



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**CÉSAR RODRIGUES FERNANDES**

**ESPECTROSCOPIAS RAMAN E INFRAVERMELHO  
EM CRISTAIS DE AMINOÁCIDOS:  
OS CASOS DA L-VALINA E DO ÁCIDO L-GLUTÂMICO**

FORTALEZA  
2015

**CÉSAR RODRIGUES FERNANDES**

**ESPECTROSCOPIAS RAMAN E INFRAVERMELHO  
EM CRISTAIS DE AMINOÁCIDOS:  
OS CASOS DA L-VALINA E DO ÁCIDO L-GLUTÂMICO**

Tese apresentada ao curso de Pós Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Fortaleza – CE  
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca do Curso de Física

- 
- F399e      Fernandes, César Rodrigues  
             Espectroscopias Raman e infravermelho em cristais de aminoácidos: os casos da L-valina e do ácido L-glutâmico / César Rodrigues Fernandes. – Fortaleza, 2015.  
             264 f.: il. color. enc.; 30 cm.
- Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,  
Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2015.  
             Orientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.  
             Área de concentração: Física da Matéria Condensada.
1. Raman, Espectroscopia de. 2. Espectroscopia de infravermelho. 3. Aminoácidos.  
I. Freire, Paulo de Tarso Cavalcante. II. Título.

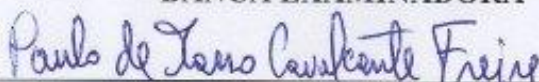
**CÉSAR RODRIGUES FERNANDES**

**ESPECTROSCOPIA RAMAN E INFRAVERMELHO EM CRISTAIS DE  
AMINOÁCIDOS: OS CASOS DA L-VALINA E DO ÁCIDO L-GLUTÂMICO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

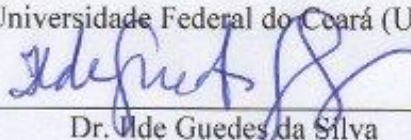
Aprovada em 09 / 02 / 2015 .

**BANCA EXAMINADORA**



Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



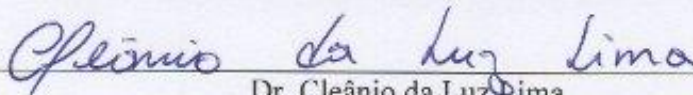
Dr. Ide Guedes da Silva

Universidade Federal do Ceará - UFC




Dr. José Alzamir Pereira da Costa

Universidade Estadual do Rio Grande do Norte - UERN



Dr. Cleânio da Luz Lima

Universidade Federal do Piauí (UFPI)



Dr. Gardênia de Sousa Pinheiro

Universidade Federal do Ceará (UFC)

**DEDICATÓRIA**

A meu pai, *in memoriam*

## AGRADECIMENTOS

Sou grato primeiramente a Deus que criou tudo, a meus pais pelo apoio incondicional, à minha esposa Sandra pelo incentivo e paciência em todos os momentos, e:

Ao Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, por sua tenaz luta em favor da ciência e de seus estudantes, pela capacidade de trabalho, e por sua autenticidade que combina simplicidade com inteligência; definitivamente registrado em nossas vidas e mentes;

Ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho por seu olhar e visão únicos da Física, pela energia traduzida no entusiasmo pelas ciências, por sua liderança na pesquisa científica associando tudo a uma imensa generosidade; um tributo por sua vida e obra não lhe seria muito;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro;

Ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará pela realização do curso e por minha admissão a ele;

À Secretaria da Educação do Estado do Ceará pelo incentivo em todos os momentos ao longo de anos; especialmente na pessoa de Maria do Carmo Vidal Batista de Almeida cuja amizade, gentileza e contribuição junto à escola onde trabalhei, considero inestimáveis;

À Petrobrás, onde tive oportunidade de trabalhar e conhecer o que é essa fantástica multinacional, sendo valorizado e respeitado acima de tudo.

À Seara da Ciência, por conceder a oportunidade de trabalhar como físico;

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani pela imensa colaboração no mestrado: experimentos de espectroscopia Raman, discussões importantes e acolhida atenciosa na Universidade Federal de São Carlos;

Ao Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala por seu conhecimento e precisão no ensino dos tópicos de estado sólido, bem como da teoria de grupos;

Ao Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa pelas lições de mecânica quântica com excelente comunicação e diálogo com os estudantes;

Ao Prof. Dr. Euclimar Passos da Silva pela transparência e dedicação no ensino da eletrodinâmica clássica;

A todos os meus professores e colegas de mestrado, etapa de imenso aprendizado e dedicação;

A todos os meus professores e colegas de especialização, etapa importante da formação;

A todos os meus professores de graduação aos quais devo minha formação básica;

À Profa. Dra. Eloneid Felipe Nobre pela tremenda dedicação e valiosas lições tanto na graduação quanto na especialização;

Aos professores Dr. Nildo Loiola Dias, Dr. Marcos Antônio Araújo Silva e Dr. Giovanni Cordeiro Barroso, fundamentais no curso de especialização;

Aos professores Cleuton Freire e José Carlos Parente de Oliveira por acreditarem em mim quando ainda estudante de graduação;

Ao Prof. Dr. Adelmo Santiago Sabino, por sua amizade, por acreditar em mim, por me incentivar ao ingresso e realização do mestrado bem como do doutorado, pelo excelente convívio, por inúmeros e valiosos conselhos e importantes discussões;

À Profa. Dra. Gardênia de Sousa Pinheiro, pela amizade, bom humor, coragem, livros e textos compartilhados, colaboração nos experimentos de espectroscopia Raman; e também por sua valiosa participação na banca examinadora desse trabalho, com sugestões e correções;

Ao Prof. Dr. Ilde Guedes da Silva, de quem fui aluno na graduação, por sua valiosa participação na banca examinadora, com sugestões e correções ao trabalho.

Ao Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima pelos experimentos de espectroscopia Raman a altas temperaturas durante o mestrado; e também por sua valiosa participação na banca examinadora, com sugestões sobre o trabalho;

Ao Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa, por sua importante colaboração na avaliação desse trabalho, compondo a banca examinadora;

Ao Prof. Dr. Ricardo de Oliveira Gonçalves por sua amizade e tranquilidade que transmite;

Ao Prof. Dr. Bruno Tavares de Oliveira Abagaro, pela amizade, colaboração, e por valiosas discussões e conselhos;

Aos colegas de gabinete pelo excelente convívio, amizade e discussões interessantes: Janilson dos Santos Coelho, José Robson Maia, Daniel de Matos Alves e Francisco Eduardo de Sousa Filho, esse último sempre transmitindo bom humor e paciência;

A meus alunos de graduação entre 2011, 2012 e início de 2013, quando fui professor substituto: Agronomia, Engenharia de Alimentos, Engenharia de Pesca, Matemática, Biologia e Física. Aqui pude fazer amizades, observar pontos fortes e pontos a melhorar, conduzindo a um aperfeiçoamento profissional;

Aos colegas de curso de formação (Petrobrás) em Salvador: vários estados, várias culturas e grande aprendizado;

Aos colegas petroleiros pela fantástica acolhida e recepção nas plataformas do estado do Ceará: Geraldo Majela Peixoto Waterloo, Paulo César Garcia, José de Anchieta de Medeiros e Eng. Aricleiton Fernandes Barbosa;

E, por fim, a todos os funcionários do Departamento de Física, em especial a Rejane Ramos Coelho, Ana Cleide Ferreira Sampaio e Jailson da Silva Neves.

*“No princípio, criou Deus os céus e a Terra...”*  
*Gênesis 1:1*

## RESUMO

Estudar o comportamento dos aminoácidos quando sujeitos a condições extremas de temperatura é o objetivo principal dessa tese. Na L-valina ( $C_5H_{11}NO_2$ ) foram realizados experimentos de absorção infravermelha, enquanto que experimentos de espalhamento Raman foram realizados nas fases  $\alpha$  e  $\beta$  do ácido L-glutâmico ( $C_5H_9NO_4$ ). Para a L-valina, o experimento de infravermelho foi realizado em duas regiões espectrais: na primeira o intervalo analisado foi de  $\sim 10$  a  $\sim 700\text{ cm}^{-1}$  (englobando a região do infravermelho distante – FAR-IR); na segunda, o intervalo analisado foi de  $370$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  (englobando a região conhecida como infravermelho médio: *MID-IR*). Nos experimentos Raman no ácido L-glutâmico, o intervalo espectral entre  $\sim 15$  e  $\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  foi estudado. Nos experimentos de infravermelho, o parâmetro termodinâmico temperatura assumiu valores de  $100\text{ K}$  até  $300\text{ K}$  espaçados por  $20\text{ K}$ . Nos experimentos Raman conseguiu-se um espaçamento de  $50\text{ K}$  com a temperatura variando de  $18$  a  $300\text{ K}$ , tanto para a fase  $\alpha$  como para a fase  $\beta$ . Na fase  $\beta$ , diversas geometrias de espalhamento foram utilizadas, enquanto que para a fase  $\alpha$  somente uma geometria de espalhamento foi analisada. Da análise dos espectros da L-valina foram observados surgimentos e desaparecimentos de modos na região do infravermelho distante (FAR-IR). Um modo de rede localizado em  $103\text{ cm}^{-1}$ , desdobra-se em dois modos de maneira rápida, e diferente do que seria esperado pela evolução espectral  $\omega \times T$ . Situação inversa, ocorre quando dois modos colapsam em  $163\text{ cm}^{-1}$  e, interessantemente, à mesma temperatura que no desdobramento:  $\sim 120\text{ K}$ . Nas mesmas condições outros dois modos, em  $\sim 211\text{ cm}^{-1}$  e em  $\sim 216\text{ cm}^{-1}$  se reduzem a um único modo em  $\sim 214\text{ cm}^{-1}$ . Um pico em  $\sim 190\text{ cm}^{-1}$  desaparece no intervalo  $100$ - $120\text{ K}$ . Nesse intervalo também podemos verificar grandes desvios da linearidade das frequências dos modos em  $147\text{ cm}^{-1}$ ,  $196\text{ cm}^{-1}$ ,  $225\text{ cm}^{-1}$  e  $305\text{ cm}^{-1}$ . Mais ainda, os modos vibracionais em  $154\text{ cm}^{-1}$  e  $214\text{ cm}^{-1}$  apresentam descontinuidade (nesse caso, verificadas entre  $120$  e  $160\text{ K}$ ). Isso sugere não se tratar de simples mudanças conformacionais, posto que tais ocorrências (desdobramentos, desaparecimentos e fortes não linearidades dos modos) se dão num intervalo particular de temperatura. Pode-se concluir daí que o cristal sofre uma transição de fase estrutural a partir de  $120\text{ K}$ , se completando a  $100\text{ K}$ . Observe-se que para a região MID, a L-valina não apresenta alterações espectrais significativas: as frequências dos modos no geral são lineares, constantes e sem descontinuidades. As medidas Raman na forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico resultaram num número constante de modos de vibração na região dos modos da rede durante todo o resfriamento, o que foi interpretado como estabilidade do material. Entretanto, houve colapso (eg.:  $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ ,  $200\text{ K}$ , Z(XX)Z; três bandas tornaram-se duas) e surgimento (eg.:  $\sim 930\text{ cm}^{-1}$ ,  $120\text{ K}$ , Z(XX)Z; uma banda torna-se duas) de bandas em outras regiões do espectro. Tais ocorrências foram interpretadas como alteração do ambiente da molécula ( $\sim 930\text{ cm}^{-1}$ ), efeito de “aliasing” dificultando o ajuste por lorentzianas (eg.:  $\sim 1070\text{ cm}^{-1}$ ), e mudança de conformação. Por não estarem associados a levantamentos nem incrementos de degenerescência, tais comportamentos sugerem estabilidade do ácido L-glutâmico na forma  $\beta$ . Os espectros Raman obtidos para a fase  $\alpha$  do ácido L-glutâmico se apresentaram completamente regulares: modos lineares, sem descontinuidades nas frequências nem mudança no número de modos. A partir de todos os resultados obtidos, procurou-se entender que fatores determinam a estabilidade de um cristal de aminoácido. A análise do comportamento desta família de materiais mostra três “níveis” de estabilidade (i) estáveis (e.g.: ácido L-glutâmico e L-isoleucina), (ii) microtransições conformacionais (complexo comportamento vibracional, e.g.: L-alanina) e (iii) cristais que sofrem transição de fase estrutural (e.g.: L-valina e L-leucina). Fatores como ordenamento de cadeias laterais, forças de van der Waals e comprimento médio das ligações de hidrogênio ( $\bar{d}_{LH}$ ) podem influenciar na estabilidade destas estruturas cristalinas. Entretanto, observando somente os comprimentos

médios das ligações de hidrogênio ( $\bar{d}_{LH}$ ) foi possível inferir uma relação entre esse valor e a estabilidade: L-valina e taurina sofrem transição ( $\bar{d}_{LHL-val} = 2.92 \text{ \AA}$ ,  $\bar{d}_{LHtau} = 2.90 \text{ \AA}$ ), L-alanina  $\Rightarrow$  micro-transição conformacional ( $\bar{d}_{LHL-ala} = 2.83 \text{ \AA}$ ) e ácido L-glutâmico estável ( $\bar{d}_{LHL-glu(\alpha)} = 2.771 \text{ \AA}$ ,  $\bar{d}_{LHL-glu(\beta)} = 2.798 \text{ \AA}$ ). Nota-se que:  $\bar{d}_{LHL-glu(\alpha,\beta)} < \bar{d}_{LHL-ala} < \bar{d}_{LHL-val}, \bar{d}_{LHtau}$ . A L-treonina constitui exceção, pois é estável embora possua  $\bar{d}_{LHL-treo} = 2.86 \text{ \AA}$ . Outras técnicas experimentais (e.g.: difração e espalhamento de nêutrons) são sugeridas para serem utilizadas futuramente na abordagem deste problema.

Palavras-chave: L-valina, ácido L-glutâmico forma  $\beta$ , ácido L-glutâmico forma  $\alpha$ , Infravermelho, Raman, espectroscopia, baixas temperaturas, polarização,

## ABSTRACT

Studying the behavior of amino acids when exposed to extreme temperature conditions is the main objective of this thesis. In the L-valine ( $C_5H_{11}NO_2$ ) infrared absorption measurements were performed, while Raman scattering measurements were performed in  $\alpha$  and  $\beta$  forms of L-glutamic acid ( $C_5H_9NO_4$ ). On the L-valine, the infrared apparatus allowed two types of measurements: the former the interval was  $\sim 10$  to  $\sim 700$   $cm^{-1}$  (comprising the far-infrared region); the latter the range was  $370 - 4000$   $cm^{-1}$  (encompassing the region known as mid-infrared: MID-IR). The apparatus allowed that the interval  $\sim 15 - \sim 4000$   $cm^{-1}$  was studied on the Raman measurements on the L-glutamic acid. Both the far-infrared measurements, as the mid-infrared, the thermodynamic parameter temperature assumed values between 100 K and 300 K spaced apart by 20 K. In the Raman measurements one has been got a spacing of 50 K with a temperature ranging from 18 to 300 K for both the  $\alpha$  phase and  $\beta$  phase. In the  $\beta$  phase, several scattering geometries were used; For the Raman measurements only one scattering geometry were performed on the  $\alpha$  phase. In the L-valine spectra were observed appearances and disappearances of modes in the far infrared region (FAR-IR). A mode in  $103$   $cm^{-1}$  after behave in a regular way during the cooling process, unfolds in two modes quickly, and different from that expected by the spectral evolution  $\omega \times T$ . Opposite situation occurs when two modes collapse in  $163$   $cm^{-1}$  and, interestingly, at the same temperature as the unfolding:  $\sim 120$  K. Under the same conditions two modes, in  $\sim 211$   $cm^{-1}$  and in  $\sim 216$   $cm^{-1}$  are reduced to a single mode in  $\sim 214$   $cm^{-1}$ . A peak in  $\sim 190$   $cm^{-1}$  disappears in the range 100-120 K. In this range we can also check the large deviations from linearity of the frequencies of the modes in 147, 196, 225 and 305  $cm^{-1}$ . Further, the vibrational modes in 154  $cm^{-1}$  and 214  $cm^{-1}$  exhibit discontinuities (in this case they were found between 120 and 160 K). This suggests it is not simple conformational changes, since such events (splits, disappearances and strong nonlinearities modes) occurs in a particular temperature range. It can be concluded from this that the crystal structure undergoes a phase transition that starts at 120 K and is complete at 100 K. Note that for the MID region, L-valine has not significant spectral changes: the frequencies of the modes are linear as whole, constant and without discontinuities. Raman measurements in the  $\beta$  form of L-glutamic acid resulted in a constant number of vibration modes in the region of network modes during the cooling, what was interpreted as stability of the material. However, there was collapse (e.g.:  $\sim 500$   $cm^{-1}$ , 200 K, Z(XX)Z; three modes became two modes) and mode appearances (e.g.:  $\sim 930$   $cm^{-1}$ , 120 K, Z(XX)Z; a mode becomes two modes) in other regions of the spectrum. Such events were interpreted as molecular environment changes ( $\sim 930$   $cm^{-1}$ ), "aliasing" effect that difficult the adjustment by Lorentzian functions (eg. :  $\sim 1070$   $cm^{-1}$ ), and conformational changes. Such behaviors are not related to increments or decrements on degeneracy, so they suggest the stability of L-glutamic acid in the  $\beta$  form. The Raman spectra obtained for the  $\alpha$  form of the L-glutamic acid were completely regular: linear modes, without discontinuities on the frequencies or number of modes. From all the results, we seek to understand what factors determine the stability of an amino acid crystal. The behavior of this family of materials shows three "levels" of stability (i) stable (e.g.: L-glutamic acid and L-isoleucine), (ii) conformational micro-transitions (complex vibrational behavior, e.g.: L-alanine) and (iii) crystals that undergo structural phase transition (e.g.: L-valine and L-leucine). Factors such as side chains ordering, van der Waals forces and average length of the hydrogen bonds ( $\bar{d}_{LH}$ ) may influence the stability of these crystalline structures. However, only observing the average lengths of the hydrogen bonds ( $\bar{d}_{LH}$ ) it was possible to infer a relationship between this value and stability: L-valine and taurine undergo transition ( $\bar{d}_{LHL-val} = 2.92$  Å,  $\bar{d}_{LHtau} = 2.90$  Å), L-alanine  $\Rightarrow$  conformational micro-transition ( $\bar{d}_{LHL-ala} = 2.83$  Å) and L-glutamic acid stable

( $\bar{d}_{LHL-glu(\alpha)} = 2.771 \text{ \AA}$ ,  $\bar{d}_{LHL-glu(\beta)} = 2.798 \text{ \AA}$ ). Note that:  $\bar{d}_{LHL-glu(\alpha,\beta)} < \bar{d}_{LHL-ala} < \bar{d}_{LHL-val}, \bar{d}_{LHtau}$ . L-threonine is an exception because it is stable although it has  $\bar{d}_{LHL-treo} = 2.86 \text{ \AA}$ . Other experimental techniques (eg: diffraction and neutron scattering) are suggested to be used in the future in addressing this problem.

Keywords: L-valine, L-glutamic acid  $\beta$  form, L-glutamic acid  $\alpha$  form, Infrared, Raman, spectroscopy, low temperatures, polarization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.1. (a) Somente uma energia potencial é possível ao cubo: $E = mga/2$ , ao passo que o prisma pode ter três valores diferentes: (b) $E = mga/2$ , (c) $E = mgb/2$ e (d) $E = mgc/2$ .....	7
Figura 1.1.2 Molécula de água. Observe as operações de simetria: (1) rotação de $180^\circ$ (eixo $C_2$ ) em torno do eixo vertical ( $z$ ), (2) reflexão ( $\sigma(yz)$ ) no plano molecular (plano do papel, $yz$ ), (3) reflexão no plano $xz$ ( $\sigma(xz)$ , perpendicular a $yz$ e contendo o eixo $C_2$ ) e a operação trivial (identidade, $E$ ) .....	8
Figura 1.1.3. O símbolo “ $\sim$ ” indica a transformação de similaridade, que leva a matriz para a forma bloco-diagonal. [ $A$ , $B$ e $C$ são matrizes quadradas e os zeros correspondem a vários elementos, todos nulos.] .....	10
Figura 1.1.4. Efeito das operações de simetria (do grupo $C_{2v}$ ) sobre a molécula de água, bem como os respectivos caracteres (estiramento assimétrico). .....	11
Figura 1.1.5. Movimento geral da molécula ( $3 \times 3$ graus de liberdade) sob a operação de simetria $C_2$ . .....	12
Figura 1.1.6. Efeito da operação $C_2$ sobre a coordenada $x$ . .....	13
Figura 1.1.7. Modos de vibração de simetria $A_1$ da molécula da água: (a) $\nu_1 = 3730 \text{ cm}^{-1}$ e (b) $\nu_2 = 1711 \text{ cm}^{-1}$ . .....	14
Figura 1.1.8. Vibração de simetria $b_{1g}$ da molécula $\text{XeF}_4$ . [estiramento antissimétrico ( $\nu_{as}$ ) em $502 \text{ cm}^{-1}$ ] .....	17
Figura 1.1.9. Vibrações e espectros hipotéticos da água, conforme a polarização da luz. (e) espectro para luz incidente não polarizada, (f) luz polarizada na direção $z$ , (g) luz $y$ -polarizada e (h) luz $x$ -polarizada (nenhuma absorção). .....	18
Figura 1.1.10. Célula unitária do cloreto de céσιο. Grupo espacial $O_h^1$ . O grupo fator é isomórfico ao grupo $O_h$ . .....	22
Figura 1.2.1. Aminoácidos ligados para formar a proteína. Da esquerda para a direita temos os seguintes aminoácidos: serina, glicina, tirosina, alanina e leucina <sup>1</sup> . .....	27
Figura 1.2.2. Estrutura básica dos aminoácidos. O carbono central é chamado $\alpha$ . (a) Aminoácido não ionizado, (b) Aminoácido ionizado (ou na forma <i>zwitteriônica</i> <sup>4</sup> ). [Note que, para ir da forma não-ionizada para a ionizada, o grupo amina é protonado enquanto que o grupo carboxílico é deprotonado <sup>5</sup> ] .....	27
Figura 1.2.3. Formas enantioméricas da alanina. (a) forma L (b) forma D. ....	28

