso tem forte implicação na formação de proteínas e peptídeos. O conhecimento deste comportamento permite avaliar o processo metabólico, síntese de fármacos, estudo da dinâmica molecular, conformação protéica, docagem e outros aspectos bioquímicos.

### 3 - Espectro Vibracional:

O estudo vibracional de moléculas por cálculos computacionais já é estudado a algum tempo, porém as limitações destes computadores dificultam drasticamente o uso em redes. Mas nos últimos anos, pacotes computacionais, aproximações da teoria e o emprego de processamento paralelo, deu um enorme avanço para a obtenção de informações do espectro Raman e Infravermelho de cristais com um número razoável de átomos por célula unitária. Neste trabalho, foi obtida uma boa concordância dos valores teóricos em relação as medições experimentais. Com destaque, o modo torcional do agrupamento amino foi encontrado numa faixa esperada e prevista experimentalmente. Estudos mais aprofundados podem revelar o comportamento das ligações hidrogênio, ficando portanto para trabalhos posteriores este procedimento.

## Referências

- [1] FARIA, Jorge Luiz Brito de. *Propriedades vibracionais de cristais de L-arginina e de L-histidina por espectroscopia Raman e Brillouin e cálculos de primeiros princípios*. Tese de doutorado apresentada na Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (2003).
- [2] MURLI, Chitra; THOMAS, Susy; VENKATESWARAN, Sugandhi; SHARMA, Surinder M. *Raman spectroscopic investigation of  $\alpha$ -glycine at different temperatures*. Physica B-364, p. 233-238, (2005).
- [3] MAHAN. *Química um curso universitário*. 2ª ed. revisada. Ed. Edgard Blücher Ltda.
- [4] SOLOMONS, T. W. Graham. *Química Orgânica*. 6ª ed., V. 2, Ed. LTC.
- [5] ALONSO, Marcelo; FINN, Edward J. *Física um curso universitário*. V. 2, Campos e Ondas, (1930).
- [6] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Imagem:Celdaunitaria1.jpg>. Acesso em 10 de fevereiro de 2009.
- [7] BRISTOTI, Anildo; Nicola, Jorge Humberto. *Aplicações da teoria de grupos na espectroscopia de Raman e do Infravermelho*. Série de física, Ed. pela Secretaria Geral da Organização dos Estados Americanos, Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
- [8] VIANNA, José David M.; FAZZIO, Adalberto; CANUTO, Sylvio. *Teoria Quântica das Moléculas e Sólidos: Simulação computacional*. Ed. Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [9] SALA, Oswaldo. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Ed. UNESP. São Paulo.
- [10] DIAS, José J. C. Teixeira. *Química Quântica - Fundamentos e Métodos*. Ed. Fundação Colouste Gulbenkian (1982).
- [11] HOHENBERG, P.; KOHN, W. *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev.136, B-864 (1964).
- [12] SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª ed., Porto Alegre (2002).
- [13] CORREA, Charlene Cimini. *Síntese e estudos espectroscópicos dos compostos metais divalentes*. Dissertação mestrado da Univrsidade Federal de Juiz de Fora.
- [14] ATKINS, Peter; PAULO, Júlio de. *Físico-Químico*. Ed. LTC, Vol.2, 7ª ed.
- [15] BUENO, Willie A. *Manual de espectroscopia vibracional*. Ed. McGraw-Hill, São Paulo (1989).
- [16] KITTEL, Charles. *Introdução à física do estado sólido*. Ed. LTC, 8ª ed.

- [17] RAMOS, Joanna Maria T. de Azevedo. *Estudo espectroscópico vibracional de complexos de NI(II) com os aminoácidos Serina, Glicina e Ácido Guanidoacético*. Dissertação mestrado da Universidade Federal Fluminense.
- [18] LEWIS, Ian R., HOWELL G. M., Edwards. *Handbook of Raman Spectroscopy - From the Research Laboratory*. Practical Spectroscopy Series, V. 28.
- [19] HEDRA, P. J., *Journal of the Chemical Society A.*, n. 1298 (1967).
- [20] BARAN, Jan; RATAJCZAK, Henryk. *Polarised vibrational studies of the  $\alpha$ -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).
- [21] STROSCIO, M. A.; DUTTA, M. *Proc. IEEE* 93, 1772 (2005).
- [22] HALL, S. R.; ALLEN, F. H.; BROWN, I. D. *Acta Cryst.*, A47, 655 (1991).
- [23] FLORES, M. Z. S.; FREIRE, V. N., et. al. *Phys. Rev. B*, 77, 115104 (2008).
- [24] ROMANOVA, T. A.; DOKL, P. V. Avramov. *Biochem. Biophys.* 383,71 (2002).
- [25] MERRIELD, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2149 (1963).
- [26] BERKOVITCH-YELLIN, Z. et. al. *Morph. and Growth Unit of Crys.*, 247 (1989).
- [27] CHATTERJEE, A. et. al. *The J. Chem. Phys.* 129, 105104 (2008).
- [28] BELLAMY, L. J.; MAYO, D. W. J. *Phys. Chem.*, 80, 1217 (1976).
- [29] JR., Petrus Alcantara. *Espectroscopia Molecular*. Curso Física Moderna da Universidade Federal do Pará, Março (2002).
- [30] MARSH, R. E. *Acta Crystallogr.*, n. 11, 654, (1958).
- [31] DAMEN, T. C.; PORTO, S. P. S.; TELL, B. *Phys. Rev.* 142, 570 (1966).
- [32] NYE, J. F. *Physical Properties of Crystals*. Oxford: Clarendon Press., New York (1985).
- [33] CASADO, J.; LÓPEZ-NAVARRETE, J. T.; RAMIREZ, F. J., *J. Raman Spectrosc.* 26, 1003 (1995).
- [34] FORSS, S., *J. Raman Spectrosc.* 12, 266 (1982).

## APÊNDICE A - Determinante de Slater

Considerando a expansão de uma função de onda polieletrônica  $\psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$  de  $4n$  variáveis em que  $n$  é o número de partículas e em que as coordenadas de cada partícula se designam por  $\hat{X}_i = (\vec{r}_i, \sigma_i) = (x_i, y_i, z_i, \sigma_i)$ . Essa função pode ser expandida numa série em que cada parcela é um produto de  $n$  funções monoelétrônicas  $\psi_k(x_i)$  com ( $i = 1, \dots, n$ ). Sendo,

$$\psi(x_1, \dots, x_n) = \sum c_{k_1 \dots k_n} \psi_{k_1}(x_1) \dots \psi_{k_n}(x_n) \quad (\text{A.1})$$

Esta expansão é exata desde que as funções  $\Psi_k$  constituam um conjunto completo no espaço configuracional e de spin de um elétron e obedecem às mesmas condições de contorno da função a ser expandida.

É possível agrupar as parcelas da série (A.1) em determinantes de orbitais-spin conhecidos por determinantes de Slater.

$$\Phi_k = |\psi_{k_1}(x_1) \psi_{k_2}(x_2) \dots \psi_{k_n}(x_n)| \quad (\text{A.2})$$

Assim, a expansão (A.1) adquire a forma

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum c_k \Phi_k \quad (\text{A.3})$$

Na prática, nem sempre é possível utilizar em três conjuntos completos, e consequentemente ilimitados, de funções de onda, assim recorreremos às funções de onda aproximadas.

O modelo mais simples na interpretação dos fenômenos químicos é o modelo dos orbitais, que utiliza um número mínimo de orbitais-spin compatível com os objetivos do cálculo e que se fundamenta na hipótese de que cada elétron se move sob a influência da atração nuclear e de um potencial médio de repulsão de todos os outros elétrons (a parcela da energia que se ignora diz respeito às repulsões intereletrônicas instantâneas e designa-se por energia de correlação). Sendo assim, o número de determinantes de Slater na expansão da função de onda polieletrônica depende do número de orbitais-spin ( $m$ ) e do número de elétrons ( $n$ ). O número de parcelas na expansão aumenta rapidamente com o número de orbitais-spin.

Para um sistema de dois elétrons, tomando dois orbitais spin  $\psi_a$  e  $\psi_b$  como funções

de base, o determinante de Slater tem a seguinte forma

$$\Psi_{(1,2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a^{(1)} & \psi_b^{(1)} \\ \psi_a^{(2)} & \psi_b^{(2)} \end{vmatrix} \quad (\text{A.4})$$

O fator  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  normaliza a função  $\Psi$  se  $\psi_a$  e  $\psi_b$  forem ortonormais.

Para um sistema de  $n$  elétrons cada determinante de Slater terá a forma

$$\frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_a^{(1)} & \psi_a^{(2)} & \psi_a^{(n)} \\ \psi_b^{(1)} & \psi_b^{(2)} & \psi_b^{(n)} \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_k^{(1)} & \psi_k^{(2)} & \psi_k^{(n)} \end{vmatrix} \quad (\text{A.5})$$

Uma função do tipo determinante satisfaz, o princípio da antissimetria. Assim, para trocar as coordenadas de dois elétrons basta permutar duas filas, o que muda o sinal do determinante.

## APÊNDICE B - Método Variacional

O princípio variacional tem uma importância fundamental em Química Quântica, não só porque permite obter soluções aproximadas para a equação de Schroedinger, mas também por fornecer um critério, o do valor mínimo de energia, para avaliar as diferentes aproximações.