- Figura 1.2.4. Convenção de Fischer em ação. (a) Estereoisômeros de referência. (b) Estereoisômeros da alanina. .... 28
- Figura 1.2.5. Divisão da proteína em níveis estruturais. (a) estrutura primária (sequência de uns poucos aminoácidos), (b) estrutura secundária, formando uma hélice, (c) estrutura terciária e (d) estrutura quaternária. [a proteína acima é a hemoglobina] ..... 29
- Figura 1.3.1. molécula de água com vibração de simetria  $a_1$ , estiramento simétrico  $\nu = 3730 \text{ cm}^{-1}$ . (O momento de dipolo ( $\vec{\mu}$ ) intrínseco da água é  $\mu = 1.85 \text{ D}$ , que varia na vibração<sup>8</sup>) ..... 33
- Figura 1.3.2. Célula unitária do cristal de treonina ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$ ). Observe que há 4 moléculas na célula e que alguns átomos (representados para que vejamos as ligações de hidrogênio) estão fora dela, no caso pertencentes às células vizinhas. (Sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial P212121.  $S_1 \rightarrow$  ligações de hidrogênio,  $S_2 \rightarrow$  Grupo  $\text{CH}_3$ ,  $S_3 \rightarrow$  esqueleto da molécula). .... 35
- Figura 1.3.3. Dímeros formados por ácidos carboxílicos. .... 37
- Figura 1.3.4 (a) Dobramento no plano da ligação de hidrogênio,  $1400$  a  $1300 \text{ cm}^{-1}$  (mf e ampla.) (b) Já quando fora do plano (torção), tem-se  $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$  ..... 37
- Figura 1.3.5. Esboço dos modos de estiramento da metila: (a) e (b) antissimétrico (degenerados<sup>17</sup>), (c) simétrico. .... 38
- Figura 1.3.6. Esboço dos modos de estiramento da metila: (a) antissimétrico e (b) simétrico. ... 38
- Figura 1.3.7. Esboço dos modos de dobramento da metila: (a) e (b) antissimétrico (degenerados<sup>17</sup>,  $1460 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ), (c) o simétrico (“guarda-chuva”,  $1375 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ). ..... 38
- Figura 1.3.8. Esboço dos modos de dobramento do metileno: (a) “*scissoring*” ( $1450 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ), (b) “*wagging*” ( $1350 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ), (c) “*twisting*” ( $1300 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ) e (d) “*rocking*” ( $720 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ). ..... 38
- Figura 1.4.1. Sistema de N partículas. Observe que o sistema tem origem no centro de massa. 43
- Figura 1.5.1. Diagrama esquemático do efeito Raman. Note que o fóton emitido no espalhamento tipo Stokes tem frequência  $\nu_S = \frac{E-\Delta E}{h} = \nu - \Delta\nu$ , enquanto no espalhamento tipo Anti-Stokes o fóton emitido tem frequência  $\nu_{AS} = \frac{E+\Delta E}{h} = \nu + \Delta\nu$ . ..... 51
- Figura 1.5.2. Observe que a radiação incidente ( $k$ ) perdendo (Raman Stokes,  $k - \Delta k$ ) ou ganhando (Raman Anti-stokes,  $k + \Delta k$ ) a mesma quantidade de energia ( $\Delta E = \Delta k \hbar$ ) da amostra, resulta um espectro simétrico com respeito à radiação incidente, a qual é muito mais intensa que a radiação Raman espalhada. 1 corresponde a 4, 2 a 5 etc. Os picos superpostos (mais à esquerda) tem seu correspondente Anti-stokes muito fraco e não é percebido. .... 52

Figura 2.1.1 Destilador simples para obter água destilada. ....	52
Figura 2.1.2 Reagentes. (À esquerda a DL-leucina e a D-treonina à direita). ....	59
Figura 2.1.3 Balança de precisão. ....	60
Figura 2.1.4. (a) Agitador/aquecedor e solução, (b) para eliminar o precipitado excedente, utiliza-se um simples filtro de papel. [observe a barra magnética (imersa na solução) através da qual, magneticamente, o agitador mistura a solução] .....	61
Figura 2.1.5. Curva de solubilidade (em água) para alguns aminoácidos. Passamos do ponto $P_1$ ao ponto $P_2$ via aquecimento, mas a solução ainda estará saturada. Ao diminuirmos a temperatura, não surgirá precipitado e a solução estará conseqüentemente supersaturada (ponto $P_3$ ). ....	61
Figura 2.1.6. (a) Frascos contendo a solução supersaturada, (b) mesa onde os frascos são postos. [observe a vedação de pvc, um pequeno furo no filme é feito a fim de permitir a evaporação ao mesmo tempo em que o filme protege contra deposição de materiais indesejados, poeira etc.] .....	62
Figura 2.1.7. Procedimento de coleta. (a) cristais já crescidos (b) secagem dos cristais. ....	62
Figura 2.2.1. Os cristais coletados devem ser bem macerados até formar um pó. (na figura, pistilo e almofariz de ágata). ....	64
Figura 2.2.2. Polietileno. ....	64
Figura 2.2.3. A mistura polietileno e amostra é montada no conjunto (a) e levada à prensa (b). ....	65
Figura 2.2.4. (a) compartimento de cozimento, (b) torno para compactação e (c) forno programável .....	65
Figura 2.2.5. (a) luvas térmicas (b) garra metálica .....	66
Figura 2.2.6. (a) estrutura do dedo frio (b) amostra ainda não fixada (c) amostra fixada .....	66
Figura 2.2.7. Brometo de potássio (KBr). ....	66
Figura 2.3.1. (a) Elemento de aquecimento (meras resistências), note o orifício por onde o gás sai do tambor de nitrogênio líquido, conduzido pela mangueira até o espectrômetro. A estrutura é mergulhada no tambor (b) e a tampa é selada evitando vazamentos do gás, exceto pelo orifício. O cursor controla a evaporação, o fluxo de nitrogênio. (c) Note o congelamento decorrente do fluxo de vapor frio de nitrogênio através da mangueira. ....	68
Figura 2.3.2. (a) equipamento vertex da <i>Bruker Optics</i> . (b) medidor de fluxo (fluxímetro) de $N_2$ acoplado à parte posterior do equipamento. A pequena esfera sobe ou desce conforme o fluxo, no que fazemos a leitura. ....	69
Figura 2.3.3. (a) bomba de vácuo. Dedo frio (b) antes e (c) após o preenchimento com nitrogênio líquido. [Observe o severo congelamento na parte superior.] .....	70

Figura 2.3.4 Elemento de controle de temperatura ( <i>Heater</i> ). [Observe as indicações dos sensores (termopares) de temperatura <i>a</i> e <i>b</i> ( $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). <i>s</i> é o valor desejado (programado) da temperatura. 34% se refere a uma potência gasta para que a amostra não seja mais resfriada do que o valor indicado por <i>s</i> .] .....	70
Figura 2.3.5 Monitor onde podemos visualizar os vários espectros que vão se acumulando ao longo da medida. ....	71
Figura 2.3.6 Conjunto responsável por receber a amostra, bem como controlar e variar a temperatura. ....	72
Figura 2.4.1 Espectrômetro T64000. ....	74
Figura 2.4.2 Espectrômetro T64000. ....	74
Figura 2.4.3 Dedo frio, onde a amostra é colocada. ....	75
Figura 3.1 Conformações da L-valina – formas (a) <i>Trans</i> e (b) <i>Gauche I</i> .....	76
Fig. 3.2 Espectros de absorção infravermelha na região FAR da L-valina ( $10 - 160\text{ cm}^{-1}$ ) .....	82
Fig. 3.3: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina na região espectral $60 - 100\text{ cm}^{-1}$ .....	83
Fig. 3.4: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre $100$ e $140\text{ cm}^{-1}$ .....	84
Fig. 3.5: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina na região espectral $140$ e $160\text{ cm}^{-1}$ . Observe-se em particular o comportamento similar ao de degrau apresentado pelo modo em $\sim 154\text{ cm}^{-1}$ . ....	85
Fig. 3.6. Espectros de absorção infravermelha na região FAR da L-valina ( $150 - 310\text{ cm}^{-1}$ ) ..	87
Fig. 3.7: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre $170$ e $205\text{ cm}^{-1}$ . ....	88
Fig. 3.8: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre $200$ e $260\text{ cm}^{-1}$ . ....	89
Fig. 3.9: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre $270$ e $310\text{ cm}^{-1}$ . ....	90
Fig. 3.10 Espectros de absorção infravermelha na região FAR da L_valina ( $310 - 460\text{ cm}^{-1}$ )	92
Fig. 3.11. Espectros de absorção infravermelha na região FAR da L_valina ( $460 - 670\text{ cm}^{-1}$ )	93
Fig. 3.12: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre $300$ e $370\text{ cm}^{-1}$ . ....	94
Fig. 3.13: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre $370$ e $520\text{ cm}^{-1}$ . ....	95

Fig. 3.14: Números de onda <i>vs</i> temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 540 e 550 $\text{cm}^{-1}$ . .....	96
Fig. 3.15. Espectros de absorção infravermelha na região 660 – 860 $\text{cm}^{-1}$ .....	97
Fig. 3.16: Números de onda <i>vs</i> temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 660 e 860 $\text{cm}^{-1}$ . .....	98
Fig. 3.17 Espectros de absorção infravermelha na região 870 – 1070 $\text{cm}^{-1}$ .....	100
Fig. 3.18 (a): Números de onda <i>vs</i> temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 870 e 1040 $\text{cm}^{-1}$ . .....	101
Fig. 3.18 (b): Números de onda <i>vs</i> temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 1060 e 1070 $\text{cm}^{-1}$ . .....	102
Fig. 3.19. Espectro de absorção infravermelha na região 1100 – 1300 $\text{cm}^{-1}$ .....	103
Fig. 3.20: Números de onda <i>vs</i> temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 1100 e 1300 $\text{cm}^{-1}$ . .....	104
Fig. 3.21. Espectro de absorção infravermelha na região 1290 – 1490 $\text{cm}^{-1}$ .....	105
Fig. 3.22: Números de onda <i>vs</i> temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 1290 e 1490 $\text{cm}^{-1}$ . .....	106
Fig. 3.23: Números de onda <i>vs</i> temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 1410 e 1480 $\text{cm}^{-1}$ . .....	107
Fig. 3.24. Espectro de absorção infravermelha na região 1500 – 1700 $\text{cm}^{-1}$ .....	108
Fig. 3.25: Números de onda <i>vs</i> temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 1500 e 1700 $\text{cm}^{-1}$ . .....	109
Fig. 3.26. Espectro de absorção infravermelha na região 2800 – 3200 $\text{cm}^{-1}$ .....	110
Fig. 3.27 (a): Números de onda <i>vs</i> temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 2800 e 3060 $\text{cm}^{-1}$ . .....	111
Fig. 3.27 (b): Números de onda <i>vs</i> temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 3152 e 3162 $\text{cm}^{-1}$ . .....	112
Figura 4.1 Ácido L-glutâmico [esquemático] .....	119
Fig. 4.2: Representação de um cristal de ácido L-glutâmico na forma $\beta$ e definição dos eixos que foi utilizada para a especificação das várias geometrias de espalhamento. ....	120
Fig. 4.3: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento (Z(XX)Z, Z(YY)Z, Z(XY)Z, Z(YX)Z) na região espectral entre 20 e 1000 $\text{cm}^{-1}$ . .....	123

Fig. 4.4: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento (Y(XX)Y, Y(ZZ)Y, Y(XZ)Y, Y(ZX)Y) na região espectral entre 20 e 1000 $\text{cm}^{-1}$ .	125
Fig. 4.5: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento (X(YY)X, X(ZZ)X, X(YZ)X, X(ZY)X) na região espectral entre 20 e 1000 $\text{cm}^{-1}$ .	126
Fig. 4.6: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento (Z(XX)Z, Z(YY)Z, Z(XY)Z, Z(YX)Z) na região espectral entre 1000 e 1800 $\text{cm}^{-1}$ .	128
Figura 4.7: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento (Y(XX)Y, Y(ZZ)Y, Y(XZ)Y, Y(ZX)Y) na região espectral entre 1000 e 1800 $\text{cm}^{-1}$ .	129
Figura 4.8: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento (X(YY)X, X(ZZ)X, X(YZ)X, X(ZY)X) na região espectral entre 1000 e 1800 $\text{cm}^{-1}$ .	130
Figura 4.9: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento (Z(XX)Z, Z(YY)Z, Z(XY)Z, Z(YX)Z) na região espectral entre 2600 e 3400 $\text{cm}^{-1}$ .	134
Figura 4.10: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento (Y(XX)Y, Y(ZZ)Y, Y(XZ)Y, Y(ZX)Y) na região espectral entre 2600 e 3400 $\text{cm}^{-1}$ .	135
Figura 4.11: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento (X(YY)X, X(ZZ)X, X(YZ)X, X(ZY)X) na região espectral entre 2600 e 3400 $\text{cm}^{-1}$ .	136
Figura 5.1: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z na região espectral 20 – 200 $\text{cm}^{-1}$ para diversas temperaturas.	138
Figura 5.2: Número de onda vs pressão na região espectral 20 – 220 $\text{cm}^{-1}$ para a forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z.	139
Figura 5.3: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YYX)Z na região espectral 20 – 200 $\text{cm}^{-1}$ para diversas temperaturas.	142
Figura 5.4: Número de onda vs pressão na região espectral 20 – 220 $\text{cm}^{-1}$ para a forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YY)Z.	143
Figura 5.5: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z na região espectral 200 – 600 $\text{cm}^{-1}$ para diversas temperaturas.	145

Figura 5.6: Número de onda vs pressão na região espectral 200 – 620 $\text{cm}^{-1}$ para a forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z. ....	146
Figura 5.7: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YY)Z na região espectral 200 – 600 $\text{cm}^{-1}$ para diversas temperaturas. ....	147
Figura 5.8: Número de onda vs pressão na região espectral 200 – 600 $\text{cm}^{-1}$ para a forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YY)Z. ....	148
Figura 5.9: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z na região espectral 600 – 1200 $\text{cm}^{-1}$ para diversas temperaturas. ....	149
Figura 5.10: Número de onda vs pressão na região espectral 600 – 1200 $\text{cm}^{-1}$ para a forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z. ....	150
Figura 5.11: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YY)Z na região espectral 600 – 1200 $\text{cm}^{-1}$ para diversas temperaturas. ....	151
Figura 5.12: Número de onda vs pressão na região espectral 600 – 1200 $\text{cm}^{-1}$ para a forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YY)Z. ....	152
Figura 5.13: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z na região espectral 1200 – 1800 $\text{cm}^{-1}$ para diversas temperaturas. ....	153
Figura 5.14: Número de onda vs pressão na região espectral 1200 – 1800 $\text{cm}^{-1}$ para a forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z. ....	154
Figura 5.15: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YY)Z na região espectral 1200 – 1800 $\text{cm}^{-1}$ para diversas temperaturas. ....	155
Figura 5.16: Número de onda vs pressão na região espectral 1200 – 1800 $\text{cm}^{-1}$ para a forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YY)Z. ....	156
Figura 5.17: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z na região espectral 2700 – 3400 $\text{cm}^{-1}$ para diversas temperaturas. ....	157
Figura 5.18: Número de onda vs pressão na região espectral 2700 – 3200 $\text{cm}^{-1}$ para a forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z. ....	158
Figura 5.19: Espectros Raman da forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YY)Z na região espectral 2700 – 3400 $\text{cm}^{-1}$ para diversas temperaturas. ....	159
Figura 5.20: Número de onda vs pressão na região espectral 2700 – 3200 $\text{cm}^{-1}$ para a forma $\beta$ do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YY)Z. ....	160
Figura 6.1: Espectros Raman da forma $\alpha$ do ácido L-glutâmico na região espectral 20 – 600 $\text{cm}^{-1}$ para diversas temperaturas. ....	163
Figura 6.2: Número de onda vs temperatura na região espectral 20 – 600 $\text{cm}^{-1}$ para a forma $\alpha$ do ácido L-glutâmico. ....	164

Figura 6.3: Espectros Raman da forma $\alpha$ do ácido L-glutâmico na região espectral 600 – 1200 $\text{cm}^{-1}$ para diversas temperaturas. ....	165
Figura 6.4: Número de onda vs temperatura na região espectral 600 – 1200 $\text{cm}^{-1}$ para a forma $\alpha$ do ácido L-glutâmico. ....	166
Figura 6.5: Espectros Raman da forma $\alpha$ do ácido L-glutâmico na região espectral 1200 – 1800 $\text{cm}^{-1}$ para diversas temperaturas. ....	167
Figura 6.6: Número de onda vs temperatura na região espectral 1200 – 1700 $\text{cm}^{-1}$ para a forma $\alpha$ do ácido L-glutâmico. ....	168
Figura 6.7: Espectros Raman da forma $\alpha$ do ácido L-glutâmico na região espectral 2700 – 3450 $\text{cm}^{-1}$ para diversas temperaturas entre 293 e 18 K. ....	169
Figura 6.8: Número de onda vs temperatura na região espectral 2850 – 3050 $\text{cm}^{-1}$ para a forma $\alpha$ do ácido L-glutâmico. ....	170
Fig. A.1. Rede de Bravais unidimensional, com $\vec{R} = n\vec{a}$ , $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ....	180
Fig. A.2. Redes de Bravais bidimensionais possíveis (a) oblíqua [ $\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2$ , $\varphi \neq 90^\circ$ ], (b) retangular [ $\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2$ , $\varphi = 90^\circ$ ], (c) retangular centrada [ $\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2$ , $\varphi \neq 90^\circ$ ], (d) hexagonal [ $\vec{a}_1 = \vec{a}_2$ , $\varphi = 120^\circ$ ] e (e) quadrada [ $\vec{a}_1 = \vec{a}_2$ , $\varphi = 90^\circ$ ], com $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$ , $n_1, n_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ....	181
Fig. A.3. Os 7 sistemas cristalinos e as 14 redes de Bravais correspondentes. ....	182
Fig. A.4. A região sombreada corresponde à célula primitiva, (alguns poucos pontos das redes são mostrados). (a) célula primitiva bidimensional, (b) outra possível escolha pra célula primitiva bidimensional; ....	183
Fig. A.5. Célula convencional bidimensional ....	184
Fig. A.6. Célula de Wigner-Seitz ....	184
Fig. A.7. Células primitiva [(a) e (e)], convencional [(b) e (f)] e de Wigner-Seitz [(c) e (g)] para uma e três dimensões. Rede linear e rede cúbica. ....	185
Fig. B.1. Cadeia linear monoatômica infinita ....	187
Fig. B.2. Curva da Eq. [9], relação que deve ser satisfeita pelos parâmetros $\nu$ e $k$ . (claramente o valor máximo de $\nu$ é $\frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{f_1}{M}}$ ). ....	189
Fig. B.3. (a) relação de dispersão para a cadeia monoatômica unidimensional; (b) para $k = 0$ mesmos deslocamentos em amplitude e direção ( $\lambda = \infty$ ); (c) na fronteira da 1ª zona de Brillouin $k = 1/2d$ ( $\lambda = 2d$ ); (d) $k < 1/2d \rightarrow \lambda > 2d$ , $\lambda \cong 4d$ na figura. ....	190

- Fig. B.4. Cadeia linear diatômica. [Observe que a célula sombreada ao ser transladada por  $md$  ( $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) gera toda a rede].  $2n$  e  $2n + 1$  indexam as partículas dos tipos 1 ( $2n$ , massa  $m_1$ ) e 2 ( $2n + 1$ , massa  $m_2$ ), com  $n = 1, 2, \dots, N$ . ..... 191
- Fig. B.5. Curvas de dispersão (somente o lado positivo da 1ª zona de Brillouin) para a cadeia diatômica linear.  $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$  é a massa reduzida e  $M_1 < M_2$  (perceptível através do gráfico). ..... 192
- Fig. B.6. (a) modo acústico em  $k = 0$ , (b) modo óptico em  $k = 0$ , (c) modo acústico com  $k = 1/2d$ , (d) modo óptico com  $k = 1/2d$ . ..... 193
- Fig. B.7. Ilustração do movimento transversal da cadeia diatômica.  $\sigma_{2n}$  é a altura que a partícula  $2n$  se afasta do equilíbrio. [os ângulos estão bastante exagerados para facilitar a visualização]. ..... 194
- Fig. B.8. Curvas de dispersão para a cadeia diatômica tridimensional. Os modos que surgiram são chamados *transversais*; os modos que já haviam, por se tratarem de movimentos ao longo da linha, são chamados *longitudinais*. ..... 195
- Fig. B.9. Curvas de dispersão para o caso geral cristalino. Célula unitária contendo  $\sigma$  moléculas de  $N$  átomos cada. ..... 196
- Fig. C.1. Deslocamento  $\vec{u}(\vec{R})$  a partir de um sítio  $\vec{R}$  da rede de Bravais, dado por  $\vec{u}(\vec{R}) = \vec{r}(\vec{R}) - \vec{R}$ . [os deslocamentos estão exagerados para facilitar a visualização] ..... 199
- Fig. C.2. (a) Curvas de dispersão para vetores de polarização ao longo dos eixos indicados, destacados em (b). [Observe que na direção de polarização  $\Gamma - X$ , em que ocorre degenerescência, os eixos transversos são equivalentes.] ..... 202
- Fig. D.1. Molécula diatômica e um simples elétron circundante. ..... 207
- Fig. D.2. (a) A superposição favorável (ligante) é aquela na qual as funções de onda se reforçam. (b) há um cancelamento entre funções de onda dificultando a ligação<sup>2</sup>. ..... 208
- Fig. D.3. Orbitais presentes na estrutura do diamante. [sua energia de ligação é 712 kJ/mol] .. 209
- Fig. E.1. Experimento da dupla fenda de Young. As linhas representam cristas. [serão máximos os centros claros bem como pontos de interseção entre as linhas. Intermediariamente entre tais máximos estão os mínimos.] ..... 211
- Fig. E.2. Esquema aproximado para a determinação da interferência ..... 212
- Fig. E.3. Campos no plano complexo, fica simples obter a intensidade. ..... 212
- Fig. E.4. Esquema básico do interferômetro de Michelson. A luz a ser analisada proveniente de  $F$  é dividida em duas partes (idealmente de iguais intensidades). O raio refletido na superfície semi-refletora  $B$  é refletido novamente pelo espelho  $M_1$ , e vai ao detector  $D$ . O raio

que atravessa o <i>beamsplitter</i> $B$ é refletido por $M_2$ , refletido novamente por $B$ e vai ao detector $D$ . [A placa $C$ é chamada <i>compensadora</i> , pois o raio que se reflete em $M_1$ percorre a espessura 3 vezes, enquanto que o outro raio percorre somente 1 vez (sem a compensação, 3 vezes com a compensação)]. .....	214
Fig. E.5. Observe no esquema que $F_0'$ é a imagem de $F_0$ pelo divisor, $F'$ é a imagem de $F_0'$ por $M_1$ . Atrás do espelho $M_2$ há uma imagem de $F_0$ (parte refratada que atravessou o divisor), todavia tanto $M_2$ quanto sua imagem podem ser visualizados atrás de $M_1$ (a imagem em $F''$ e o espelho como $M_2'$ ) .....	215
Fig. E.6. Registro de interferência. Observe a simetria par ( $F(x) = F(-x)$ ). .....	216
Fig. E.7. Experimento da dupla fenda com elétrons. de(a) a (e), conforme os elétrons incidem, padrão de interferência se torna cada vez mais nítido. ....	217
Fig. E.8. Situação ideal, (a) interferograma infinito $I(x) = \cos(2\pi k_0 x)$ e (b) espectro $E(k) = \frac{1}{2}[\delta(k - k_0) + \delta(k + k_0)]$ . (as funções delta de Dirac, infinitamente estreitas, mas de área finita, estão representadas pelas setas centradas em $k_0$ e $-k_0$ ). .....	218
Fig. E.9. A função convolvente $W_L(k) = 2L \text{sinc}(2\pi kL)$ lembra uma função delta de Dirac ( $\delta(x)$ ). .....	220
Fig. E.10. Espectros obtidos como consequência de não dispormos de um sinal infinitamente longo ideal $I(x) = \cos(2\pi k_0 x)$ . Gráfico de $E_L(k) = L \text{sinc}[2\pi(k - k_0)L] + \text{sinc}[2\pi(k + k_0)L]$ no lugar do gráfico da figura 8(b). ....	221
Fig. E.11. As três frequências não podem ser distintas com taxa de amostragem $\Delta x$ , portanto estarão superpostas. ....	222
Fig. E.12. Espectro que seria obtido em caso de amostragem contínua. ....	222
Fig. E.13. Espectro que seria obtido em caso de amostragem discreta e truncamento. Observe a periodicidade $1/\Delta x$ , a simetria [ $E_L^{\Delta x}(-k) = E_L^{\Delta x}(k)$ ] .....	223
Fig. E.14. Espectro hipotético com número de onda máximo $k_{max}$ .....	224
Fig. E.15. Espectro obtido após truncamento e amostragem. ....	224

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.1. Tabela de operações de simetria do grupo $C_{2v}$ . Por exemplo: $\sigma(yz)C_2 = \sigma(xz)$ ..	8
Tabela 1.1.2. Tabela de caracteres do grupo $C_{4v}$ .	9
Tabela 1.1.3. Tabela de caracteres para o modo de vibração de estiramento assimétrico ( $\nu_3$ ) da molécula de água.	11
Tabela 1.1.4. Tabela de caracteres resultantes para o movimento total da molécula.	12
Tabela 1.1.5. Tabela de caracteres do grupo $C_{2v}$ .	13
Tabela 1.1.6: Tabela de caracteres para o grupo $O_h$ . As duas últimas linhas forma preenchidas através do método. [As três colunas à direita resultam da decomposição da representação redutível.]	23
Tabela 1.3.1: Valores aproximados para frequências em $\text{cm}^{-1}$ . [R → Raman, IR → infravermelho, f → forte, fr → fraco, md → médio, m → muito]	36
Tabela 3.1 Quadro resumo das regiões e modos de vibração	78
Tabela 3.2 Tabela de caracteres do grupo $C_2$	78
Tabela 3.3 Modos de vibração, identificação e regressão linear	112
Tabela 4.1. Tabela de caracteres do grupo $D_2$	121
Tabela 4.2 Classificação dos modos de normais de vibração do ácido L-glutâmico fase $\beta$ à temperatura ambiente	135
Tabela 6.1: Números de onda dos modos vibracionais da forma $\alpha$ do ácido L-glutâmico, parâmetros do ajuste linear e classificação tentativa dos modos normais de vibração.	171

## PREFÁCIO

Uma tese de doutorado resume o trabalho de pesquisa feito ao longo de quatro ou cinco anos. Deve conter material completamente original (a pesquisa propriamente), bem como estudos anteriores que fundamentem a pesquisa, através de referências, teorias, resultados etc. De forma geral, os textos refletem seus autores, e, dada a condição do autor que vos escreve (voltada à instrução, não só à pesquisa), somam-se à pesquisa espectroscópica (amplamente detalhada e examinada) estudos teóricos em diversos níveis, em geral acessíveis, através da fundamentação teórica e dos apêndices. O objetivo dessa disposição consiste em tornar o presente estudo além de fonte original de pesquisa, um ponto de partida para leituras de assuntos diversos relacionados à espectroscopia e suas adjacências.

Difícilmente um trabalho poderá ser considerado completo, acabado. Entretanto, com objetivo de dar uma abrangência maior a esse, vários tópicos importantes relativos à espectroscopia estão presentes: teoria de grupos, coordenadas normais e dinâmica de rede. O processo de cristalização em laboratório, bem como um tópico sobre instrumentação foram incluídos, para que se tenha ideia da cadeia experimental inteira e de algumas implicações ou limitações intrínsecas ao aparato experimental.

Um entendimento completo do assunto não é algo que se adquira rapidamente, pois requer amadurecimento dos conhecimentos e do estudante. Estar exatamente seguro daquilo que se transmite é assumir a responsabilidade, é apropriar-se da matéria. Nesse momento cada disciplina da pós-graduação tem um papel importante, posto que na teoria de grupos compreende-se a simetria e seus teoremas, na espectroscopia vibracional se começa a interpretar espectros, nos tópicos de estado sólido pode-se aprender sobre instrumentação e cristais harmônicos, a física das transições de fase apresenta o conceito precisamente, enquanto todos os fundamentos estão firmados na mecânica quântica, eletrodinâmica clássica e mecânica estatística.

Embora possa ser desenvolvida de maneira puramente teórica, a Física é ciência da natureza, onde a palavra final é dada pelos resultados do experimento. Todo estudante deve ter em mente a importância de adquirir habilidades de laboratório, que só podem ser obtidas na prática, participando ativamente dos experimentos e investigando todos os aspectos a eles relacionados, inclusive de engenharia e instrumentação.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	iv
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	v
<b>RESUMO</b> .....	ix
<b>ABSTRACT</b> .....	xi
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xiii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xxiii
<b>PREFÁCIO</b> .....	xxiv
<b>SUMÁRIO</b> .....	xxv
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	1
Aminoácidos .....	1
Outros materiais .....	3
<b>A TESE</b> .....	4
<b>1 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	7
<b>1.1 SIMETRIA E TEORIA DE GRUPOS</b> .....	7
1.1.1 caso molecular .....	9
1.1.1.1 regras de seleção .....	14
1.1.2 caso cristalino .....	19
<b>1.2 AMINOÁCIDOS</b> .....	27
<b>1.3 ESPECTROS RAMAN E INFRAVERMELHO</b> .....	32
1.3.1 Introdução .....	32
1.3.2 Interpretação dos espectros .....	33
1.3.3 Efeitos de temperatura, pressão e anarmonicidade .....	39
<b>1.4 COORDENADAS NORMAIS</b> .....	43
<b>1.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN</b> .....	50
<b>2 – DESCRIÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	59
<b>2.1 CRISTALIZAÇÃO</b> .....	59
<b>2.2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA</b> .....	64
<b>2.3 EXPERIMENTOS DE ABSORÇÃO INFRAVERMELHA E RESFRIAMENTO</b> .....	68
<b>2.4 EXPERIMENTOS DE ESPALHAMENTO RAMAN E RESFRIAMENTO</b> .....	74
<b>3 – EXPERIMENTOS DE ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO NA L-VALINA A BAIXAS TEMPERATURAS</b> .....	76
<b>3.1 A L-Valina</b> .....	76
<b>3.2 REGIÃO DO INFRAVERMELHO DISTANTE (FAR-IR)</b> .....	80
3.2.1 Intervalo 10 – 260 cm <sup>-1</sup> .....	80
3.2.2 Intervalo 160 – 310 cm <sup>-1</sup> .....	85
3.2.3 Intervalo 310 – 670 cm <sup>-1</sup> .....	91
<b>3.3 REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO (MID-IR)</b> .....	96
3.3.1 Intervalo 660 – 860 cm <sup>-1</sup> .....	96
3.3.2 Intervalo 870 – 1070 cm <sup>-1</sup> .....	99
3.3.3 Intervalo 1100 – 1700 cm <sup>-1</sup> .....	102
3.3.4 Intervalo 2800 – 3200 cm <sup>-1</sup> .....	109

<b>4 – ESPECTROSCOPIA RAMAN NO ÁCIDO L-GLUTÂMICO NA FASE <math>\beta</math></b> .....	118
4.1 O ácido L-glutâmico .....	118
4.2 Espectroscopia Raman do ácido L-glutâmico à temperatura ambiente .....	120
<b>5 – ESPECTROSCOPIA RAMAN NO ÁCIDO L-GLUTÂMICO FASE <math>\beta</math> SOB BAIXAS TEMPERATURAS</b> .....	137
5.1 Intervalo 50 – 200 $\text{cm}^{-1}$ .....	137
5.2 Intervalo 200 – 600 $\text{cm}^{-1}$ .....	144
5.3 Intervalo 600 – 1200 $\text{cm}^{-1}$ .....	149
5.4 Intervalo 1200 – 1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	153
5.5 Intervalo 2700 – 3200 $\text{cm}^{-1}$ .....	157
<b>6 – ÁCIDO L-GLUTÂMICO FASE <math>\alpha</math> SOB BAIXAS TEMPERATURAS</b> .....	161
6.1 Introdução .....	161
6.2 Espectroscopia Raman na forma $\alpha$ do ácido L-glutâmico .....	162
6.3 Discussão .....	172
<b>7 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	176
<b>APÊNDICES</b> .....	180
A. REDES CRISTALINAS .....	180
B. DINÂMICA DE REDE .....	187
C. CRISTAL HARMÔNICO .....	199
D LIGAÇÕES QUÍMICAS .....	207
E INSTRUMENTAÇÃO .....	211
E.1 Introdução .....	211
E.2 Interferômetro de Michelson .....	213
E.3 Efeitos inerentes da medida .....	217
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	227

# INTRODUÇÃO

É possível investigar de que forma se conforma e se altera a estrutura da matéria através de inúmeras técnicas: *difração de raios-X*, *espalhamento Raman*, *absorção infravermelha*, *espalhamento de nêutrons* etc. Da mesma forma também é possível compreender o comportamento vibracional dos materiais. A aplicação de uma ou de outra técnica dependerá daquilo que se quer ou se espera observar. O estudante que vos escreve, num trabalho anterior de espectroscopia Raman, obteve como resultado a estabilidade do ácido DL-aspártico sob condições extremas de temperatura. Entretanto, em ciência, mudanças de propriedades, de simetrias, de características são interessantes e bem vindas.

No presente caso, deseja-se discutir mudanças (transições), estabilidade (não transições) e também algo entre esses dois extremos. Para tanto, delimitamos essa tese às técnicas de *espectroscopia Raman* e de *absorção infravermelha* aplicadas a cristais de aminoácidos, associadas a variações do parâmetro termodinâmico temperatura. Começamos descrevendo alguns resultados obtidos através dessas técnicas, seguindo-se a isso uma breve descrição do trabalho realizado.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### *Aminoácidos*

A forma cristalina  $\alpha$  da glicina ( $C_2H_5NO_2$ ), por exemplo, corresponde a uma estrutura monoclinica ( $P2_1/n$ ), enquanto que a forma  $\beta$  à estrutura  $P2_1$  (também monoclinica); já a forma  $\gamma$  é trigonal ( $P3_1$ ), e a ação de altas pressões conduz a transições de fase, *polimorfismo* [O1,D3]<sup>1</sup>. Experimentos de espalhamento Raman em altas pressões sugerem que o cristal de L-prolina ( $C_5H_9NO_2$ ) sofre uma transição de fase estrutural *reversível* entre 1,5 e 2,5 GPa, associada com mudanças conformacionais das moléculas de L-prolina na célula unitária<sup>2</sup>. Também foi observada, em ~5,2 GPa, uma mudança conformacional, que pode estar relacionada com modificações do anel *pirrolidínico* da molécula de L-prolina<sup>3</sup> [D3].

Experimentos de espalhamento Raman mostraram que o ácido DL-aspártico ( $C_4H_7NO_4$ ) é bastante estável no intervalo de temperatura 10 a 433 K, com alguma mudança conformacional, mas não apresentando transição de fase estrutural. Nesse aminoácido o experimento de calorimetria diferencial de varredura indicou um processo de

decomposição em duas etapas: a primeira começando em 483 K, a segunda em 503 K terminando o processo em ~540 K [D4].

Na ref. [D5] através de espectroscopia Raman verificou-se que a L-histidina ( $C_6H_9N_3O_2$ ) no intervalo 30 - 291 K (baixas temperaturas) sofre uma mudança conformacional<sup>4</sup> a 170 K que foi devido a uma mudança no comportamento dos grupos  $NH_3^+$  e  $CO_2^-$  (diretamente conectados às ligações de hidrogênio). Quando submetida a pressões entre 0,1 GPa e 7,01 GPa, a L-histidina não apresentou evidência clara de transição de fase estrutural.

O clorohidrato de L-cisteína ( $C_3H_7NO_2S.HCl$ ) submetido a pressões entre 0 e 6,86 GPa sofreu uma transição de fase estrutural a 0,80 GPa, observada através de alterações de várias regiões do espectro Raman, incluindo a região dos modos da rede (externos). Outras mudanças menos pronunciadas, e não associadas a transições, ocorreram e a reversibilidade do cristal foi verificada [D10].

Vemos na ref. [D7] que cristais de DL-leucina ( $C_6H_{13}NO_2$ ) sujeitos a baixas temperaturas (16 – 296 K) não apresentaram transição de fase, são estáveis nesse intervalo e não foram observadas mudanças importantes nos espectros Raman. Também o são: L-alanina, L-isoleucina e glicina. Diferentemente, a L-leucina apresenta transição de fase estrutural a baixas temperaturas.

A L-alanina deuterada no intervalo de 0 a 6 GPa sofre duas transições de fase, assim como ocorre com L-alanina não deuterada. Descontinuidades nos modos internos e externos (dos espectros Raman) entre 1,5 e 4,5 GPa foram interpretadas como duas transições: ortorrômbica  $\xrightarrow{1}$  tetragonal  $\xrightarrow{2}$  monoclínica<sup>5</sup>. Veja-se também o efeito *Ubbelöhde*<sup>6</sup> em ação: L-alanina completamente deuterada apresenta transição de fase a baixas temperaturas, já a não deuterada não exibe claramente a transição.

A espectroscopia Raman indicou que o aminoácido L-glutamina ( $C_5H_{10}N_2O_3$ ) sofre transição de fase estrutural reversível a 3,0 GPa. Quando sujeito a variações de temperatura de 20 a 140 °C não apresenta transição [D12].

De acordo com [T11] medidas Raman indicaram que a L-metionina é estável no intervalo 17 – 300 K. Nas medidas com altas pressões a L-metionina sofre transição em 2,1 GPa (onde foram observadas diversas modificações nos modos associados às unidades  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CC$ ,  $CS$ ,  $CH$ ,  $CH_2$  e  $CH_3$ ), com histerese de aproximadamente 0,8 GPa. Além disso, a DL-alanina mostrou-se estável no intervalo 15 - 295 K.

O aminoácido L-leucina no intervalo de 290 - 413K apresentou uma transição de fase estrutural em 353 K (notada com o desaparecimento do modo de rede em  $110 \text{ cm}^{-1}$  bem como mudança em intensidades relativas nos modos internos de  $800$  e  $920 \text{ cm}^{-1}$ ). Entre 0 e 0,46 GPa a L-leucina sofre transição de fase (percebidas pelo surgimento de uma banda onde normalmente não ocorre), assim como também entre 0,80 e 1,46 GPa (percebida pelo desaparecimento de modos externos, surgimento de modos internos separação de modos de energia mais alta). Por fim, a mudança de inclinação nas curvas  $d\omega/dP$  sugere uma terceira transição acima de 4 GPa.

Em [T4] o ácido glutâmico sob altas pressões é estudado via espalhamento Raman. A técnica de evaporação lenta gerou duas fases distintas desse aminoácido. Modificações no número de modos e descontinuidade nas curvas  $\omega \times P$  (número de onda vs pressão) evidenciaram que o cristal com fase  $\beta$  sofreu quatro transições de fase estruturais desde a pressão ambiente até 21,5 GPa. Já no cristal da fase  $\alpha$ , observaram-se três transições de fase estruturais, desde a pressão ambiente até 7,5 GPa.

Estudos recentes envolvendo dipeptídeos encontramos em [T15], onde o  $\alpha$ -L-aspartil-L-alanina, cuja fórmula é  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ , foi estudado através de espalhamento Raman e infravermelho como função da temperatura. Nesse estudo verificou-se a estabilidade da substância a baixas temperaturas: 18 a 413 K. Em 373 K verifica-se uma transição de fase reversível de primeira ordem, na qual as unidades diretamente relacionadas às ligações de hidrogênio apresentam várias mudanças espectrais.

#### *Outros materiais*

É interessante também conhecer os efeitos estruturais das condições extremas de temperatura e pressão em materiais que não aminoácidos. Em [D1] tanto o molibdato de ítrio hidratado como o anidro apresentam transição de fase a 0,3 GPa [ortorrômbica  $\rightarrow$  fase de simetria mais baixa (possivelmente monoclínica)] e a 2,4 GPa o material transita para uma fase de alto grau de desordem e não reversível, o que foi interpretado como um estado final de amorfização.

Em [D6] verificamos, através de medidas de espalhamento Raman, que o  $\text{Bi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$  apresenta uma transição de fase estrutural reversível a 4 GPa. Esse material, quando sob baixas temperaturas, sofre duas sutis transições: uma a 100 e outra a 200 K.

Via medidas de espalhamento em [D8] observa-se que policristais de cafeína anidra ( $C_8H_{10}N_4O_2$ ), exibem transição de fase a 140 °C, irreversível, a fase  $\beta$  não é recuperada. Quando sob pressão a cafeína anidra sofre transição a 1 GPa (assim interpretado devido ao surgimento de uma banda Raman em aproximadamente  $37\text{ cm}^{-1}$ ). Entre 6,2 e 7,5 GPa, uma descontinuidade na frequência de duas bandas de baixa energia foi associada também a uma transição de fase. No intervalo 7,3 - 10,6 GPa a espectroscopia Raman nos policristais apontaram para perda da ordem de longo alcance (uma possível amorfização da amostra).

## A TESE

Introdução, fundamentos teóricos (I) e a descrição experimental (II) compõem o que podemos chamar de *parte preparatória*: teoria, resultados anteriores e procedimentos de laboratório. Já medidas de infravermelho na L-valina (III), medidas Raman na fase  $\beta$  do ácido L-glutâmico (IV e V), medidas Raman na fase  $\alpha$  do ácido L-glutâmico (VI) e conclusões e perspectivas (VII), por sua vez, compõem a *parte nuclear*: resultados, conclusões e sugestões para futuros trabalhos. Outros assuntos também correlatos estão presentes no apêndice: redes cristalinas, dinâmica de rede, cristal harmônico, ligações químicas e instrumentação. Portanto, temos um total de oito capítulos além de material complementar.

A introdução fornece uma série de resultados de estudos espectroscópicos, principalmente espalhamento Raman e absorção infravermelha. Em alguns vemos o parâmetro termodinâmico temperatura variar desde valores extremamente baixos ( $\sim 10\text{ K}$ ) até bastante elevados como 450 K. Neste a temperatura estará entre 10 K e 300 K para as medidas Raman (ácido L-glutâmico) e entre 100 e 300 K para as medidas de absorção infravermelha (L-valina).

Nos fundamentos teóricos buscou-se explorar os principais assuntos adjacentes e relativos aos fenômenos Raman e de absorção infravermelha: teoria de grupos, aminoácidos, interpretação de espectros, coordenadas normais e o efeito Raman. O mesmo podemos dizer do material complementar.

A parte experimental é descrita de uma extremidade à outra dos procedimentos de laboratório: começando na escolha dos reagentes, passando pelo processo de cristalização e preparação de amostras, até a realização das medidas e tratamento dos dados. Alguns detalhes dos equipamentos, materiais e dificuldades envolvidas são vistos nas várias fotos e ilustrações presentes nesse capítulo.

Os resultados das medidas de absorção infravermelha presentes no quarto capítulo são tratados com todo o cuidado, e a qualidade dos espectros obtidos (por essa técnica) é um fator que claramente facilita a análise. O maior adensamento ( $0.48 \text{ cm}^{-1}$  entre um ponto e outro) de pontos para as medidas FAR-IR lhe conferiu maior precisão e riqueza de detalhes, quando comparada às medidas MID-IR, apesar destes também serem de clara visualização [FAR-IR :  $0.48 \text{ cm}^{-1}$  entre cada ponto espectral, MID-IR:  $0.96 \text{ cm}^{-1}$ ]. Cada modo é traçado individualmente ( $\omega \times T$ ) nesse capítulo e a precisão permite serem vistos de forma ampliada alguns detalhes.

O quinto capítulo traz uma discussão sobre os modos normais de vibração do ácido L-glutâmico fase  $\beta$ , onde uma classificação desses modos é fornecida para a temperatura ambiente. É importante notar que tal classificação é adequadamente detalhada considerando as várias geometrias de espalhamento utilizadas (nove, no total), todas organizadas na Tabela 4.2. O capítulo que se segue, também sobre a fase  $\beta$  desse aminoácido, apresenta as medidas Raman com temperatura variando de 10 a 300 K e uma discussão sobre a estabilidade desse material sob essas condições é realizada, com base no comportamento dos modos e curvas ( $\omega \times T$ ).

O penúltimo capítulo trata da outra forma do ácido L-glutâmico, a fase  $\alpha$ . Uma única geometria é utilizada nessas medidas Raman, novamente com variação de temperatura de 10 a 300 K e espaçamento de 50 K. Também é discutida a estabilidade de sua estrutura sob tais condições extremas de temperatura, novamente com base no comportamento dos modos e curvas ( $\omega \times T$ ). Ao final do capítulo, uma discussão envolvendo o problema da estabilidade dos três materiais estudados e outros aminoácidos é levada a cabo. Uma abordagem envolvendo características geométricas das ligações de hidrogênio nesses vários aminoácidos é ligada ao fato de uns sofrerem transição de fase, enquanto outros permanecem estáveis.

Finalmente, as conclusões e os resultados mais importantes são sintetizados no oitavo e último capítulo, bem como são dadas sugestões para aprofundamento nas pesquisas sobre o tema.

1 O significado exato de cristais, aminoácidos, estruturas cristalinas e toda a nomenclatura são discutidos em detalhes ao longo da fundamentação teórica e do apêndice. A capacidade da matéria de se conformar em diferentes estruturas (podendo manter a fórmula química) que, naturalmente, exibem propriedades diferentes é chamada polimorfismo.

2 Reversível significa que o material recupera sua fase original quando as elevadas pressões diminuem. Note-se que reversibilidade não significa ausência de histerese. Histerese implica uma reversibilidade, mas por um caminho de volta diferente do de ida (vide ferroeletricidade, ferromagnetismo etc.). Em [T11] temos um exemplo de histerese em transição de fase ( $\sim 0,8$  GPa).

3  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$  e  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} \cong 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} \cong 14,69 \text{ psi}$ .

4 Uma mudança conformacional é mais sutil que uma transição de fase estrutural, esta implica levantamento ou abaixamento de degenerescências, onde mudam as regras de seleções, a fase. Uma mudança conformacional não faz mudarem as regras de seleção.

5 Interessante notar que a simetria cresce (ortorrômbico  $\rightarrow$  tetragonal) depois diminui (tetragonal  $\rightarrow$  monoclínico) conforme a pressão é aumentada.

6 O resultado da substituição *isotópica* de hidrogênio ( $^1_1\text{H}$ ) por seu isótopo deutério  $^2_1\text{D}$  resulta no aumento geral no comprimento das ligações de hidrogênio. Tal fato é conhecido como efeito Ubbelöhde.

# CAPÍTULO 1:

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1.1. SIMETRIA E TEORIA DE GRUPOS

A simetria exerce um papel central na Física, permeando as mais variadas áreas: Relatividade, Física Quântica, Física Clássica etc. Em mecânica clássica, por exemplo, sabemos que a isotropia espacial (simetria angular) resulta a conservação do momento angular, a homogeneidade espacial (simetria de translação) implica a conservação do momento linear e a uniformidade temporal leva à conservação da energia [L28]. As propriedades físicas dos cristais (condutividade elétrica, condutividade térmica, módulo piezoeletrico etc.) dependem da simetria do cristal. Para propriedades descritas por tensores<sup>1</sup> simétricos de *rank* 2, um cristal cúbico<sup>2</sup>, por exemplo, é isotrópico<sup>3</sup> (anaxial, nesse caso um único valor determina a propriedade); já um cristal tetragonal é uniaxial e dois valores determinam o tensor. Temos um exemplo simples ao compararmos as possíveis energias (potencial gravitacional) de um cubo (aresta  $a$ ) e um prisma retangular (arestas  $a$ ,  $b$  e  $c$ ), ambos de massa  $m$  e em repouso num plano. Para o cubo só há uma energia possível, no caso do paralelepípedo são três os possíveis valores da energia (Fig. 1.1.1).

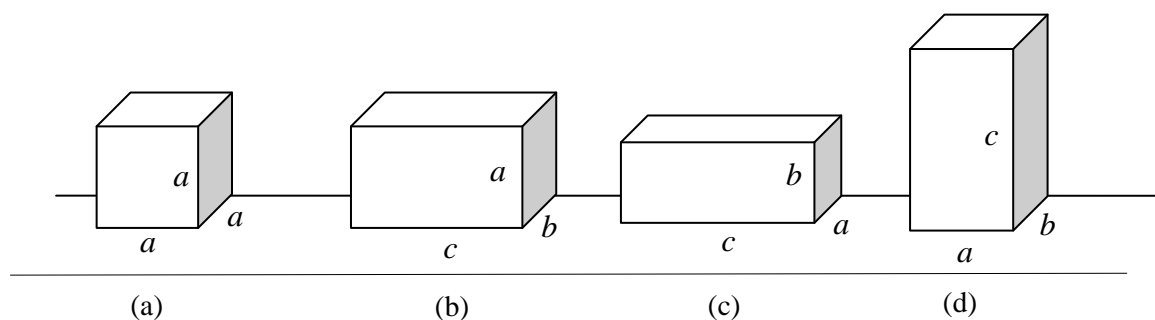


Figura 1.1.1. Posições geométricas para o cubo e para o prisma de mesma massa: (a) Somente uma energia potencial é possível ao cubo:  $E = mga/2$ , ao passo que o prisma pode ter três valores diferentes: (b)  $E = mga/2$ , (c)  $E = mgb/2$  e (d)  $E = mgc/2$ .