Considerando um sistema com hamiltoniano  $\hat{H}$  e qualquer função  $\varphi$  que respeite as condições próprias de uma função de onda e satisfaça as condições de contorno do problema, temos:

$$\epsilon(\varphi) = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \geq E_0 \quad (\text{B.1})$$

onde  $E_0$  é o valor próprio mais baixo da energia que obedece a equação de Schroedinger

$$\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (\text{B.2})$$

Partindo de uma função  $\varphi$  aceitável, podemos verificar a demonstração da equação (B.1), sendo:

$$\varphi = \sum a_i \psi_i \quad (\text{B.3})$$

Assim, as funções próprias do hamiltoniano  $\varphi_i (i = 0, 1, \dots)$  verificam as equações

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad (\text{B.4})$$

e substituindo a equação (B.3) em (B.1), temos:

$$\begin{aligned} \epsilon(\varphi) &= \frac{\int (\sum a_i \psi_i)^* \hat{H} (\sum a_j \psi_j) d\tau}{\int (\sum a_i \psi_i)^* (\sum a_j \psi_j) d\tau} \\ &= \frac{\sum \sum a_i^* a_j \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau}{\sum \sum a_i^* a_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Aplicando acima a equação (B.4) e a ortonormalidade das funções  $\psi_i$ , temos:

$$\epsilon(\varphi) = \frac{\sum \sum a_i^* a_j E_j \delta_{ij}}{\sum \sum a_i^* a_j \delta_{ij}} = \frac{\sum a_i^* a_i E_i}{\sum a_i^* a_i} \geq E_0$$

A desigualdade da equação é obtida ao substituir em toda a parcela do numerador  $E_i$  por  $E_0$ , onde  $E_0$  é o menor de todos os  $E_i$ .

O princípio variacional aplica-se apenas à energia e não a quaisquer outros observáveis, pois a aplicação do método a um dado tipo de funções onde melhora forçosamente a energia, não garante que ao mesmo tempo, os valores médios de outros operadores relativos à mesma função de onda otimizada, não esteja se afastando dos respectivos valores exatos. Essa desvantagem é resolvida no método variacional restrito.

## APÊNDICE C - Rotação de moléculas diatômicas

Considerando um modelo de duas massas pontuais (modelo do rotor rígido)  $m_1$  e  $m_2$  ligadas rigidamente, de modo a não haver distensão desta ligação com a rotação do sistema, podemos considerar classicamente o sistema girando ao redor de um eixo, passando pelo centro de massas, com velocidade angular  $\omega = 2\pi\nu_{rot.}$ .

Assim, a expressão para os níveis de energia é obtida através da energia cinética do sistema, pois não havendo variação de energia potencial esta pode ser igualada a zero, ou seja,

$$E = \frac{1}{2}(m_1v_1^2 + m_2v_2^2) = \frac{1}{2}\omega^2(m_1r_1^2 + m_2r_2^2) \quad (\text{C.1})$$

sendo  $v_i = r_i\omega$  a velocidade de uma partícula a uma distância  $r_i$  do centro de massa. Resultando em:

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (\text{C.2})$$

onde o momento de inércia é definido por  $I = \sum_i m_i r_i^2$ .

Considerando a origem do sistema no centro de massas, temos:  $m_1r_1 = m_2r_2$ , com  $r = r_1 + r_2$ , obtendo-se:

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}r \quad (\text{C.3})$$

e

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}r \quad (\text{C.4})$$

Substituindo (C.2) e (C.3) na expressão do momento de inércia, temos:

$$I = m_1r_1^2 + m_2r_2^2 = \mu r^2 \quad (\text{C.5})$$

onde  $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ , dessa forma, o sistema equivale ao de uma massa  $\mu$  girando a uma distância  $r$  do eixo de rotação.

Utilizando mecânica quântica, vamos determinar os autovalores da equação de Schrodinger, para solução da restrição quanto à velocidade angular, verificada experimen-

talmente e restringida classicamente, assim de

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E\psi \quad (\text{C.6})$$

podemos obter:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} \cdot E\psi = 0 \quad (\text{C.7})$$

Este resultado pode ser obtido de forma idêntica pelo modelo clássico, aplicando a condição de quantização do momento angular, assim, com uma pequena correção, temos que

$$\sum_i (m_i v_i) r_i = \sum_i (m_i \omega r_i) r_i = \omega \sum_i m_i r_i^2 = I\omega = J\hbar = J \frac{h}{2\pi} \quad (\text{C.8})$$

onde  $J=(0,1,2,\dots)$  é o número quântico rotacional e esta condição leva ao valor de energia dada pela equação (C.2), sendo que

$$E_J = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2I} I \omega^2 = \frac{\hbar^2}{2I} \cdot J^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot J^2 \quad (\text{C.9})$$

e para obter  $E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot J(J+1)$ , valor encontrado resolvendo a equação de Schoendinger, basta tomar como quantização do momento angular o valor  $\sqrt{J(J+1)}\hbar$  em vez de  $J\hbar$ .

Dessa forma é obtida a expressão para os níveis de energia.[9]

$$F_J = \frac{h}{8\pi^2 c I} \cdot J(J+1) = B J(J+1). \quad (\text{C.10})$$

# 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](#)