Intuitivamente sabemos que o cubo é mais simétrico que o bloco, todavia não sabemos de antemão mensurar essa simetria. Do exposto podemos inferir que maior simetria implica menor número de níveis de energia. Com efeito, em mecânica quântica o hidrogênio (mais simples, mais simétrico) é dotado de algumas poucas raías (espectro de

absorção/emissão) ao passo que o espectro de um gás poliatômico (mais complexo, menos simétrico) possui muitas linhas.

A simetria de um corpo (ou possivelmente uma molécula) está relacionada a *operações de simetria* que o deixam invariante. Quanto mais operações possíveis, maior a simetria. Imaginemos, por exemplo, um eixo que passe através da diagonal do cubo (intercepta simetricamente três arestas!). Ao girarmos (o cubo) de  $120^\circ$ , teremos a mesma figura. Realizando o mesmo procedimento num prisma não resultará a mesma figura. Como elementos de simetria temos eixos, planos e ponto. O conjunto de operações de simetria a que um sistema obedece forma um *grupo*<sup>4</sup>. A molécula de água (Fig. 1.1.2), por exemplo, pertence ao grupo  $C_{2v}$ <sup>4.1</sup>.

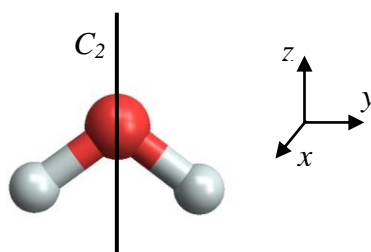


Figura 1.1.2. Molécula de água. Observe as operações de simetria: (1) rotação de  $180^\circ$  (eixo  $C_2$ ) em torno do eixo vertical ( $z$ ), (2) reflexão ( $\sigma(yz)$ ) no plano molecular (plano do papel,  $yz$ ), (3) reflexão no plano  $xz$  ( $\sigma(xz)$ ), perpendicular a  $yz$  e contendo o eixo  $C_2$ ) e a operação trivial (identidade,  $E$ ). Abaixo a tabela de operações desse grupo:

Tabela 1.1.1. Tabela de operações de simetria do grupo  $C_{2v}$ . Por exemplo:  $\sigma(yz)C_2 = \sigma(xz)$ .

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$E$	$E$	$C_2$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$C_2$	$C_2$	$E$	$\sigma(yz)$	$\sigma(xz)$
$\sigma(xz)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$E$	$C_2$
$\sigma(yz)$	$\sigma(yz)$	$\sigma(xz)$	$C_2$	$E$

Em matemática a definição de grupo é suficiente para que se desencadeiem inúmeras definições, teoremas e suas consequências. É a chamada *teoria de grupos*, a qual adaptamos às nossas necessidades em dinâmica molecular e de redes cristalinas [L3].

### 1.1.1 Caso molecular

A análise do problema da vibração molecular nos leva aos chamados *modos normais* de vibração, onde a cada um deles está associada uma *coordenada normal*. No modo normal todos os átomos da molécula vibram à mesma frequência, todavia o movimento mais geral (que é a solução do problema vibracional) consiste de uma combinação desses modos normais<sup>5</sup>. De que forma os modos normais estão ligados à simetria da molécula? Antes de responder à pergunta voltemos aos grupos. É sempre possível construir matrizes que obedecem à tabela de multiplicação, mas não há uma única maneira de escolher tais matrizes. Os elementos (operações de simetria) da tabela de multiplicação podem ser agrupados formando as chamadas *classes*, onde os elementos pertencentes estão inter-relacionados por uma *transformação de similaridade*<sup>6</sup>. A tabela abaixo do grupo  $C_{4v}$  mostra que os elementos do grupo estão agrupados em cinco classes. Mas, e quanto aos números?

Tabela 1.1.2. Tabela de caracteres do grupo  $C_{4v}$ .

$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$			
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$	$z^3$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$		
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2,$	$z(x^2 - y^2)$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$	$xyz$
$E$	2	0	-2	0	0		$(xz, yz)$	$(xz^2, yz^2),$ $[x(x^2 - 3y^2), y(3x^2 - y^2)]$
$\Gamma_{x,y,z}$	3	1	-1	1	1	$(x, y), (R_x, R_z)$		

Ao escrevermos matrizes que obedecem à tabela de multiplicação dizemos que elas formam uma *representação* do grupo. [observe que, da mesma forma como os elementos originais, as matrizes também podem ser agrupadas em classes.]. Ao aplicarmos uma mesma transformação de similaridade ao conjunto (não a um elemento!) de matrizes (representação), obtemos um novo conjunto que também é uma representação<sup>7</sup> (não unicidade há pouco declarada com respeito à escolha das matrizes). Entretanto essas transformações não só criam novas representações, mas também podem deixar as matrizes na forma de blocos<sup>8</sup> (veja Fig. 1.1.3).

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N1} & a_{N2} & \cdots & a_{NN} \end{bmatrix} \sim \begin{bmatrix} \boxed{A} & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{B} & 0 \\ 0 & 0 & \boxed{C} \end{bmatrix}$$

Figura 1.1.3. O símbolo “ $\sim$ ” indica a transformação de similaridade, que leva a matriz para a forma bloco-diagonal. [A, B e C são matrizes quadradas e os zeros correspondem a vários elementos, todos nulos.]

Isoladamente, as submatrizes internas à matriz (na forma de bloco) também constituem representações, pois obedecem à tabela verdade. No entanto, há um limite para o desdobramento de uma matriz em outras, e a esse limite chamamos de irreduzibilidade, no qual as submatrizes são portanto chamadas *representações irreduzíveis*. Como antes, essas matrizes (irreduzíveis) não são únicas, mas o traço delas é, ou seja, o traço independe da escolha das matrizes irreduzíveis. É ele, o traço, chamado de *caractere*, que aparece na tabela do grupo  $C_{4v}$  (respondendo a pergunta feita a respeito dos números). A representação identidade (trivial) tem caractere unitário para todas as classes. Observe que numa representação o caractere é o mesmo para cada elemento da classe, o que justifica o agrupamento em classes. Note também que o número de classes é o mesmo de representações irreduzíveis<sup>9</sup> (indicadas pelas letras A, B, E etc.). E finalmente respondendo a pergunta sobre a conexão entre modos normais e teoria de grupos, podemos dizer: “A cada modo normal de vibração corresponderá uma representação irreduzível”, ou, mais tecnicamente falando: “cada modo normal de vibração formará uma base para uma representação do grupo de ponto da molécula”.

Para entender a afirmação prévia, verifiquemos como um modo normal de vibração específico da água (Fig. 1.1.4, estiramento assimétrico,  $\nu_3 = 3851 \text{ cm}^{-1}$ ) resulta (ou serve de base para) uma representação irreduzível:

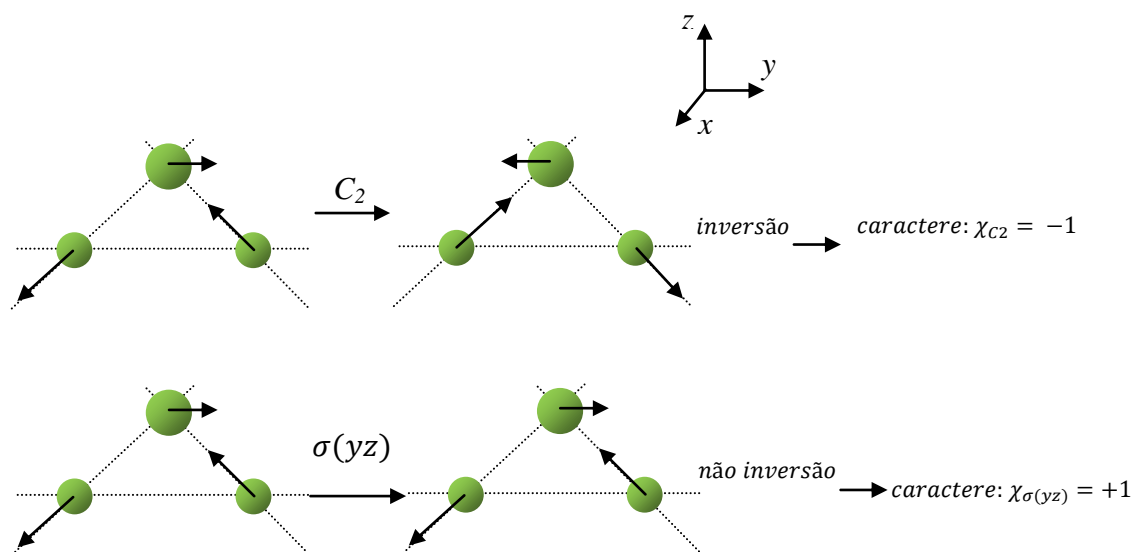


Figura 1.1.4. Efeito das operações de simetria (do grupo  $C_{2v}$ ) sobre a molécula de água, bem como os respectivos caracteres (estiramento assimétrico).

realizando o mesmo procedimento para as outras duas operações do grupo  $C_{2v}$  temos  $\chi_{\sigma(yz)} = +1$  e  $\chi_E = +1$  para os caracteres, completando a tabela abaixo:

Tabela 1.1.3. Tabela de caracteres para o modo de vibração de estiramento assimétrico ( $\nu_3$ ) da molécula de água.

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\nu_3$	1	-1	-1	1

Verificando a tabela de caracteres do grupo  $C_{2v}$  (Tab. 1.1.5 abaixo) percebemos que o modo  $\nu_3$  se transforma como a representação irredutível  $b_2$ , pois contém exatamente o mesmo conjunto de caracteres da tabela acima. O movimento geral da molécula, com nove graus de liberdade, também serve de base para uma representação, todavia redutível (diferentemente das representações obtidas a partir dos modos normais). Na figura 1.1.5 abaixo vemos o efeito da operação  $C_2$  sobre a molécula de água, no entanto agora considerando todos os graus de liberdade ( $x_1, y_1, z_1, \dots, x_3, y_3, z_3$ ):

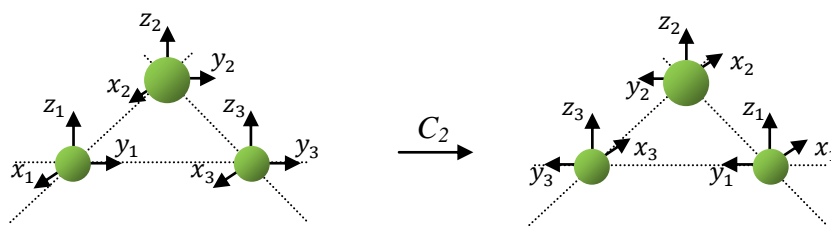


Figura 1.1.5. Movimento geral da molécula ( $3 \times 3$  graus de liberdade) sob a operação de simetria  $C_2$ .

Da figura acima vemos que:  $x_1 \rightarrow -x_3$ ,  $y_1 \rightarrow -y_3$ ,  $z_1 \rightarrow z_3$ , etc. Tal transformação pode ser obtida através de uma matriz  $C_2$ , sobre as coordenadas  $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3, y_3, z_3)$ , onde todos os elementos de  $C_2$  ( $C_{ij}$ ) são zero com exceção de  $C_{17} = -1$ ,  $C_{28} = -1$ ,  $C_{39} = +1$ ,  $C_{44} = -1$ ,  $C_{55} = -1$ ,  $C_{66} = +1$ ,  $C_{71} = -1$ ,  $C_{72} = -1$ ,  $C_{73} = +1$ . Facilmente temos o caractere  $\chi_{C_2} = \sum_i C_{ii} = -1 - 1 + 1 \rightarrow \chi_{C_2} = -1$ . No caso da operação identidade, claramente o resultado é 9. Realizando o mesmo procedimento para as outras duas operações resulta a seguinte tabela (Tab. 1.1.4):

Tabela 1.1.4. Tabela de caracteres resultantes para o movimento total da molécula.

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma_{tot}$	9	-1	1	3

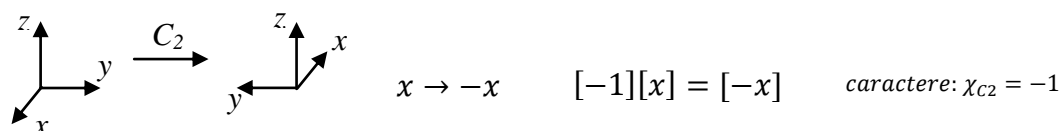
[Outra forma (bem mais simples) de obter  $\Gamma_{tot}$  é utilizar a representação  $\Gamma_{x,y,z}$  e o número de átomos imóveis durante as operações do grupo. Na operação de identidade são três (3) os átomos imóveis, que multiplicado pelo respectivo caractere (3) resulta 9 ( $3 \times 3$ ); na rotação  $C_2$  tem-se um átomo imóvel, que multiplicado pelo respectivo caractere (-1) dá -1 e assim sucessivamente]. A representação redutível do movimento total da molécula pode ser decomposta (de maneira única) nas representações irreduzíveis conforme a equação abaixo<sup>10</sup>:

$$\Gamma_{tot} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

Tabela 1.1.5. Tabela de caracteres do grupo  $C_{2v}$ .

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$			
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$	$z^3, z(x^2 - y^2)$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$	$xyz$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$	$xz^2, x(x^2 - 3y^2)$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$	$yz^2, y(3x^2 - y^2)$
$\Gamma_{x,y,z}$	3	-1	1	1			

Conferir a expressão é simples:  $\Gamma_{tot} = 3A + A_2 + 2B_1 + 3B_2 \rightarrow \Gamma_{tot} = 3 \times 1 + 1 + 2 \times (-1) + 3 \times (-1) \rightarrow \Gamma_{tot} = -1$  (para a classe  $C_2$ ) ou  $\Gamma_{tot} = 3 \times 1 + 1 + 2 \times 1 + 3 \times 1 \rightarrow \Gamma_{tot} = 9$  (para a classe  $E$ ). Verifique na tabela 1.1.4. O que examinaremos nesse momento será importante na discussão de regras de seleção para espalhamento Raman e absorção infravermelha. Uma função polinomial nas variáveis  $x$ ,  $y$  e  $z$  pode servir de base para representações, conforme vemos na tabela acima. A coordenada  $x$ , por exemplo, se transforma como a representação irreduzível  $B_1$ . É simples verificar isso. Considere o sistema de coordenadas cartesiano ordinário abaixo (Fig. 1.1.6) bem como a operação de simetria  $C_2$  e o efeito sobre a coordenada  $x$ :

Figura 1.1.6. Efeito da operação  $C_2$  sobre a coordenada  $x$ .

para as outras três operações temos  $\chi_{\sigma(xz)} = +1$ ,  $\chi_{\sigma(yz)} = -1$ ,  $\chi_E = +1$ , o que correspondendo exatamente a  $B_1$ , que observamos na tabela 1.1.5. No caso de um produto,  $xy$  por exemplo, teríamos  $\chi_{C_2} = +1$  ( $x \rightarrow -x$  e  $y \rightarrow -y$ , tal que  $xy \rightarrow xy$ ),  $\chi_{\sigma(xz)} = -1$  ( $x \rightarrow x$  e  $y \rightarrow -y$ , tal que  $xy \rightarrow -xy$ ),  $\chi_{\sigma(yz)} = -1$  ( $x \rightarrow -x$  e  $y \rightarrow +y$ , tal que  $xy \rightarrow -xy$ ) e  $\chi_E = +1$  ( $x \rightarrow x$  e  $y \rightarrow y$ , tal que  $xy \rightarrow xy$ ); o produto  $xy$  portanto se transforma como a representação irreduzível  $A_2$ . Mas, voltando aos modos da água precisamos determinar a simetria dos outros dois modos. Faremos o caminho inverso, em vez de obter a simetria do modo normal (representação irreduzível) a partir da figura de vibração, obteremos diretamente a simetria. É simples determinar tais simetrias de vibração ( $\Gamma_{vib}$ ), basta descontar do movimento total ( $\Gamma_{tot}$ ) os movimentos de translação ( $\Gamma_{x,y,z}: x + y + z$ ) e rotação ( $\Gamma_{rot}: R_x + R_y + R_z$ , veja tabela 1.1.5):

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{tot} - \Gamma_{x,y,z} - \Gamma_{rot} \rightarrow \Gamma_{vib} = (3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2) - (B_1 + B_2 + A_1) - (B_2 + B_1 + A_2) \rightarrow \Gamma_{vib} = 2A_1 + B_2.$$

Resultando, portanto, que os dois outros modos têm simetria  $A_1$ . Mas como seriam essas vibrações de mesma simetria  $A_1$ ? Ao resolver o problema vibracional (com aproximação harmônica) no estudo das coordenadas normais, chegamos à chamada *equação secular*, da qual extraímos as raízes (frequências) e conseqüentemente obtemos a solução geral do problema<sup>10.5</sup>. Todavia, para a solução exata, é necessário conhecer a forma da energia potencial do sistema, informação de que normalmente não dispomos. Pode-se lançar mão de algumas técnicas, da prática e da intuição para se traçarem as figuras de vibração correspondentes aos modos desejados. Para a água, além do modo  $B_2$ , temos (Fig. 1.1.7):

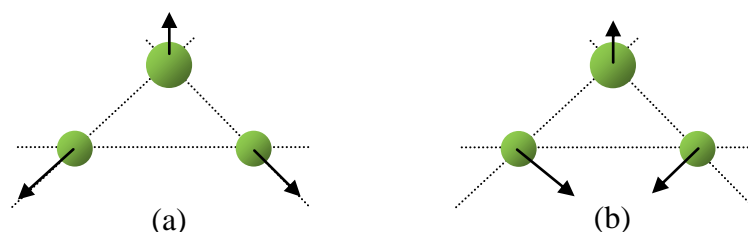


Figura 1.1.7. Modos de vibração de simetria  $A_1$  da molécula da água: (a)  $\nu_1 = 3730 \text{ cm}^{-1}$  e (b)  $\nu_2 = 1711 \text{ cm}^{-1}$ .

Mediante o método exposto é simples perceber que tais modos têm de fato simetria  $A_1$ . [L3]

#### 1.1.1.1 Regras de seleção

Conforme exposto na seção 1.5, a base física da regra de seleção para a absorção infravermelha é que haja mudança no momento de dipolo durante a vibração. Para o espalhamento Raman é necessário que o tensor de polarizabilidade varie durante a vibração. Todavia, nessa seção discutimos a aplicação dessas regras utilizando a simetria da molécula.

Assim como vibrações, coordenadas, funções etc. as *funções de onda* também têm sua simetria, se transformando como representações irredutíveis. Tal comportamento das funções de onda constitui a chave para as regras de seleção nas atividades de absorção no infravermelho e espalhamento Raman. Consideremos a aproximação harmônica, cujas funções de onda bastante conhecidas são (em coordenadas normais  $Q_k$ ):

$$\psi_{\nu_k}(Q_k) = N_{\nu_k} \exp\left[-\frac{1}{2}\zeta_k Q_k^2\right] H_{\nu_k}(\sqrt{\zeta_k} Q_k) \quad (1)$$

onde  $N_{v_k}$  é a constante de normalização,  $\zeta_k = 4\pi^2 v_k/h$  e  $H_{v_k}(\sqrt{\zeta_k} Q_k)$  são os polinômios de Hermite. Para uma molécula com  $3N - 6$  graus de liberdade vibracionais ( $N$ -atômica) a função de onda mais geral será dada pelo produtório<sup>10,6</sup>:

$$\prod_{k=1}^{3N-6} \psi_{v_k}(Q_k) \quad (2)$$

correspondendo possivelmente a uma superposição de estados vibracionais, onde o fator exponencial resultará

$$\exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \zeta_k Q_k^2\right] \quad (3)$$

o qual é invariante sob todas as operações do grupo de simetria da molécula, tal que a simetria da função de onda (governando o movimento geral da molécula) será determinada pelo polinômio de Hermite  $H_{v_k}(\sqrt{\zeta_k} Q_k)$ .

No estado fundamental temos  $H_{v_k=0}(Q_k) = 1$ , correspondendo à representação totalmente simétrica (identidade), pois uma função constante é uma representação irreduzível que *se transforma* como a representação identidade. Para o primeiro estado excitado temos  $H_{v_k=1}(Q_k) = 2Q_k$ . O primeiro estado excitado tem, portanto, a exata simetria da coordenada normal correspondente, ou seja, *se transforma* como a coordenada normal, sendo portanto uma representação irreduzível ou *espécie de simetria*  $\gamma$ . Notemos primeiramente que uma operação  $R$  do grupo de ponto sobre a função de onda para o estado fundamental não produz qualquer efeito:  $R\{\psi_{v_k=0}\} \rightarrow \psi_{v_k=0}$ , mas quando operando sobre outra função de onda ( $m$ -ésimo estado excitado), supondo não degenerada, resulta:  $R\{\psi_{v_k=m}^{(\gamma)}\} \rightarrow \chi_j^{(\gamma)} \psi_{v_k=m}^{(\gamma)}$ , onde  $\chi_j^{(\gamma)} = \pm 1$ <sup>11</sup>. Temos para as componentes do momento de dipolo sob a atuação da operação  $R$ :  $R\{m_x^{(\gamma')}\} \rightarrow \chi_j^{(\gamma')} m_x^{(\gamma')}$ . A expressão da integral do momento de transição sob a operação  $R$  é<sup>12</sup>:

$$\begin{aligned} R\left\{\int \psi_0 m_x^{(\gamma')} \psi_m^{(\gamma)} d\tau\right\} &\rightarrow \int \psi_0 \chi_j^{(\gamma')} m_x^{(\gamma')} \chi_j^{(\gamma)} \psi_m^{(\gamma)} d\tau \\ &= \chi_j^{(\gamma')} \chi_j^{(\gamma)} \int \psi_0 m_x^{(\gamma')} \psi_m^{(\gamma)} d\tau \end{aligned} \quad (4)$$

Multiplicando por  $g_j$  e somando sobre  $j$  (classes) tem-se:

$$\sum_j g_j \chi_j^{(\gamma')} \chi_j^{(\gamma)} \int \psi_0 m_x^{(\gamma')} \psi_m^{(\gamma)} d\tau \quad (5)$$

De acordo com o teorema da ortogonalidade dos caracteres, o termo que multiplica a integral não será zero somente se  $\gamma' = \gamma$ , ou seja, *somente se a componente do momento de*

*dipolo e a função de onda num estado excitado pertencem à mesma espécie de simetria é que o modo normal de vibração associado a esse estado excitado exibirá atividade infravermelha.*

Podemos generalizar a regra de seleção para transição entre dois estados  $n$  e  $m$  quaisquer. Suponha que no lugar do estado fundamental tenhamos um estado  $n$  cuja função de onda corresponde à representação irredutível  $\Gamma(\nu'')$ . O produto direto das representações correspondentes ao integrando anterior pode ser decomposto tal que  $\Gamma(\nu'') \times \Gamma(\nu') \times \Gamma(\nu) = \sum_l n^{(l)} \Gamma^{(l)}$  pode ser usada para determinar a regra de seleção para uma transição  $n \rightarrow m$  qualquer (infravermelha ou Raman!). Afirmamos que se  $n^{(1)} \neq 0$  haverá transição, isto é, *se o produto direto das representações contiver a representação totalmente simétrica haverá transição, ou seja, haverá absorção infravermelha ou espalhamento Raman*<sup>13</sup>.

Antes de examinarmos um exemplo de aplicação da regra de seleção, é necessário conhecer as simetrias das propriedades físicas envolvidas nos mecanismos de absorção infravermelha e espalhamento Raman, isto é, a simetria do momento de dipolo e do tensor de polarizabilidade. O momento de dipolo é um vetor que pode ser escrito como:

$$\mu = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \quad (6)$$

que expandindo dá

$$\mu = \sum_{i=1}^N q_i x_i \hat{x} + q_i y_i \hat{y} + q_i z_i \hat{z} \quad (7)$$

o que nos leva a concluir que o momento de dipolo se transforma como as coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$ . O tensor de polarizabilidade se transforma de acordo com os seguintes produtos:  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ,  $xy$ ,  $xz$  e  $yz$ <sup>14</sup>. Consideremos a molécula  $\text{XeF}_4$  ( $D_{4h}$ ), para a qual temos

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u \quad (8)$$

na qual as duas representações  $e_u$  são degeneradas resultando os 9 modos esperados ( $3 \times 5 - 6$ ). Examinemos especificamente o modo  $b_{1g}$  (Fig. 1.1.8) quanto à sua atividade Raman e infravermelha.

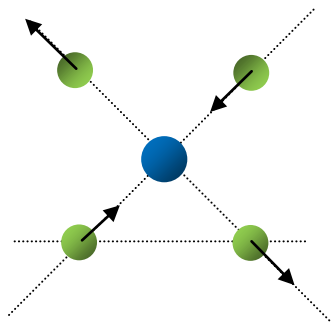


Figura 1.1.8. Vibração de simetria  $b_{1g}$  da molécula  $\text{XeF}_4$ .  
[estiramento antissimétrico ( $\nu_{as}$ ) em  $502 \text{ cm}^{-1}$ ]

Para a transição do estado fundamental  $\psi_0$  para o primeiro estado excitado  $\psi_1$  temos:

$$\int \psi_1 \hat{O} \psi_0 d\tau \quad (9)$$

de acordo com a tabela de caracteres do grupo  $D_{4h}$  o momento de dipolo se transforma como  $a_{2u}$  e  $e_u$  enquanto que as componentes do tensor de polarizabilidade como  $a_{1g}$ ,  $b_{1g}$ ,  $b_{2g}$  e  $e_g$ . No caso infravermelho temos as seguintes possibilidades:

$$b_{1g} \begin{pmatrix} a_{2u} \\ e_u \end{pmatrix} a_{1g} \rightarrow b_{1g} \times a_{2u} \times a_{1g} = b_{2u} \text{ ou } b_{1g} \times e_u \times a_{1g} = e_u \quad (10)$$

para o espalhamento Raman temos

$$b_{1g} \begin{pmatrix} a_{1g} \\ b_{1g} \\ b_{2g} \\ e_g \end{pmatrix} a_{1g} \rightarrow \begin{pmatrix} b_{1g} \\ a_{1g} \\ a_{2g} \\ e_g \end{pmatrix} \quad (11)$$

os dois cálculos acima mostram que o modo não é infravermelho ativo (não contém  $a_{1g}$ ), mas é Raman ativo (contém  $a_{1g}$ ). Observe que por simplicidade e economia de tempo, para que a transição fundamental seja permitida basta que tenha a mesma simetria das componentes do operador de transição  $\hat{O}$ . Por inspeção rápida na tabela de caracteres do grupo  $D_{4h}$  vemos que os modos  $a_{2u}$  e  $e_u$  serão IR ativos enquanto os modos  $a_{1g}$ ,  $b_{1g}$  e  $b_{2g}$  serão Raman ativos.

Supusemos de maneira implícita que a luz incidente é não polarizada, isto é, não há somente uma direção de vibração para o campo eletromagnético, mas infinitas, perpendiculares à direção de propagação. A não polarização da luz incidente associada a uma não direção preferencial de orientação da molécula/amostra (como em líquidos e gases), resulta um acoplamento no qual, respeitadas as regras de seleção, todas as vibrações exibirão atividade infravermelha e Raman<sup>14.5</sup>. Entretanto não é sempre esse o

caso. A água nos permite compreender a situação [Fig. 1.1.9]<sup>14.6</sup>. Nesse caso, para luz não polarizada, evidentemente, serão observados no espectro os três modos ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$  e  $\nu_3$ ), mas caso a luz esteja polarizada na direção  $z$ , então serão observados somente os modos  $\nu_1$  e  $\nu_2$ . Assim é, pois se a luz oscila na direção  $z$ , não há como ela ser absorvida por uma vibração na direção  $y$ , logo  $\nu_2$  não será observada. Agora, se a radiação estiver  $y$ -polarizada, então somente  $\nu_3$  será observada, a luz vibrando em  $y$  não pode interagir com o fônon na direção  $z$ . Por fim, se a luz estiver  $x$ -polarizada então não serão observadas bandas no espectro.

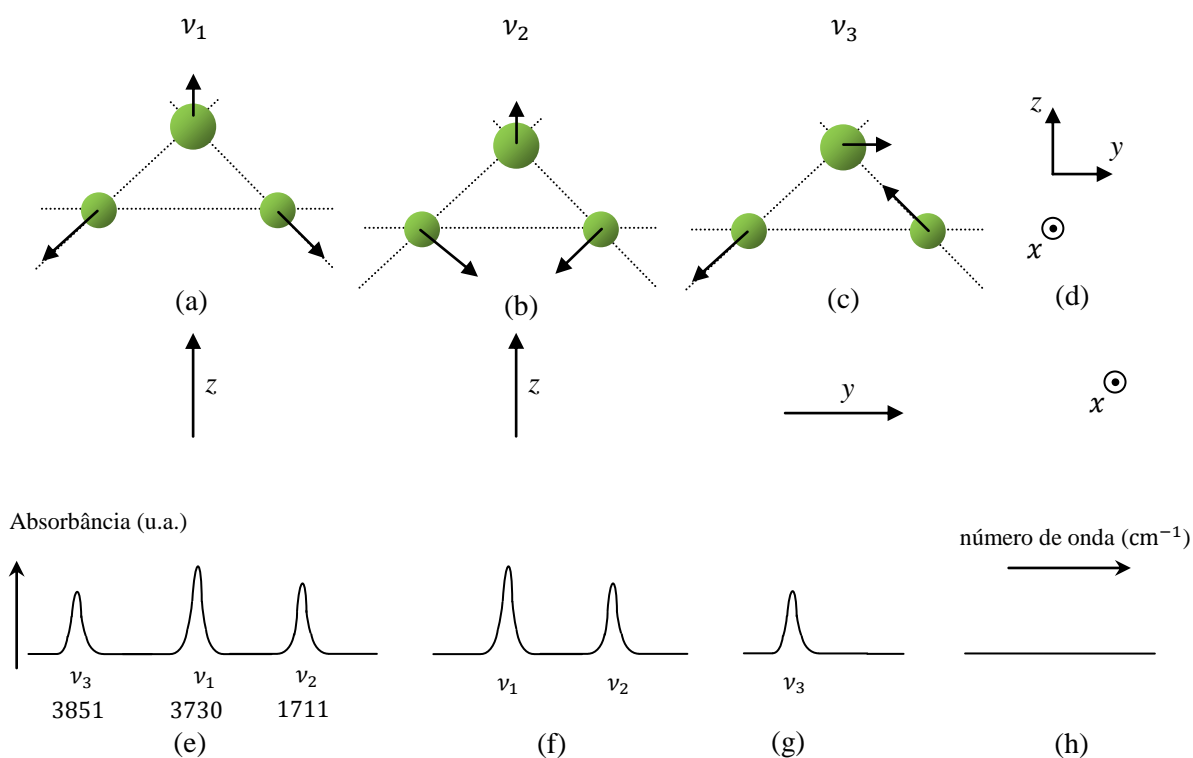


Figura 1.1.9. Vibrações e espectros hipotéticos da água, conforme a polarização da luz. (e) espectro para luz incidente não polarizada, (f) luz polarizada na direção  $z$ , (g) luz  $y$ -polarizada e (h) luz  $x$ -polarizada (nenhuma absorção).

Numa situação mais complexa não podemos simplesmente olhar a estrutura da molécula e estabelecer as atividades Raman e infravermelha conforme as polarizações. Entretanto, basta utilizar o método descrito acima. Da tabela 5 temos que  $\nu_1$  se transforma como  $a_1$  ( $\nu_1 \sim a_1$ ),  $\nu_2 \sim a_1$  e  $\nu_3 \sim b_2$ . Para as componentes do momento de dipolo:  $x \sim b_1$ ,  $y \sim b_2$  e  $z \sim a_1$ . As integrais dos momento de transição  $\int \psi_1 \hat{O} \psi_0 d\tau$  são:

$$\int \psi_1 \hat{\mu} \psi_0 d\tau \sim \begin{cases} \nu_1 \text{ ou } \nu_2 \rightarrow a_1 \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} a_1 = \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} \\ \nu_3 \rightarrow b_2 \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} a_1 = \begin{pmatrix} b_2 \\ a_2 \\ a_1 \end{pmatrix} \end{cases} \quad (12)$$

Logo  $\nu_1$  e  $\nu_2$  estão z-polarizados ( $a_1$ ) e  $\nu_3$  está y-polarizado ( $b_2$ ), pois são os que resultam o grupo totalmente simétrico  $a_1$ , confirmando a discussão qualitativa na figura acima. [L3]

### 1.1.2 Caso cristalino

O estudo feito até aqui considerou moléculas isoladas, as quais podem estar na forma gasosa e fracamente interagentes, tal que as conclusões são excelentes aproximações. Vimos também que a simetria se encontra no núcleo da análise do problema. O ambiente no qual a molécula “isolada” se encontra é, nessa aproximação, completamente simétrico, não havendo portanto direção preferencial. O mesmo não se pode dizer no caso cristalino, onde as propriedades físicas (em geral) variam conforme a direção<sup>15</sup>. A descrição da simetria do cristal deve levar em consideração diversos aspectos: simetria translacional<sup>2</sup>, ambiente experimentado pela molécula, novas operações de simetria (“*screw axes*” e “*glide planes*”) etc. no que, dada a complexidade, aproximações são novamente necessárias. A inclusão dessas operações de simetria resulta na formação dos chamados *grupos espaciais* (ou *cristalográficos*)<sup>16</sup>. Nos grupos espaciais a operação mais geral pode ser definida por uma translação e uma rotação que não necessariamente é através de um vetor da *rede de Bravais*.

O procedimento para obtenção dos caracteres ( $\chi_j$ ) relativos às operações pontuais ( $R$ ) (realizado no caso molecular) pode ser generalizado através da seguinte fórmula<sup>17</sup>:

$$\chi_j = m_j(2 \cos \phi_j \pm 1) \quad (13)$$

onde  $\phi_j$  é o ângulo de rotação da operação de simetria,  $m_j$  é o número de átomos imóveis durante a operação (são esses que contribuem para o caractere),  $j$  se refere à classe e o sinal negativo deve ser usado no caso de rotação imprópria (o positivo para rotação própria). Sabemos que a rede de Bravais é infinita, conseqüentemente o grupo espacial também é. Entretanto, através de condições de contorno cíclicas e limitando o número de células primitivas o problema é simplificado<sup>18</sup>. Claramente o conjunto das translações

através de vetores da rede de Bravais formam um grupo ( $\mathcal{T}$ ). Podemos “desmembrar” esse grupo de translações do grupo espacial ( $\mathcal{G}$ ), resultando o chamado *grupo fator* ( $\mathcal{F}$ ) (ou *grupo da célula unitária*). Podemos escrever<sup>19</sup>:

$$\mathcal{G} = \mathcal{F} \otimes \mathcal{T} \quad (14)$$

Um dado ponto na célula unitária, mediante operação de simetria do grupo fator, pode permanecer em sua posição ou gerar outra. Para uma operação  $C_4$  (eixo quádruplo numa célula unitária de um cristal tetragonal, por exemplo) um ponto fora do eixo irá gerar outros três pontos. Se houver um plano, teremos um total de oito pontos, que são ditos *simetricamente equivalentes*. Tais conjuntos de pontos e suas simetrias estão disponíveis em tabelas como a de S. P. S. Porto *et al.* Inversamente, pode haver várias operações de simetria que deixam determinado ponto (*sítio*) invariante. Tal conjunto de operações, chamado o *grupo do sítio*, é sempre um subgrupo do grupo fator e define o ambiente experimentado pelo ponto (*sítio*) invariante sob as operações do grupo fator.

Quando impomos condições cíclicas e restringimos o número de células primitivas temos um grupo de translações finito e *Abeliano* (as translações comutam) tal que o número de operações será igual ao número de classes. Sejam  $\mathcal{N}_1$ ,  $\mathcal{N}_2$  e  $\mathcal{N}_3$  os máximos inteiros que multiplicam os vetores primitivos da rede de Bravais. Logo há  $\mathcal{N}_1\mathcal{N}_2\mathcal{N}_3$  células,  $\mathcal{N}_1\mathcal{N}_2\mathcal{N}_3$  translações (ou classes consequentemente), resultando uma tabela de  $(\mathcal{N}_1\mathcal{N}_2\mathcal{N}_3)^2$  caracteres. O caractere que satisfaz as exigências acima para esse grupo é dado por:

$$\chi_{\vec{\tau}_n}^{(k)} = \exp [2\pi i \vec{k} \cdot \vec{\tau}_n] \quad (15)$$

onde  $\vec{\tau}_n$  é um vetor da rede de Bravais e  $\vec{k}$  é um vetor de onda da rede recíproca:

$$\vec{k} = \frac{s_1}{\mathcal{N}_1} \vec{b}_1 + \frac{s_2}{\mathcal{N}_2} \vec{b}_2 + \frac{s_3}{\mathcal{N}_3} \vec{b}_3 \quad (s_1, s_2, s_3 \text{ vão de } 0 \text{ a } \mathcal{N}_1 - 1, \mathcal{N}_2 - 1, \mathcal{N}_3 - 1) \quad (16)$$

Observe que o traço acima preenche a tabela de representações irredutíveis do grupo de translação. Considerando translação somente numa direção, a expressão para o traço pode ser reescrita:

$$\chi_{j_1}^{(\gamma_1)} = \exp [2\pi i (\gamma_1 - 1)(j_1 - 1)] \quad (\gamma_1, j_1 = 1, 2, \dots, \mathcal{N}_1) \quad (17)$$

Consideremos agora um cristal com  $m$  átomos por célula primitiva, com número total  $\mathcal{N}_1\mathcal{N}_2\mathcal{N}_3$  células primitivas. Haverá então  $3m\mathcal{N}_1\mathcal{N}_2\mathcal{N}_3$  modos normais de vibração possíveis. No grupo de translação os  $3m\mathcal{N}_1\mathcal{N}_2\mathcal{N}_3$  átomos permanecem inalterados mediante a operação identidade. Para outra operação de translação qualquer nenhum átomo

permanece imóvel. O movimento de translação gera a seguinte representação redutível, cujo traço é:

$$\chi_j = 3m\mathcal{N}_1\mathcal{N}_2\mathcal{N}_3 \text{ (para operação identidade) ou } \chi_j = 0 \text{ (para outra operação)}$$

A fórmula para decomposição dessa representação redutível conduz a:  $n^{(\gamma)} = 3m$ , ou seja, cada representação irreduzível responde por  $3m$  modos normais de vibração. No caso dos modos acústicos temos:

$$\chi_{j(acus)} = \chi_{j(trans)} = 2 \cos \phi_j \pm 1 \quad (18)$$

a qual decomposta (através da fórmula) dá  $n_{(acus)}^{(\gamma)} = 3$  (se  $\gamma = 1$ ) e  $n_{(acus)}^{(\gamma)} = 0$  (se  $\gamma \neq 1$ ), ou seja, os três modos acústicos pertencem à representação totalmente simétrica (identidade). Vimos na seção anterior que as regras de seleção para absorção infravermelha são determinadas pelas espécies de simetria relativas às coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$ , que é o vetor de translação. Consequentemente somente vibrações fundamentais da espécie totalmente simétrica ( $\vec{k} = 0$ ) podem ser infravermelho ativas (os três modos acústicos recém citados). O tensor de polarizabilidade ( $\alpha$ ) tem os seguintes caracteres:

$$\chi_j(\alpha) = 2 \cos \phi_j (\pm 1 \pm 2 \cos \phi_j) \quad (19)$$

o qual decomposto nas representações irreduzíveis resulta:  $n_{(\alpha)}^{(\gamma)} = 6$  (se  $\gamma = 1$ ) e  $n_{(\alpha)}^{(\gamma)} = 0$  (se  $\gamma \neq 1$ ), ou seja, as seis componentes<sup>21</sup> do tensor de polarizabilidade pertencem à espécie totalmente simétrica. Portanto, somente vibrações fundamentais da espécie totalmente simétrica ( $\vec{k} = 0$ ) podem ser Raman ativas.

Ao considerarmos o cristal como sendo formado por pontos de uma rede de Bravais, ignoramos a estrutura interna desses pontos, que podem mais geralmente ser formados por vários átomos ou moléculas. Dado que atividades infravermelha e Raman só podem ocorrer na espécie totalmente simétrica, então, para completar a análise do problema vibracional, basta considerar as representações irreduzíveis do grupo fator (oriundo do grupo espacial, do qual se extraiu a parte translacional). O método do grupo fator consiste em tratar uma célula primitiva como se ela fosse uma molécula poliatômica (caso estudado na seção anterior). Como na obs. 17 e a fórmula acima, os caracteres para as representações redutíveis do grupo fator serão simplesmente:

$$\chi_j = m_j(2 \cos \phi_j \pm 1) \quad (20)$$

onde  $m_j$  é o número de átomos fixos na operação de rotação  $\phi_j^{22}$ . Vejamos um exemplo simples, o cloreto de cério (CsCl), cuja célula unitária está abaixo representada (Fig. 1.1.10):

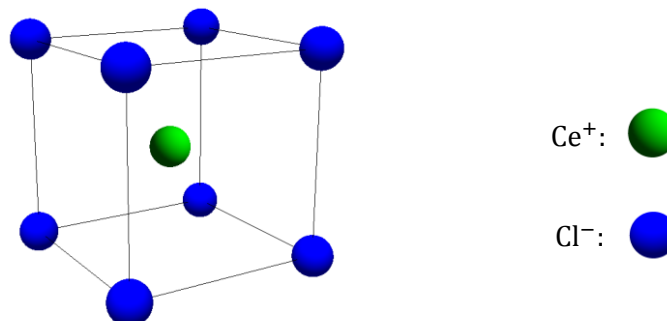


Figura 1.1.10. Célula unitária do cloreto de cério. Grupo espacial  $O_h^1$ . O grupo fator é isomórfico ao grupo  $O_h$ .

Sabemos do estudo das redes cristalinas que, em termos de redes de Bravais, os íons  $\text{Ce}^+$  e  $\text{Cl}^-$  ocupam posições equivalentes (poderia igualmente o íon  $\text{Cl}^-$  estar ao centro). Todavia, rigorosamente, não podem, pois são átomos diferentes. Temos uma rede *bcc* com uma base formada por uma unidade da fórmula:  $\text{CeCl}$ . A célula unitária nesse caso coincide com a célula primitiva, contendo os dois átomos que formam a base<sup>23</sup>. Se houvesse apenas um tipo de átomo, a célula primitiva de Wigner-Seitz com a simetria cúbica desejada seria um octaedro truncado. Tomando as 48 operações do grupo fator  $O_h$ , verificamos que os dois átomos permanecem inalterados (o átomo central obviamente não muda de posição; o átomo no vértice é levado em posição equivalente.). O número total de átomos inalterados em cada operação é  $m_j = 2$ . O traço é calculado através da fórmula anterior, tal que pudemos acrescentar à tabela de caracteres do grupo  $O_h$  as duas últimas linhas:

Tabela 1.1.6: Caracteres para o grupo  $O_h$ . As duas últimas linhas forma preenchidas através do método. [As três colunas à direita resultam da decomposição da representação redutível.]

$O_h$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	$i$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$		$n_{tot}^{(\gamma)}$	$n_{acus}^{(\gamma)}$	$n_{opt}^{(\gamma)}$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$	0	0	0
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		0	0	0
$E_g$	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0	$(2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$	0	0	0
$F_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	$R$	0	0	0
$F_{2g}$	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	$(\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx})$	0	0	0
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		0	0	0
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		0	0	0
$E_u$	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0		0	0	0
$F_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	$T$	2	1	1
$F_{2u}$	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1		0	0	0
$m_j$	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2				
$\chi_j$	6	0	-2	2	-2	-6	0	2	-2	2				

Podemos escrever  $\Gamma_{tot} = 2F_{1u}$ . Note que a degenerescência tripla desse modo não é surpresa, pois as três direções ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) são equivalentes. Aplicando a fórmula para os modos acústicos encontramos que há um (penúltima coluna) e conseqüentemente o outro modo restante é óptico (última coluna). Modo óptico este que, assim como o acústico, é triplamente degenerado.

O método aqui apresentado pode ser generalizado para casos mais complicados, em que há várias moléculas por célula unitária, não somente átomos. Surgem alguns detalhes de agrupamentos atômicos no cálculo dos caracteres, mas as fórmulas são completamente análogas. Veja, por ex. o artigo de S. P. S. Porto. [L8], [A1].

1 Um tensor é definido da mesma forma que um vetor. Um campo elétrico (vetor) existe numa certa direção e tem determinado módulo, independentemente da maneira como o representamos, embora as componentes (forma de apresentá-lo) mudem conforme mudemos os eixos coordenados. Portanto é puro algebrismo quando passamos de um conjunto de eixos ortogonais  $(x_1, x_2, x_3)$  no qual o vetor tem componentes  $E_1, E_2$  e  $E_3$  para outro conjunto  $(x'_1, x'_2, x'_3)$  onde o mesmo vetor tem componentes  $(E'_1, E'_2, E'_3)$  segundo a regra:  $E'_i = \sum_{j=1}^3 a_{ij} E_j$  onde os  $a_{ij} = \cos(x'_i \wedge x_j)$  são os cossenos diretores entre os eixos  $x'_i$  e  $x_j$  (inversamente transformando temos:  $E_i = \sum_{j=1}^3 a_{ji} E'_j$ ). [Um vetor é, portanto, um ente que se transforma de acordo com essa regra]. No caso do tensor condutividade ( $\vec{\sigma}$ ), definido através de  $\vec{J} = \vec{\sigma} \vec{E}$  ( $J_i = \sigma_{ij} E_j$ , forma microscópica da lei de Ohm), (o qual também existe independentemente da forma como o representamos), suas componentes que num conjunto de eixos  $(x_1, x_2, x_3)$  são  $\sigma_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) se transformarão em novas componentes (do sistema  $x'_1, x'_2, x'_3$ ) segundo a regra:  $\sigma'_{ij} = a_{ik} a_{jl} \sigma_{kl}$  (soma implicada em índices repetidos, conforme a convenção de Einstein dos somatórios). Senão vejamos:  $J_k = \sigma_{kl} E_l, J'_i = a_{ik} J_k$  e  $E_l = a_{jl} E'_j \rightarrow J'_i = a_{ik} (\sigma_{kl} E_l) \rightarrow J'_i = (a_{ik} \sigma_{kl}) (a_{jl} E'_j) \rightarrow J'_i = (a_{ik} a_{jl} \sigma_{kl}) (E'_j)$ , mas a definição é  $J'_i = \sigma'_{ij} E'_j$  tal que comparando as duas equações anteriores:  $\sigma'_{ij} = a_{ik} a_{jl} \sigma_{kl}$ . [A regra de transformação inversa seria  $\sigma_{ij} = a_{ki} a_{jl} \sigma'_{kl}$ ]. [um tensor se transforma e se define de acordo com essa regra]. [L15, L7].

2 Veja o tópico sobre redes cristalinas no apêndice.

3 Pode-se estranhar o fato de um cristal cúbico ser isotrópico, que a propriedade não depende da direção (como numa esfera), sendo que o cristal é cúbico. Entretanto, trata-se de resultado experimental. O *princípio de Neumann*, corroborando o fato experimental, afirma que: “os elementos de simetria de qualquer propriedade física de um cristal devem incluir os elementos de simetria do grupo de ponto do cristal”. Perceba, deve incluir, conter; a propriedade podendo consequentemente ser mais (como normalmente ocorre) simétrica do que o cristal. Veja J. F. Nye [L7].

4 Um grupo ( $G$ ) no sentido mais geral (matemático) é um conjunto no qual é definida uma operação entre dois elementos satisfazendo: (1) a operação deve ser associativa [ $(AB)C = A(BC)$ ], (2) deve resultar algum elemento do grupo (se  $A$  e  $B \in G$  então  $AB = C \in G$ ), (3) nesse conjunto está definido um elemento chamado *identidade* ( $E$ ) [a operação entre o elemento identidade e outro qualquer do grupo resulta esse elemento qualquer:  $AE = A$ ] e (4) cada elemento  $X$  do grupo tem o seu *elemento inverso* ( $X^{-1}$ ) [a operação entre um elemento e seu elemento inverso resulta o elemento identidade:  $X^{-1}X = E$ ]. [L10]

4.1 A notação adotada é a de Schoenflies: e.g. em  $C_{2v}$   $C$  indica eixo de rotação (*curl*) o dois indica a ordem do eixo ( $\frac{2\pi}{2} = \pi$  rad,  $180^\circ$ ) e  $v$  um plano de simetria na vertical, contendo o eixo. [Obs: o eixo  $z$  normalmente é o eixo de maior simetria.]

5 Veja o tópico sobre coordenadas normais no apêndice.

6 Dois elementos  $A$  e  $B$  (de certo grupo) pertencem à mesma classe se existe o elemento  $X$  (também do grupo) tal que  $A = X^{-1}BX$  (ou  $B = X^{-1}AX$ ).  $A$  e  $B$  estão relacionados por uma transformação de similaridade. Após realizar todas as operações de similaridade possíveis entre todos os elementos do grupo, chegamos aos agrupamentos correspondentes às classes. [Observe que o elemento identidade só é conjugado consigo mesmo, pois  $Y = X^{-1}EX$  implica necessariamente  $Y = E$ , sendo  $E$  por si só uma classe]. [L9].

7 Senão vejamos: se  $AB = C$  (com  $A, B$  e  $C$  matrizes originais) então  $A'B' = C'$ ? (com  $A', B'$  e  $C'$  matrizes novas:  $A' = X^{-1}AX$ ,  $B' = X^{-1}BX$  e  $C' = X^{-1}CX$ ). Resolvendo  $A'B' = X^{-1}AXX^{-1}BX = X^{-1}ABX = X^{-1}CX = C'$ , ou seja, podemos afirmar que  $A'B' = C'$  (nova representação). [L31]

8 As submatrizes não necessariamente constituem isomorfismo ao conjunto original de matrizes, isto é, não necessariamente temos um mapeamento biunívoco, pode haver um homomorfismo. Com efeito, um conjunto de matrizes de ordem 1 onde o elemento (em todas elas) é o número 1, necessariamente obedece à tabela verdade, mas não constitui isomorfismo ao conjunto original, e sim homomorfismo. A representação identidade, naturalmente, está presente em todas as tabelas.

9 Para verificar a unicidade dos caracteres, bem como outras teoremas, veja, por exemplo [L9].

10 Ao decompor uma representação redutível tem-se a certeza da correção, haja vista a unicidade cuja prova pode ser encontrada em [L9]. Para grupos de ordem finita, podemos aplicar a seguinte fórmula para decompor representações redutíveis:  $a_i = (1/h) \sum_C \chi^R \cdot \chi_i^R \cdot C^R$ , onde  $a_i$  é o número de vezes que a representação irreduzível  $\Gamma_i$  aparece na representação redutível (a decompor),  $h$  é a ordem do grupo,  $R$  é uma operação do grupo,  $\chi^R$  é o caractere da operação  $R$  na representação redutível,  $\chi_i^R$  é o caractere da operação  $R$  na representação irreduzível  $\Gamma_i$  e  $C^R$  é o número de membros na classe à qual  $R$  pertence. A representação irreduzível  $b_1$  aparece na redutível  $\Gamma_{tot}$  um total de  $a_{b1} = (1/4)[9 \times 1 \times 1 - 1 \times (-1) \times 1 + 1 \times 1 \times 1 + 3 \times (-1) \times 1] = 2$  vezes, concordando com a decomposição feita acima.

10.5 Entretanto, mesmo no caso de uma molécula simples como a água, a matriz secular é um determinante de ordem ( $3N = 3 \times 3 = 9$ ) na variável ( $\lambda$ ) correspondente à frequência ( $\nu(\text{Hz}) = \sqrt{\lambda}/2\pi$ ). Seis raízes são nulas e correspondem aos graus de liberdade de rotação e translação. As outras três raízes nos dão as

frequências dos modos ( $2a_1 + b_2$ ). Na aproximação harmônica, pode-se resolver o problema à mão para moléculas simples como a da água, mas no caso de moléculas grandes deve-se invariavelmente recorrer aos cálculos *ab initio*.

10.6 Em mecânica quântica aprendemos que dois sistemas independentes (1 e 2), descritos respectivamente pelas funções de onda  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ , ao serem considerados como um só sistema serão descritos pela função de onda  $\Psi = \Psi_1 \times \Psi_2$ . Justifica-se portanto o produtório das funções de onda vibracionais, dada a independência dos modos. [L32]

11 Observe que a operação de simetria não mistura funções, pois é não degenerada, tal que os únicos caracteres possíveis são 1 e  $-1$ . Devem-se fazer mais considerações em caso de degenerescência.

12 Suponha um oscilador de massa  $m$ , carga  $e$  e sob o potencial  $V = \frac{1}{2}kx^2$  cujo estado não excitado é  $\Psi_0(x, t)$  e cujo primeiro estado excitado é  $\Psi_1(x, t)$ . Seja a função de onda total a seguinte combinação:  $\Psi(x, t) = c_0\Psi_0(x, t) + c_1\Psi_1(x, t)$  onde no instante inicial  $t=0$   $c_0 = 1$  e  $c_1 = 0$ . Naturalmente se a equação de Schrodinger não contém potencial dependente do tempo, a solução será estacionária tal que a partícula permanecerá no estado fundamental. Todavia faremos um campo elétrico  $\varepsilon$  oscilante no tempo exercer o papel de levar o estado  $\Psi_0$  no estado  $\Psi_1$ , isto é, permitir uma probabilidade não nula de que a partícula seja encontrada no estado excitado  $\Psi_1$  num instante de tempo posterior  $t$ . Tal modelo simplificado resulta que se a integral  $M_{01} = \int_{-\infty}^{+\infty} e x \psi_1 \psi_0 dx$ , chamada integral do momento de transição, for zero então não haverá transição:  $\frac{d(c_1 c_1^*)}{dt} = 0$ . [Veja o cálculo em[dch,mb]]. [L3]

13 Sejam  $\psi_n = \prod_{k=1}^{3N-6} \psi_{v_k}(Q_k)$  a função de onda no estado inicial e  $\psi_m = \prod_{k=1}^{3N-6} \psi_{v_k}(Q_k)$  outra função de onda para o estado final  $m$  (números quânticos diferentes  $v_{k_n} \neq v_{k_m}$ , naturalmente). Desconsiderando-se o termo exponencial, o resultado do produto  $\psi_n \psi_m$  pode ser expandido numa combinação linear de polinômios de Hermite, pois esses formam um conjunto completo. Como é sabido, tais polinômios são constituídos, de funções pares e ímpares alternativamente [ $v = 0 \rightarrow par$ ,  $v = 1 \rightarrow impar$ ,  $v = 2 \rightarrow par$  e assim por diante conforme vemos facilmente na construção das funções de onda do oscilador harmônico; simetria em torno da origem]. Portanto o produto de uma função de onda inicial (estado  $n$ ) por outra função de onda (estado final  $m$ ), bem como pelo termo de transição (que pode ser o momento de dipolo ou a polarizabilidade, para absorção infravermelha ou espalhamento Raman) poderá ser decomposto numa combinação de funções pares e ímpares hermiteanas, tal que somente se o produto contiver a espécie irreduzível totalmente simétrica é que a transição será possível, no que teremos uma integral não nula (transição permitida).

14 Consideramos aqui o tensor de polarizabilidade como simétrico, o que reduz as nove componentes possíveis para seis. Mais reduções no número de componentes suficientes para determinar o tensor dependerão, naturalmente, da simetria do cristal em questão (Veja [L7]). Num cristal triclinico temos as seis componentes, sem redução (baixa simetria no cristal). [Omitimos aqui a prova de que tais funções têm a simetria do tensor de polarizabilidade  $\alpha$ ]. [L23]

14.5 Há motivos para que observemos um menor número de bandas: (1) regras de seleção podem proibir uma vibração de ser tanto IR quanto Raman ativa, (2) há bandas tão fracas que podem ser mascaradas por outras, ou mesmo não serem percebidas, (3) algumas bandas podem estar fora do alcance instrumental, frequências mais baixas, (4) degenerescência. Também há motivos que tendem a elevar o número de bandas: (1) podem se observar tons de combinação ( $\nu_a + \nu_b$ ,  $2\nu_a + \nu_b$ , etc.), em vez de somente modos fundamentais ( $\nu_a$ ,  $\nu_b$ , etc) (2) sobretons ( $2\nu_a$ ,  $2\nu_b$ , etc), (3) tons de diferença ( $\nu_a - \nu_b$ ). Portanto o número esperado de bandas  $3N - 6$  ( $3N - 5$  para moléculas lineares) é uma referência, os motivos acima associados resultam um número menor, e ainda menor quanto mais simétrica for a molécula.

14.6 Naturalmente a situação é hipotética, fictícia, não temos como orientar uma molécula de água e realizar as medidas (nos líquidos e gases estão aleatoriamente orientadas, enquanto que há várias fases sólidas possíveis para a água).

15 Vide obs. 3 e 1.

16 “Screw axes” e “glide planes” são os eixos parafusos e planos de reflexão-translação. Nessas operações as translações não são através de vetores da rede de Bravais, mas de frações desses, dependendo do grupo espacial (ou cristalográfico). [São grupos, no sentido matemático, pois a operação mais geral que é de uma translação e uma rotação, pode ser sempre revertida (elemento inverso) por operação semelhante (do mesmo conjunto de operações), a operação identidade é trivial; duas operações podem ser substituídas por uma única (fechamento); e podem ser associadas (associatividade)] [L8].

17 É sempre possível escolher um sistema de eixos tal que podemos usar a transformação matricial ordinária de coordenadas para obter as novas coordenadas:  $\begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$  e, dada a independência de sistema de coordenadas, o caractere será simplesmente o traço:  $\chi = (2 \cos \phi \pm 1)$ . [L8]

18 Tal procedimento é feito no tópico sobre dinâmica de rede, porém mais detalhadamente. Veja também a obs. 2.

19 O cálculo já está feito para os grupos espaciais e a notação de Schoenflies na tabela facilita a identificação do grupo fator (isomórfico a algum dos 32 grupos de ponto cristalográficos). O grupo espacial  $C_{2h}^5$  tem  $C_{2h}$  como grupo fator (basta suprimir o superscrito). [A1]

20 Num grupo Abelianos ocorre comutatividade para todos os pares possíveis de elementos. Assim, todo elemento  $X$  é conjugado somente consigo mesmo, senão vejamos: suponhamos haver um elemento  $A \neq X$  conjugado a  $X$ , ou seja, existe  $B$  tal que  $X = B^{-1}AB$ , mas dada a comutatividade total (o grupo é Abelianos) então resulta  $X = B^{-1}BA = A$ , o que é absurdo, não havendo portanto outro elemento conjugado a  $X$  além do próprio.

21 Consideramos nesse estudo que o tensor de polarizabilidade é simétrico:  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$  e  $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ .

22 Nesse momento temos uma modificação no conceito de átomo fixo. Se na operação o átomo se desloca para uma posição equivalente na rede, ele deve ser considerado como fixo, não deslocado, contribuindo então para o cálculo do traço. [L8]

23 Para verificar, basta mover o cubo circundante mantendo os átomos em suas posições. Restarão apenas dois, um de cada tipo, dentro do cubo. [L5, L6]

## 1.2 AMINOÁCIDOS

### Generalidades

*Aminoácidos* são monômeros de estrutura relativamente simples, os quais, ligados covalentemente em sequências lineares características, formam polímeros chamados *proteínas* (Fig. 1.2.1).

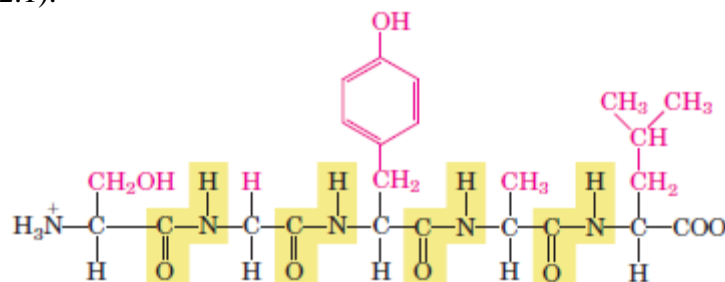


Figura 1.2.1 Aminoácidos ligados para formar a proteína. Da esquerda para a direita temos os seguintes aminoácidos: serina, glicina, tirosina, alanina e leucina<sup>1</sup>.

Um aminoácido é toda molécula formada por um grupo amina ( $\text{NH}_2$ ), um grupo carboxílico ( $\text{COOH}$ ), uma cadeia lateral chamada *grupo R* e um átomo de hidrogênio<sup>2</sup>, todos ligados ao mesmo carbono que é, portanto, chamado *carbono  $\alpha$* <sup>3</sup> (Fig. 1.2.2).

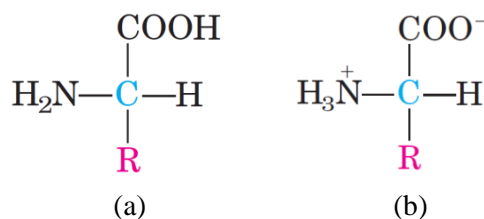


Figura 1.2.2. Estrutura básica dos aminoácidos. O carbono central é chamado  $\alpha$ . (a) Aminoácido não ionizado, (b) Aminoácido ionizado (ou na forma *zwitteriônica*<sup>4</sup>). [Note que, para ir da forma não-ionizada para a ionizada, o grupo amina é protonado enquanto que o grupo carboxílico é deprotonado<sup>5</sup>]

Observe-se que no estado líquido, geralmente, o aminoácido se apresenta na forma não ionizada, mas quando cristalizado se apresenta sob a forma zwitteriônica. Para que possam ligar-se em cadeias lineares, um átomo de hidrogênio e outro de oxigênio são perdidos pelo grupo carboxílico ( $\text{COOH}$ ), ao mesmo tempo em que um átomo de hidrogênio é perdido pelo grupo amina ( $\text{NH}_2$ ) (ou seja, são perdidos os elementos da água), o restante do aminoácido é chamado *resíduo aminoácido* (na Fig. 1.2.1 vemos isso ocorrer). O posicionamento do carbono  $\alpha$  na estrutura o transforma num *centro quiral*<sup>6</sup>, basta imaginarmos que os grupos ao seu redor se conformam numa estrutura tetraedral, a

qual pode se apresentar de duas formas, chamadas *enantiômeros* (Fig. 1.2.3). São ditos *estereoisômeros* e não podem ser superpostos (como mãos esquerda e direita)<sup>7</sup>.

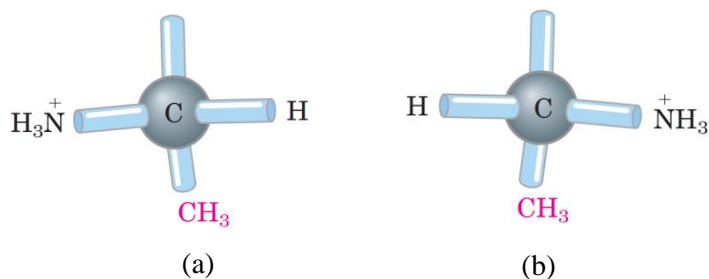


Figura 1.2.3. Formas enantioméricas da alanina. (a) forma L (b) forma D.

Historicamente as letras L e D foram utilizadas para designar a atividade óptica: L para *levógira*, *levorrotatória*, que gira o plano de polarização da luz para a esquerda; enquanto que D para *destrógira*, *destrorrotatória*, que gira o plano de polarização para a direita. A nomenclatura acima é baseada na convenção proposta por Emil Fischer (1891), que toma como referência os estereoisômeros L e D do gliceraldeído. Tal prática evita ambiguidades pois nem todos os aminoácidos L são levorrotatórios, temos de fato a configuração espacial absoluta dos grupos (Fig. 1.2.4).

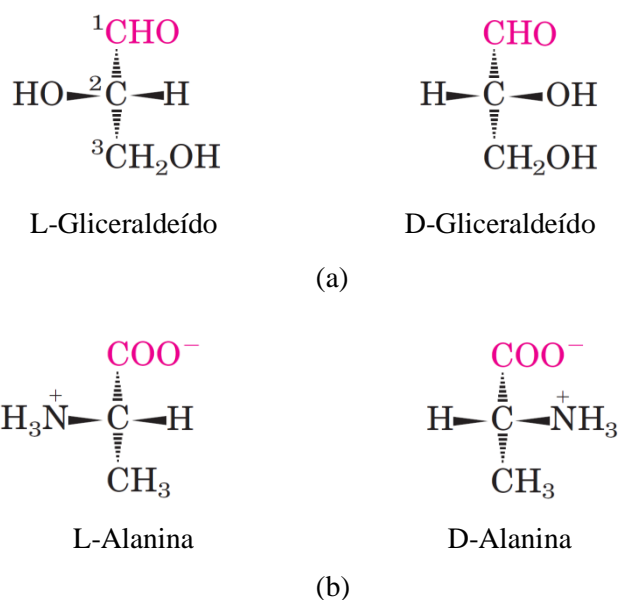


Figura 1.2.4. Convenção de Fischer em ação. (a) Estereoisômeros de referência. (b) Estereoisômeros da alanina.

Na natureza, aproximadamente em todos os compostos biológicos, os resíduos aminoácidos ocorrem numa forma estereoisomérica (ou L ou D). Nas proteínas são encontradas somente formas L, formas D ocorrem em pequenos peptídeos. Embora praticamente toda a natureza se apresente sob a forma L, ao realizar experiências ordinárias de síntese de aminoácidos as formas D e L são obtidas conjuntamente (e em igual quantidade!), naquilo que chamamos de mistura *racêmica*, se não houver um processo guiado para obter essa ou aquela forma. Tais misturas são difíceis de distinguir e separar<sup>8</sup>. Um total de 20 aminoácidos encontrados nos seres vivos, formam as proteínas. Embora aproximadamente outros 300 aminoácidos possam também ser encontrados (alguns bastante raros), não entram na composição das proteínas. Os aminoácidos podem ser classificados conforme a tendência da cadeia lateral R de interagir com a água (em pH biológico), nos seguintes grupos: não polares, aromáticos, polares, positivamente carregados e negativamente carregados. Dada a complexidade estrutural das proteínas, é conveniente descrevê-la em níveis (Fig. 1.2.5)<sup>9</sup>.

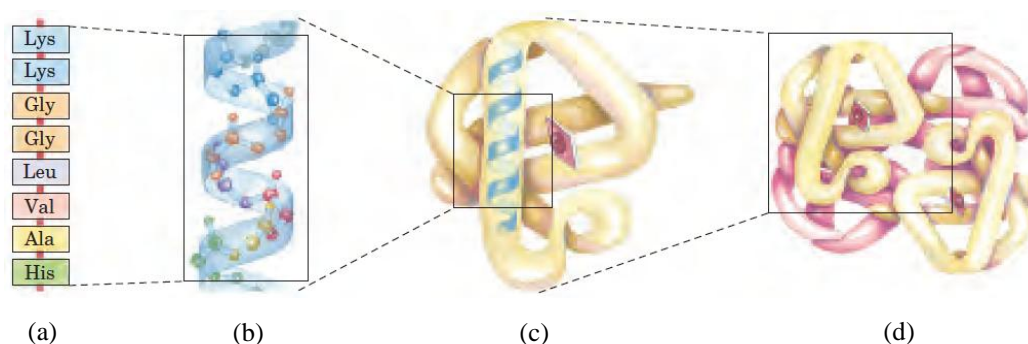


Figura 1.2.5. Divisão da proteína em níveis estruturais. (a) estrutura primária (sequência de uns poucos aminoácidos), (b) estrutura secundária, formando uma hélice, (c) estrutura terciária e (d) estrutura quaternária. [a proteína acima é a hemoglobina] [L33]

Vários métodos podem ser utilizados para separar e obter as proteínas: diálise, cromatografia de coluna, cromatografia por troca de cátions, eletroforese etc.

As macromoléculas constituintes dos seres vivos são as proteínas (compostas por aminoácidos) e os *ácidos nucléicos* (formados por *nucleotídeos*<sup>10</sup>), no que chamamos de linguagem da vida. Enquanto as proteínas atuam como catalisadores para fazer outras substâncias químicas reagirem entre si de uma maneira altamente específica, os ácidos nucléicos organizam as proteínas, dizendo-lhes o que fazer. As funções básicas das células dos seres vivos são o metabolismo, que é desempenhado pelas proteínas, e a replicação,

desempenhada pelos ácidos nucléicos. No ácido nucléico cada sequência de três nucleotídeos corresponde a uma informação (“uma palavra”) que a célula usa para produzir determinado aminoácido, como são quatro nucleotídeos possíveis temos  $4^3 = 64$  possibilidades. 3 das 64 correspondem ao término da cadeia, as 61 restantes correspondem aos aminoácidos da cadeia da proteína formada pela célula no processo<sup>11</sup>. É possível produzir RNA a partir de nucleotídeos, nenhuma molécula a ser copiada e uma proteína catalisadora para guiar o processo, bem como produzir RNA a partir de nucleotídeos, uma molécula a ser copiada e nenhuma para guiar o processo. Experimentalmente é muito difícil produzir proteínas a partir da união aleatória de aminoácidos, no entanto produzir aminoácidos (estruturas mais simples) é bastante simples. Produzir ácidos nucléicos a partir de nucleotídeos é bem simples, mas muito difícil produzir nucleotídeos. [L33,T3].

1 A ligação entre aminoácidos é chamada ligação peptídica, ou amida. Na figura há 4 ligações e 5 aminoácidos, temos um pentapeptídeo. Se fossem dois, três, quatro etc. aminoácidos e conseqüentemente uma, duas, três etc. ligações, teríamos *dipeptídeo*, *tripeptídeo*, *tetrapeptídeo* etc. Quando uns poucos aminoácidos formam uma cadeia, chamamo-la de *oligopeptídeo*; quando formam cadeias com 10.000 ou mais aminoácidos são chamadas proteínas, embora por vezes os termos sejam usados de forma indistinta. Alguns exemplos de proteínas: enzimas, anticorpos, *queratina* (presentes nas unhas, pelos, chifres), teias de aranha etc. Uma proteína como a hemoglobina tem peso molecular de 64500, 574 *resíduos aminoácidos* e 4 cadeias de polipeptídeos. [A palavra aminoácido explicita duas partes: o grupo *amina* e o grupo *carboxílico* (ácido) (formando o *aminoácido*).]

2 Os aminoácidos se diferem conforme a cadeia lateral. Tal cadeia, para o aminoácido glicina, é tão somente um átomo de hidrogênio, significando que, em vez de ligado a somente um átomo de hidrogênio, o carbono principal ( $\alpha$ ) está ligado a dois (átomos de hidrogênio).

3 Demais carbonos que possam aparecer na estrutura são nomeados  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  conforme se afastem do carbono principal.

4 *Zwitter*: palavra alemã, que significa híbrido.

5 O isótopo  $^1\text{H}$  do hidrogênio contém apenas um próton, por isso é algumas vezes chamado de próton. deutério ( $^2\text{H}$ ) e trítio ( $^3\text{H}$ ) contém, além do próton, um e dois nêutrons respectivamente (o deutério é estável, enquanto o trítio é radioativo [M1]), deve-se todavia chamar de próton o hidrogênio ionizado ( $^+\text{H}$ ), ou seja, quando perde o único elétron da eletrosfera. Podemos ter outras formas ionizadas dos aminoácidos, com diferentes cargas líquidas. Para a forma zwitteriônica ( $^+\text{H}_3\text{N}$ )(CHR)(COO $^-$ ) a carga líquida é zero, enquanto que se ela perder um próton (ion  $^+\text{H}$ ) através do grupo  $^+\text{H}_3\text{N}$  ( $^+\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{NH}_2$ ), terá carga líquida -1. Se houver ganho de um próton pelo grupo COO $^-$  (COO $^- \rightarrow \text{COOH}$ ) a carga líquida será +1. Observamos imediatamente que o zwitterion pode atuar como ácido, doando um hidrogênio a partir do grupo  $\text{NH}_3^+$  ( $\text{NH}_3^+ \rightarrow \text{NH}_2$ ), bem como atuar como base, recebendo um próton no grupo COO $^-$  (COO $^- \rightarrow \text{COOH}$ ). Chamamos de *anfóteros* os aminoácidos por essa dualidade (ou que o aminoácido tem caráter anfótero).

6 *Quiralidade* é a assimetria de uma molécula, tal que sua imagem (num espelho) não seja superponível à sua forma original. Moléculas *quirais* exibem atividade óptica (giram o plano de polarização da luz) ao passo que moléculas *não-quirais* não exibem atividade óptica.

7 A exceção novamente é a glicina, pois o carbono principal está ligado a dois hidrogênios, nesse caso uma imagem dessa molécula refletida num espelho é superponível à imagem original, não havendo as formas enantioméricas. Em conseqüência a glicina não apresenta atividade óptica.

8 A preferência pela forma L na natureza é chamada *homoquiralidade*. As formas D e L apresentam as mesmas propriedades físicas e químicas, embora se discuta se as energias são realmente iguais; observam-se teorias de violação de paridade para explicar a preferência por uma forma a outra (homoquiralidade), ainda não suportadas experimentalmente. Aparentemente um processo aleatório para a origem da vida não privilegiaria uma forma à outra, o que talvez só pudesse acontecer mediante um processo dirigido externamente (criação).

9 Uma proteína constituída por uma seqüência de 200 aminoácidos (número razoável), formada por vinte tipos diferentes de aminoácidos, terá um total de  $20^{200} \sim 10^{260}$  seqüências (proteínas) possíveis [L34], um número maior que o de átomos no universo, estimado em  $\sim 10^{80}$ . Podemos ter uma noção da diversidade de estruturas possíveis a partir de tão somente 20 aminoácidos.

10 Ácidos nucleicos são polímeros de nucleotídeos (assim como proteínas são polímeros de aminoácidos). Um nucleotídeo consiste numa molécula de açúcar, uma de fosfato e um grupo lateral conhecido como base. São quatro as bases possíveis para o DNA (*ácido desoxirribonucleico*): *adenina*, *guanina*, *citossina* e *timina*; o mesmo ocorre com o RNA (*ácido ribonucleico*), mas em vez de timina temos a *uracil*. A informação genética é transmitida pela seqüência exata das bases ao longo de uma cadeia do ácido.

11 61 possibilidades para somente 20 aminoácidos. Significa que certamente alguns aminoácidos possuem redundância quanto à seqüência de três bases que os determina, isto é, algumas seqüências diferentes resultam o mesmo aminoácido. Por que não somente 20 possibilidades? A resposta é estatística e o mecanismo da redundância garante maior integridade da informação contida no código.

## 1.3 ESPECTROS RAMAN E INFRAVERMELHO

### 1.3.1 Introdução

As vibrações moleculares geralmente se dão em meios onde há restrição de movimentos. É fácil ver que isso ocorre num cristal, onde a molécula está confinada a uma célula, e esta por sua vez confinada ao cristal. Sabemos da mecânica quântica que o resultado dessa restrição é a quantização da energia. A energia associada a tais movimentos vibratórios é chamada de fônon<sup>1</sup>. Vibrações moleculares ordinárias, à temperatura ambiente, ocorrem a frequências correspondentes à região do infravermelho, o que em número de onda significa entre 200 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  [L23]<sup>2</sup>. [Na prática, consideramos três regiões: “*Near Infrared Region*” (12500 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), “*Mid-Infrared Region*” (4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ), e a “*Far-Infrared Region*” (400 – 10  $\text{cm}^{-1}$ )]<sup>2,1</sup>. No fenômeno de absorção infravermelha o campo elétrico da radiação incidente atua sobre a distribuição de cargas, tal absorção podendo ocorrer quando houver ressonância (campo elétrico e vibração molecular com frequências próximas)<sup>3</sup>. A regra de seleção básica para ocorrência da absorção infravermelha é que o *momento de dipolo varie durante a vibração*, mais precisamente que *durante a vibração a derivada do momento de dipolo em torno da posição de equilíbrio seja não nula*<sup>4</sup>. No efeito Raman, similarmente, a luz incidente (campo elétrico  $\vec{E}$ ) atua sobre a distribuição de cargas, podendo alterá-la. Teremos então um momento de dipolo induzido ( $\vec{\mu}$ ), o qual dependerá do que chamamos polarizabilidade ( $\vec{\alpha}$ ) de acordo com:

$$\vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$$

Diferentemente da absorção infravermelha, no efeito Raman não temos uma absorção, mas sim um espalhamento da luz incidente, onde esta pode ceder energia à vibração da molécula, ou dela retirar energia. Portanto a luz espalhada poderá ser mais ou menos energética que a incidente<sup>5</sup>. Observa-se imediatamente que em espectroscopia Raman é possível utilizar (na excitação) radiação de maior energia que infravermelho como luz visível ou luz ultravioleta (na absorção infravermelha deve-se incidir a que será absorvida: infravermelha<sup>6</sup>). A regra de seleção básica no efeito Raman é que a *polarizabilidade varie durante a vibração*, mais precisamente que *durante a vibração a derivada do tensor de polarizabilidade em torno da posição de equilíbrio seja não nula*<sup>7</sup>.

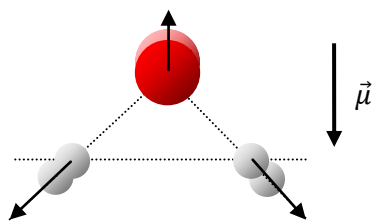


Figura 1.3.1. molécula de água com vibração de simetria  $a_1$ , estiramento simétrico  $\nu = 3730 \text{ cm}^{-1}$ . (O momento de dipolo ( $\vec{\mu}$ ) intrínseco da água é  $\mu = 1.85 \text{ D}$ , que varia na vibração<sup>8</sup>)

### 1.3.2 Interpretação dos espectros

Sabemos que a Física é extraordinária para resolver o problema de um corpo: conheça a força e as condições iniciais então estará determinado o movimento do corpo<sup>9</sup>. Situação semelhante ocorre no caso de dois corpos, onde o centro de massa é tomado como referência e o problema é reduzido ao de um corpo com massa reduzida. Todavia, o problema de três corpos é extraordinariamente difícil e aqui e acolá físicos e matemáticos aparecem com novas soluções e aproximações<sup>10</sup>. A espectroscopia se assemelha um pouco a astronomia, quando podemos realizar aproximações num primeiro momento, de forma a simplificar um problema, resolvendo partes isoladamente e ignorando inicialmente a interação entre elas. Assim, no caso molecular podemos estudar grupos atômicos cujos comportamentos praticamente não dependem do ambiente atômico em que se encontram (pouco ou mínimo acoplamento), e estudar também aqueles cujas alterações devidas ao ambiente (resultantes de maior acoplamento) são uma informação preciosa que determina exatamente o que deve estar influenciando o grupo de comportamento previamente conhecido<sup>11</sup>.

Nessa tese estudamos os aminoácidos sob a forma cristalina, o que significa dizer que devemos conhecer bem o comportamento dos grupos atômicos envolvidos (COOH, NH<sub>2</sub>, C = O, OH, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, etc.): suas propriedades individuais, de que forma são afetados pela vizinhança, efeitos das *ligações de hidrogênio*, efeitos de temperatura, efeitos de pressão hidrostática etc. As frequências vibracionais podem ser divididas em *frequências digitais* e *frequências de grupo*. As digitais se referem a vibrações da estrutura (“esqueleto”) molecular como um todo, indicando exatamente qual é a molécula (*eg.* Nujol, n-Hexano etc.), são menos energéticas e geralmente estão abaixo de  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Frequências ainda menos energéticas, menores que  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ , são assinaladas como modos de vibração da rede cristalina. Acima de  $1500 \text{ cm}^{-1}$  até  $4000 \text{ cm}^{-1}$  temos as

vibrações correspondentes aos grupos moleculares<sup>12</sup> (eg. C – H, 2970 – 2850  $\text{cm}^{-1}$ ; O – H,  $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$ ). Outra forma de decomposição das frequências vibracionais em intervalos sugerida em [L22] é: 4000 – 2500  $\text{cm}^{-1}$  → região de estiramento X – H, 2500 – 2000  $\text{cm}^{-1}$  → região de ligação tripla X  $\equiv$  H, 2000 – 1500  $\text{cm}^{-1}$  → região de ligação dupla X = H e 1500 – 600  $\text{cm}^{-1}$  → região de assinatura. Evidentemente tais intervalos não são completamente rígidos, havendo interseção entre eles, todavia refletem um comportamento bastante geral.

Na figura abaixo podemos visualizar um pouco dessas vibrações. É importante nesse momento conhecer as características de frequências de grupo que são desejáveis para garantia de uma interpretação correta dos espectros: (1) *confiabilidade*: o “pico” está presente sempre que o grupo estiver presente; (2) *intensidade*: não deve estar “mascarada” ou perdida numa amostra fina; (3) *unicidade*: banda livre de interferência de outros grupos, isolada; (4) *estreiteza*: intervalo de número de ondas pequeno (meia-largura pequena), idealmente  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , normalmente  $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ ; (5) *variações conhecidas*: nas carbonilas, por exemplo, suas mudanças de posição se devem a fatores bem compreendidos (efeitos de ambiente); (6) *outros atributos*: além do número de onda, outra informação pode inequivocamente determinar o grupo (muito intensa, muito ampla, dubleto, etc); (7) *mais de uma frequência característica* do grupo:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$  etc.

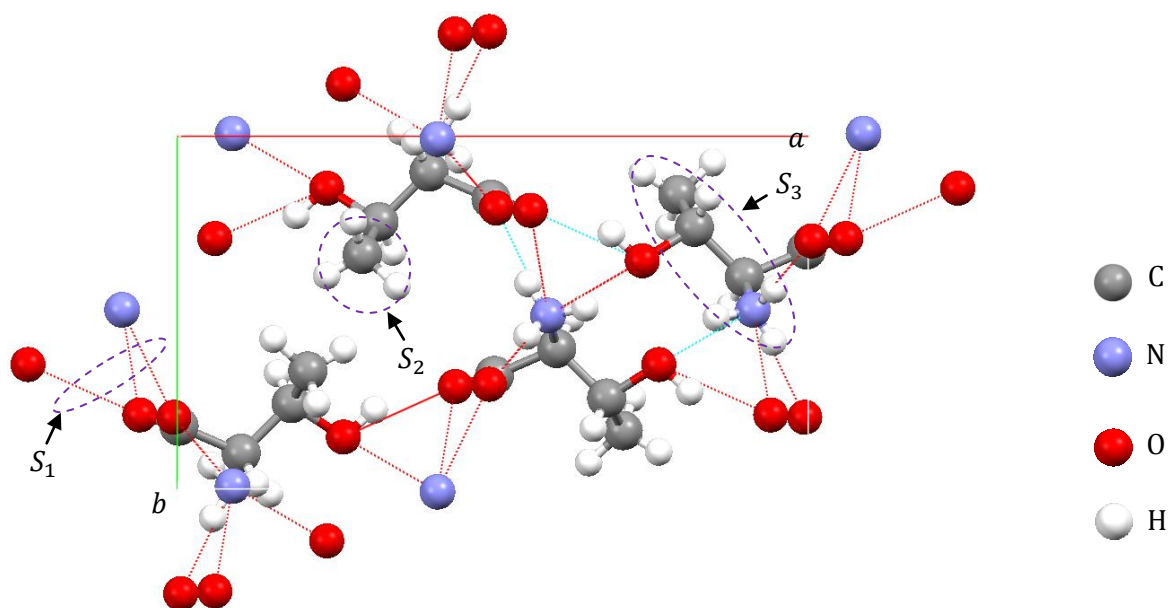


Figura 1.3.2. Célula unitária do cristal de treonina ( $C_4H_9NO_3$ ). Observe que há 4 moléculas na célula e que alguns átomos (representados para que vejamos as ligações de hidrogênio) estão fora dela, no caso pertencentes às células vizinhas. (Sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial P212121.  $S_1$  → ligações de hidrogênio,  $S_2$  → Grupo  $CH_3$ ,  $S_3$  → esqueleto da molécula).

Vejamos na figura acima (1.3.2) que as células que compõem a rede cristalina estão ligadas por pontes de hidrogênio ( $S_1$ ), cuja energia está entre 4 e 8 kcal/mol. Pontes de hidrogênio são ligações intermoleculares correspondentes a vibrações que são identificadas como *modos da rede* (estes envolvem células inteiras). Já nas ligações covalentes (intramoleculares, eg.  $S_2$ ) a energia está entre 40 e 110 kcal/mol. Claramente a diferença de energias envolvidas corrobora uma separação de intervalos: rede, estrutura e grupos.

Antes de grupos constituídos de vários átomos, examinemos um caso mais simples: ligações do tipo X – H. A tabela abaixo mostra os resultados para esse caso:

Tabela 1.3.1: Valores aproximados para frequências em  $\text{cm}^{-1}$ .

H – H 4160						
Li – H 1360	Be – H 1960	B – H 2500 1600 – 2100	C – H 2950 fr no IR f no R	N – H 3400 <sup>†</sup> f no IR m no R	O – H 3600 <sup>†</sup> mf no IR m no R	F – H 3950 <sup>†</sup>
Na – H 1133	Mg – H 1433	Al – H 1700 – 1900	Si – H 2180	P – H 2350	S – H 2575	Cl – H 2886
K – H 956	Ca – H 1260	Ga – H 1830	Ge – H 2120	As – H 2150	Se – H 2300	Br – H 2560
Rb – H 908	Sr – H 1172	In – H 1425	Li – H 1580	Sb – H 1890	Te – H 2070	I – H 2230

[R → Raman, IR → infravermelho, f → forte, fr → fraco, md → médio, m → muito]

<sup>†</sup> Frequência monomérica aproximada<sup>13</sup>; Fortemente atenuada por ligações de hidrogênio.

As setas indicam a direção de crescimento das frequências.

Todos os aminoácidos contêm hidrogênio (H), carbono (C), nitrogênio (N) e oxigênio (O). Metionina e cisteína, além dos elementos acima citados, contêm enxofre (S) e não serão estudadas aqui. Portanto, sobre grupos contendo H, C, N e O fixaremos nossa atenção. Conforme podemos observar na Fig. 1.3.2, nitrogênio e oxigênio formam ligações de hidrogênio<sup>14</sup>, mas qual o efeito dessas ligações sobre os valores apresentados na tabela acima? Naturalmente, quanto mais forte a ligação maior serão os efeitos. (1) Em geral, o modo de estiramento X – H diminui. Para as aminas ( $\text{NH}_x$ , importantes nesse estudo de aminoácidos) o estiramento livre cai de  $3400 \pm 80$  para  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ . Esse mesmo modo cai de  $\sim 3550$  para  $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  nos ácidos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ , também importante nesse texto). (2) Interessantemente, nos dobramentos o efeito é contrário, os modos de dobramento aumentam<sup>15</sup>. (3) As bandas são alargadas, tanto nos estiramentos quanto nos dobramentos. (4) Novamente, dobramentos e estiramentos, têm suas intensidades incrementadas pelas ligações de hidrogênio. Conforme depreende-se da tabela, o estiramento O – H só é menos energético do que H – H (gás hidrogênio) e F – H (ácido fluorídrico). Assim, qualquer banda IR (muito forte no IR) acima de  $3500 \text{ cm}^{-1}$  pode, inequivocamente, ser assinalada como estiramento do grupo  $\text{OH}^{16}$ . De maneira geral, em que esse grupo participa das ligações de hidrogênio, as quais reduzem o valor acima, teremos tal modo entre  $3450$  e  $2500 \text{ cm}^{-1}$ . Todavia, no caso dos aminoácidos, o grupo OH “hidrogenoligado” pertence especificamente ao grupo  $\text{COOH}$ , trazendo o modo para

$\sim 3000\text{cm}^{-1}$  (banda ampla e muito forte no IR). Os ácidos carboxílicos formam dímeros na estrutura cristalina (Fig. 1.3.3), e há quatro frequências características para esses: (1) o estiramento OH citado acima ( $\sim 3000\text{cm}^{-1}$ ); (2) de uma a três bandas fracas em  $\sim 2600\text{cm}^{-1}$ ; (3) estiramento da carbonila em  $\sim 1720\text{cm}^{-1}$  (muito forte); (4) a banda do dímero em  $\sim 950\text{cm}^{-1}$  (ambos os hidrogênios movem-se para cima e para baixo).

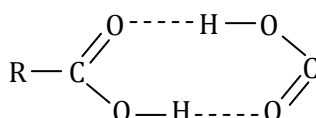


Figura 1.3.3. Dímeros formados por ácidos carboxílicos.

Há também o modo de dobramento no plano (Fig. 1.3.4(a)) e fora dele (Fig. 1.3.4(b)).

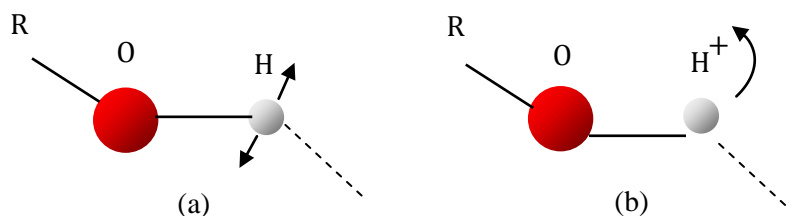


Figura 1.3.4. (a) Dobramento no plano da ligação de hidrogênio,  $1400$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$  (mf e ampla).  
(b) Já quando fora do plano (torção), tem-se  $\sim 650\text{ cm}^{-1}$ .

Interessam-nos também os estiramentos N – H das aminas alifáticas primárias ( $\text{R} - \text{NH}_2$ , R é uma cadeia alifática): o estiramento simétrico ocorre a  $3300 \pm 30\text{ cm}^{-1}$  enquanto o estiramento assimétrico a  $3375 \pm 25\text{ cm}^{-1}$  (ambos de média intensidade no Infravermelho). O modo *scissoring* (“tesoura”) do  $-\text{NH}_2$  está entre médio e forte, é amplo e ocorre em  $1620 \pm 30\text{ cm}^{-1}$ . Por último o *wagging*, forte e largo no IR,  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ . Evidentemente tais modos são enfraquecidos pela ligação de hidrogênio. Vejamos agora os casos da metila ( $-\text{CH}_3$ ), do metileno ( $> \text{CH}_2$ ) e da metina (CH). O estiramento CH de uma maneira geral se encontra entre  $3000$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Nesse intervalo existirão de três a quatro picos, dois estarão associados à metila:  $2962 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  e  $2872 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 1.3.5), enquanto os outros dois ao metileno:  $2926 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  e  $2853 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 1.3.6). A metina normalmente não dá origem a bandas observáveis, por sua absorvidade intrinsecamente baixa e baixa população na molécula.

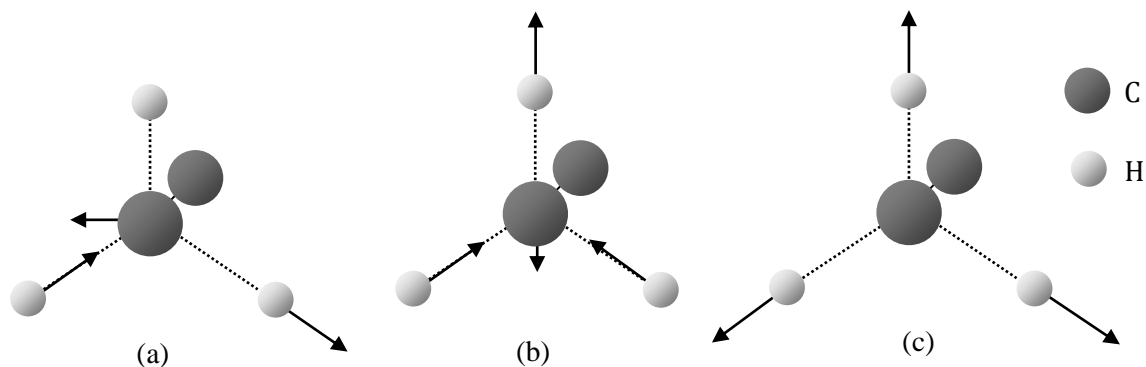


Figura 1.3.5. Esboço dos modos de estiramento da metila: (a) e (b) antissimétrico (degenerados<sup>17</sup>), (c) simétrico.

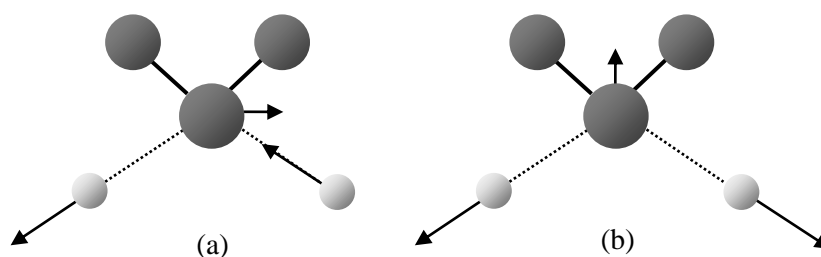


Figura 1.3.6. Esboço dos modos de estiramento da metileno: (a) antissimétrico e (b) simétrico.

Seguem os modos de dobramentos dos grupos acima (Fig. 1.3.7 e 1.3.8).

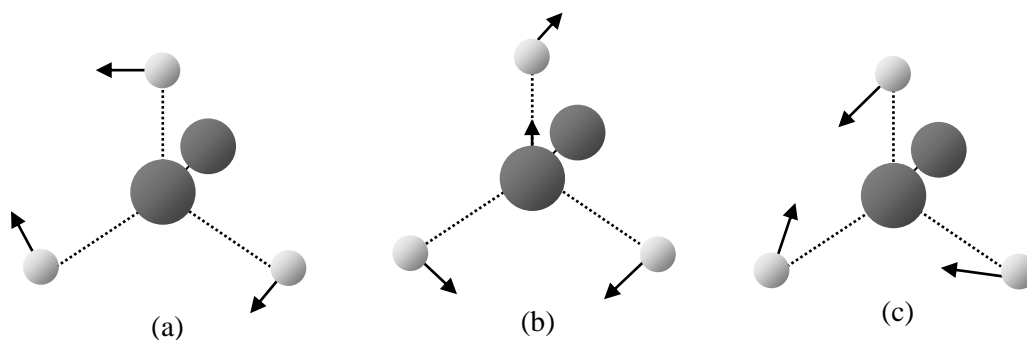


Figura 1.3.7. Esboço dos modos de dobramento da metila: (a) e (b) antissimétrico (degenerados<sup>17</sup>,  $1460 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ), (c) o simétrico (“guarda-chuva”,  $1375 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ).

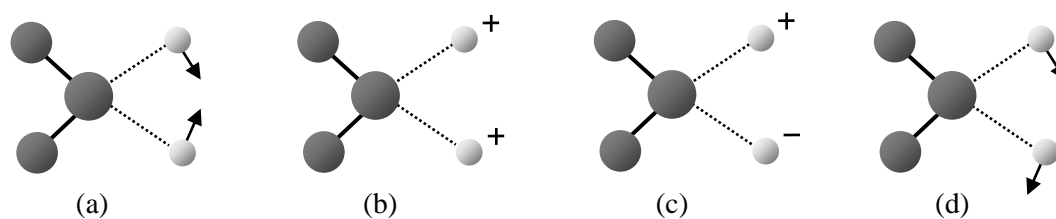


Figura 1.3.8. Esboço dos modos de dobramento do metileno: (a) “scissoring” ( $1450 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ), (b) “wagging” ( $1350 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ), (c) “twisting” ( $1300 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ) e (d) “rocking” ( $720 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ).

Os três últimos modos acima são fracos em intensidade bem como apresentam variações nos números de onda dados.

Resta examinar a carbonila ( $C=O$ ), que é um grupo simples, mas muito importante. Ela tem todas as características desejáveis para uma boa frequência de grupo tais como: bandas de absorção muito intensas; a constante de força da ligação dupla eleva a energia, tal que ela fica acima da região digital (“fingerprint”,  $\sim 1750\text{ cm}^{-1} > 1500\text{ cm}^{-1}$ ), além do que essa região é desprovida de outros modos fundamentais; intervalo de ocorrência relativamente estreito ( $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1750 \pm 150\text{ cm}^{-1}$ ), sendo que os efeitos que deslocam a banda nesse intervalo são bem entendidos (efeitos geométricos, efeitos de massa, efeitos indutivos e de ressonância, efeitos de interação). É importante notar também que a carbonila se acopla muito fracamente ao resto da molécula, dado o isolamento da banda, que implica em não ressonância [carbonilas encontram-se em regiões diferentes da molécula e não acoplam entre si<sup>18</sup>]. Efeitos geométricos podem ser observados na mudança do ângulo da ligação  $O=C\alpha$ , conforme a abertura diminui a energia cresce. Efeitos de massa podem ser observados em substituições isotópicas, como podemos ver em [A2] no qual a *deuteração* (vide Obs, 13) da L-alanina tornou possível a identificação inequívoca de modos como estiramento do  $CH_3$ , estiramento  $CH$ , dobramento  $NH_3$  entre outros. Evidentemente, outras substituições isotópicas, com elementos mais pesados do que o hidrogênio (mais leve) não deverão ter efeitos tão pronunciados, pois a alteração da massa não será mais de 1 para 2 ( $^1H \rightarrow ^2D$ ). Há também a possibilidade de dissolução de aminoácidos em água, tal que a estrutura cristalina se desfça, e, conseqüentemente, não tenhamos os modos de vibração associados à rede, os de menor energia. Tal técnica foi empregada em [D2] no estudo dos modos da seselina. Além do que, os valores dependem do pH da solução produzida com o aminoácido [A3]. [L23, L22, L1]

### 1.3.3 Efeitos de temperatura, pressão e anarmonicidade

O aumento na temperatura leva a alterações espectrais. As frequências de maneira geral se deslocam para regiões de mais baixa frequência (o chamado “*red-shift*”), amolecimento dos modos. Modos de menor energia tem maior redução nesse deslocamento. A expansão térmica resultante implica mudança nas amplitudes de vibração, alargamento nas bandas (menor tempo de vida média dos fônons conseqüentemente) e alterações na intensidade. Quando o termo  $k_B T/\hbar$  é muito maior que a frequência do fônon, tanto a largura quanto a frequência dependerão linearmente da temperatura.

Altas pressões hidrostáticas são capazes de reduzir as distâncias interatômicas do cristal em mais de 20%. Evidentemente, tais alterações não se dão de maneira uniforme nas três direções (a elasticidade dos cristais é, em geral, anisotrópica<sup>19</sup>). As altas pressões provocam mudanças nas frequências (devido a alteração das constantes de força), nas larguras das bandas bem como nas intensidades. Também são capazes de provocar as chamadas “*transições de fase*”<sup>20</sup>. Conforme aprendemos no tópico inicial, as regras de seleção refletem a exata simetria e fase do cristal, assim, havendo mudanças nas linhas espectrais (como surgimento de novas devido o levantamento de degenerescências, ou desaparecimento por aumento de simetria) teremos a prova de mudanças nas regras de seleção, *i.e.*, uma mudança de fase. [T1]

1 A vibração interage com a radiação incidente (fótons, nêutrons, elétrons) como se fosse uma troca de *momenta*. Podemos imaginar o fônon dotado de vetor de onda  $\mathbf{K}$  (momento  $\mathbf{K}\hbar$ ) e o fóton incidente de vetor de onda  $\mathbf{k}$  (momento  $\mathbf{k}\hbar$ ). Considere também o fóton espalhado segundo o vetor de onda  $\mathbf{k}'$ . No caso da difração de raios X a condição de máximo de interferência é simplesmente  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ , onde  $\mathbf{G}$  é um vetor da rede recíproca (tal condição está relacionada à diferença de caminho percorrido pela radiação, e será observada segundo a direção  $\mathbf{k}'$ ). Todavia se o espalhamento for inelástico (Raman) no qual o fônon ( $\mathbf{K}$ ) é absorvido pela radiação (ou por ela cedido ao material) o máximo e a conservação do momento serão  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} \pm \mathbf{K}$ . Os processos acima são de zero e um fônon, mas a extensão para dois ou mais é imediata. Modos vibracionais de combinação, por exemplo, são processos de múltiplos fônons [L6, L5].

2 Em espectroscopia o número de onda ( $k$ ) dá o número de ondas que cabem na unidade de comprimento. Dizer que a luz tem número de onda  $4000 \text{ cm}^{-1}$  significa que cabem 4000 comprimentos de onda completos em 1cm. É fácil perceber, portanto, que  $\lambda = 1/k$ , o que nos fornecerá os “centímetros” por comprimento de onda ( $k = 4000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \lambda = 2,5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ). O intervalo do infravermelho ( $200$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ) significa que os comprimentos de onda vão de  $2500$  a  $50000 \text{ nm}$ . Interessante comparar tal faixa à região do visível ( $400$  a  $700 \text{ nm}$ ) ou mesmo às dimensões moleculares ( $\sim 10\text{\AA} = 1 \text{ nm}$ ). Para obter a frequência da vibração basta fazer  $\nu = c/\lambda$ , onde  $c$  é a velocidade da luz:  $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ . Teremos  $\nu$  entre  $6$  e  $120 \text{ THz}$  ( $1\text{T} = 10^{12}$ ). Outros valores de frequência menores, ou praticamente nulos, podem ser observados em sistemas moleculares: inversão da molécula de amônia ( $24 \text{ GHz}$ ), mudança de quiralidade  $1$  em  $10^4$  a  $10^6$  anos ( $10^{-12}$  a  $10^{-14} \text{ Hz}$ ; “nunca ocorre” para todos os propósitos práticos). Para obter as energias utilizamos a relação de Einstein-Planck ( $E = h\nu$ ):  $E$  está entre  $20$  e  $500 \text{ meV}$ . [L19, L23]

2.1 Tal divisão é adotada no texto dessa tese. Em [L23] encontramos  $200$  em vez de  $400$ , enquanto que em [L22] temos:  $13000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  e  $400 - 100 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente para “NIR”, “MIR” e “FIR”. Há outras. Todavia, o importante é perceber as regiões. [Em tradução livre seriam as regiões do infravermelho próximo (NIR), médio (MIR) e distante (FIR).]

3 Sendo a matéria eletricamente neutra, como o campo elétrico pode atuar nela? Ocorre que o comprimento de onda da radiação incidente é bem maior que as dimensões moleculares e sobre a molécula atuará portanto um campo elétrico com baixíssimo gradiente. Assim, se a molécula for polar, por exemplo, tal campo tenderá a fornecer energia (instante em que observamos a absorção) à vibração da molécula. Assim, tem-se a região mais positiva do dipolo molecular sofrendo força num sentido, enquanto a região mais negativa recebe uma força em sentido contrário. [Lembremos sempre que uma distribuição  $\rho$  de cargas positivas e negativas, localizadas por  $\vec{x}$ , define um momento de dipolo  $\vec{\mu}$  através de  $\vec{\mu} = \int \rho \vec{x} dv$  (a integral se estendendo por onde houver carga.)] [L14]

4 Observe que a regra de seleção se refere à derivada, não ao momento de dipolo em si. O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) não possui momento de dipolo algum (é uma molécula apolar), no entanto a vibração de estiramento antissimétrico [ $\leftarrow \text{O} \leftarrow \text{C} \quad \text{O} \rightarrow$ ] exibe atividade infravermelha. Assim é, pois ocorre que em torno da posição de equilíbrio temos derivada não nula do momento de dipolo, ora apontando num sentido e, na passagem pela posição de equilíbrio, invertendo e apontando noutro. Do exposto inferimos que o estiramento simétrico [ $\leftarrow \text{O} \quad \text{C} \quad \text{O} \rightarrow$ ] é infravermelho *inativo*. Naturalmente uma molécula diatômica como o HCl será IR ativa, ao passo que o gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) será IR inativo. [a regra de seleção básica é evidente, pois, para que haja absorção o dipolo deve ser capaz de oscilar sob a ação do campo elétrico incidente, de forma ressonante.]

5 Note-se que o efeito não é tecnicamente fácil de se observar, pois (supondo uma amostra transparente) de cada  $10^{10}$  fótons incidentes somente  $10^4$  serão *Rayleigh* espalhados e um único fóton será espalhado com energia diferente da radiação incidente (*Raman* espalhado). Praticamente a totalidade atravessará incólume o material transparente. Serão necessários filtros que rejeitem a luz *elasticamente* espalhada (Rayleigh) e captem a luz *inelasticamente* espalhada (Raman). [São preferíveis materiais transparentes a materiais opacos em medidas de espectroscopia Raman. Descrevemos os fenômenos aqui de uma maneira semi-clássica: as vibrações são quânticas, enquanto a radiação clássica. Existem análises que levam também em conta o caráter quântico da luz, é a eletrodinâmica quântica.]

6 É dito que Einstein comparou a absorção infravermelha e efeito Raman da seguinte maneira: Absorção infravermelha é semelhante a colocar uma moeda de \$0,10 numa máquina e receber um refrigerante. Já no efeito Raman ao colocarmos uma moeda de \$1,00 na máquina recebemos \$0,90. Está claro em ambos os casos qual o preço do refrigerante.

7 Conforme o estudo feito na fundamentação teórica sobre coordenadas normais, se a derivada do tensor de polarizabilidade com respeito à coordenada normal (que define um modo normal de vibração) for não nula, então tal modo será Raman ativo.

8 O Debye (D) é a unidade de momento de dipolo definida como  $1\text{D} \equiv 10^{-18} \text{esu} \times \text{cm}$  ( $\text{esu} \rightarrow \text{electrostatic units}$ ), que no SI dá  $1\text{D} \cong 3.34 \times 10^{-30} \text{C} \times \text{m}$ . [Nos sistemas CGS e Gaussiano, a unidade de carga é

derivada através de  $F = \frac{q_1 q_2}{r^2}$  (se tem-se 1 cm de distância, força de 1 Dyna então definimos que a carga é 1 esu; resulta que 1 esu =  $g^{1/2} \text{cm}^{3/2} \text{s}^{-1}$ ). No SI a unidade de carga é o Coulomb (C) derivada do ampère (A, essa é fundamental), o que nos impele a escrever  $F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ , sendo  $\epsilon_0$  dimensional (diferente do GCS), resultando em unidades incompatíveis. Todavia equacionando as forças podemos achar 1 esu =  $3.34 \times 10^{-10} \text{C}$  [L3]

9 Há somente quatro tipos de forças, as quais são conhecidas como fundamentais: nuclear forte, eletromagnética, nuclear fraca e gravitacional. (“quaisquer outras” como contato, tensão, compressão etc. serão consequências das fundamentais).

10 Um problema com uns 300 anos e somente 3 famílias de soluções eram conhecidas até 2013 quando, de uma só vez, foram descoberta 13 novas famílias de soluções.

11 Caso conhecido na astronomia é o de Netuno, que foi previsto matematicamente (e posteriormente observado) devido a perturbações ocorrendo sobre a órbita de Urano.

12 A região de menor energia também contém informações que podem ajudar na identificação da presença de determinado grupo.

13 Aproximadas, pois não há, por exemplo, o gás C – H. Não se trata de aproximação, porém, o gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) cuja frequência é  $4160 \text{ cm}^{-1}$ . Entretanto o monômero O – H (íon) pode ser estudado na forma gasosa ou líquida extremamente diluído em solvente inerte. É bastante útil sempre imaginar uma molécula diatômica como sendo um oscilador harmônico, cuja frequência de oscilação é  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  (Hz)

onde  $\mu$  ( $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ) é a massa reduzida e  $k$  é a constante de força. O valor em  $\text{cm}^{-1}$  é  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  onde  $c$  é a velocidade da luz. Assim, poderíamos pensar que a razão das frequências  $\text{H}_2$  e O – H deveria ser de aproximadamente 1.4 ( $\sqrt{2}$ ), já que  $\frac{m_{\text{O}} m_{\text{H}}}{m_{\text{O}} + m_{\text{H}}} \cong 2 \frac{m_{\text{H}} m_{\text{H}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{H}}}$ , mas há que se considerar também a constante de força envolvida. Além do mais, mesmo no caso de uma substituição isotópica (no caso uma deuteração), comparando  $\text{H}_2$  e  $\text{D}_2$  (deutério) o fator não será exatamente 1.4, mas  $\sim 1.34$ , valor típico da queda nos estiramentos C – H quando da substituição isotópica.

14 Ligações de hidrogênio são ligações mais fracas no sistema  $\text{X} - \text{H} \cdots \text{Y}$ , onde X e Y são fortemente eletronegativos. Na prática, além do nitrogênio e do oxigênio, temos flúor (F) e cloro (Cl) formando tais ligações.

15 Não é difícil imaginar o porquê desse efeito, o campo cristalino, periódico, varia conforme a direção, podendo alterar as propriedades do material.

16 O estiramento referente ao tracejado em  $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O} <$  é, claramente, muito menos energético e vale aproximadamente  $\sim 175 \text{ cm}^{-1}$ .

17 Degenerescência acidental, pois a degenerescência necessária é uma exigência da simetria, a qual não ocorre nesse caso. As energias são tão próximas que em instrumentos de menor resolução não são distinguíveis.

18 Um exemplo emblemático de acoplamento é o que ocorre no  $\text{CO}_2$ . Os osciladores desacoplados  $\text{C} = \text{O}$  isoladamente vibrariam a  $\sim 1850 \text{ cm}^{-1}$ , entretando quando unidos na molécula de  $\text{CO}_2$  sofrem o “split” de energias: uma maior [ $\leftarrow \text{O} \leftarrow \text{C} \rightarrow$ , estiramento assimétrico a  $2349 \text{ cm}^{-1}$  IR ativo] e outra menor [ $\leftarrow \text{O} \text{ C} \rightarrow$ , estiramento simétrico a  $1340 \text{ cm}^{-1}$  Raman ativo].

19 A rigor, devemos falar no tensor “strain” ( $\epsilon_{ij}$ , deformação) em resposta ao tensor *stress* ( $\sigma_{ij}$ , tensão), ambos de *rank* 2. Eles estão relacionados através da equação  $\sigma_{ij} = c_{ijkl} \epsilon_{kl}$ , que é a lei de Hooke generalizada, ( $c_{ijkl}$  é o tensor “constante elástica”). Entretanto, o número de constantes necessárias à especificação do tensor de elasticidade não é necessariamente  $3^4 = 81$ , pelo contrário, a própria simetria da propriedade associada ao tensor, bem como simetria do cristal, pode reduzir o número de constantes independentes a somente 3, que é o caso dos cristais cúbicos (propriedade não isotrópica apesar da alta simetria desse sistema cristalino). [L7]

20 Mudanças na temperatura também são capazes de provocar mudanças de fase, mas os efeitos da pressão ( $\sim 10 \text{ GPa}$ , giga Pascal) são bem mais pronunciados e o material pode passar por várias fases ao longo dos estágios de aumento da pressão.

## 1.4 COORDENADAS NORMAIS

Sabemos que num sistema de  $N$  partículas há  $3N$  graus de liberdade. Nesse caso podemos imaginar um conjunto de coordenadas generalizadas<sup>1</sup> em que três correspondem à liberdade translacional (momento linear do centro de massa) e outras três correspondem à liberdade rotacional (momento angular em torno do centro de massa). Assim, os  $3N - 6$  graus de liberdade restantes são associados às vibrações das partículas. Para um sistema de coordenadas cuja origem seja o centro de massa, a localização do centro de massa com respeito a esse ponto (ele próprio) é zero<sup>2</sup>, ou seja:

$$\sum_{i=1}^N m_i \vec{r}_i = 0 \quad (1)$$

que é

$$\sum_{i=1}^N m_i x_i = 0, \sum_{i=1}^N m_i y_i = 0 \text{ e } \sum_{i=1}^N m_i z_i = 0 \quad (2)$$

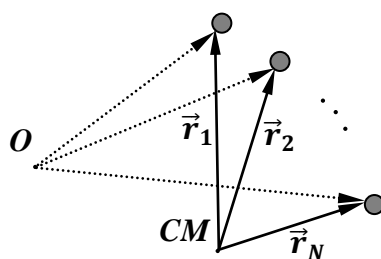


Figura 1.4.1. Sistema de  $N$  partículas. Observe que o sistema tem origem no centro de massa.

Na teoria das pequenas vibrações consideramos uma configuração de equilíbrio<sup>3</sup>. Sejam  $a_i$ ,  $b_i$  e  $c_i$  as coordenadas da posição de equilíbrio ( $\vec{r}_i \rightarrow \vec{\varepsilon}_i = (a_i, b_i, c_i)$ ) da  $i$ -ésima partícula então, a partir da equação acima, temos:

$$\sum_{i=1}^N m_i \vec{\varepsilon}_i = 0 \quad (3)$$

Subtraindo as duas equações anteriores chegamos a:

$$\sum_{i=1}^N m_i (\vec{r}_i - \vec{\varepsilon}_i) = \sum_{i=1}^N m_i \Delta \vec{r}_i = 0 \quad (4)$$

Essa equação significa que os deslocamentos a partir da posição de equilíbrio não alteram a posição do centro de massa, assim *o sistema de coordenadas translada como a molécula*. A outra condição para o sistema de coordenadas vinculado à molécula é que ele gire como a molécula, e o natural seria pensar que nesse sistema a molécula não tenha momento angular com respeito a ele. Sabemos que o momento angular com respeito ao centro de massa na direção  $x$  é  $m_x = \sum_{i=1}^N m_i (y_i \dot{z}_i - z_i \dot{y}_i)$ <sup>4</sup> (similarmente em  $y$  e  $z$ ). A condição utilizada na prática é aproximar as coordenadas por seus valores na posição de equilíbrio, ou seja  $\vec{r}_i \rightarrow \vec{\varepsilon}_i$ , isto é  $m_x \cong \sum_{i=1}^N m_i (b_i \dot{z}_i - c_i \dot{y}_i)$  (similarmente em  $y$  e  $z$ ). O

sistema de coordenadas utilizado que “gira” junto à molécula (ou quase, já que fizemos uma aproximação) é tal que <sup>5</sup>:

$$\sum_{i=1}^N m_i (b_i \Delta z_i - c_i \Delta z_i) = 0 \quad (5)$$

A energia cinética pode ser escrita como:

$$2T = \sum_{i=1}^N m_i (\Delta \dot{x}_i^2 + \Delta \dot{y}_i^2 + \Delta \dot{z}_i^2) \quad (6)$$

É simples eliminar a massa da expressão acima definindo a seguinte transformação de coordenadas  $q_1 = \Delta x_1 \sqrt{m_1}$ ,  $q_2 = \Delta y_1 \sqrt{m_1}$ ,  $q_3 = \Delta z_1 \sqrt{m_1}$ ,  $q_4 = \Delta x_2 \sqrt{m_2}$ , etc. A expressão da energia cinética torna-se:

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (7)$$

Para escrever as equações do movimento precisamos da energia potencial. No caso de um potencial dependente somente da posição (ou similarmente do afastamento da posição de equilíbrio), podemos expandi-lo em série de Taylor como função das coordenadas massa-ponderadas, em torno da posição de equilíbrio:

$$2V = 2V_0 + 2 \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \sum_{i,j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + O^3 \quad (8)$$

Na posição de equilíbrio temos  $q_i = 0$  ( $i = 1, 2, \dots, 3N$ ) e energia mínima, tal que  $\left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0$  <sup>6</sup>. Ao nível energético  $V_0$  será arbitrado o valor 0 <sup>7</sup>. Considerando-se vibrações de pequenas amplitudes, desprezam-se os termos de ordem cúbica ou superior. Chegamos a:

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j \quad (9)$$

ou

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad \text{se} \quad f_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (10)$$

Escrevendo as equações do movimento para o Lagrangeano ( $L = T - V$ ) correspondente, tem-se<sup>8</sup>:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial V}{\partial q_k} = 0 \quad (11)$$

Substituindo (7) e (9) em (11), dá<sup>9</sup>:

$$\ddot{q}_j + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} q_i = 0, \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (12)$$

Uma solução possível é:

$$q_i = A_i \cos(\sqrt{\lambda} t + \epsilon) \quad (13)$$

a qual inserida na Eq. (12) resulta o seguinte conjunto de equações<sup>10</sup>

$$\sum_{i=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij}\lambda) A_i = 0, j = 1, 2, \dots, 3N \quad (14)$$

Tal conjunto de equações algébricas lineares homogêneas simultâneas admite soluções não triviais somente se<sup>11</sup>

$$\begin{bmatrix} f_{11} - \lambda & \dots & f_{1,3N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{3N,1} & \dots & f_{3N,3N} - \lambda \end{bmatrix} = 0 \quad (15)$$

Claramente a equação “determinantal” acima é de grau  $3N^{(12)}$  na variável  $\lambda$ , todavia é possível provar que 6 das  $3N$  raízes são 0, o que permite reduzir de  $3N$  para  $3N - 6$  o grau da equação polinomial resultante<sup>(13)</sup>. Obtidas as  $3N$  raízes ( $\lambda$ 's), consideremos uma raiz  $\lambda$  particular, a  $k$ -ésima,  $\lambda_k$  portanto. Inserindo  $\lambda_k$  em (14) obteremos os valores das amplitudes desconhecidas  $A_i$ , que será denotado por  $A_{ik}$  ( $A_i \rightarrow A_{ik}$ , para distinguir um conjunto de amplitudes de outro com  $\lambda$  diferente). Todavia o conjunto solução  $\{A_{ik}\}$  é indeterminado<sup>14</sup>. Para fixar a solução, pode-se impor a normalização, no sentido que<sup>15</sup>

$$A_{ik} \rightarrow l_{ik} = \frac{A_{ik}}{\sqrt{\sum_{j=1}^{3N} (A_{jk})^2}} \quad (16)$$

No caso de um problema físico real, as amplitudes são determinadas pelas condições iniciais, não devendo-se fazer a normalização. Uma constante arbitrária  $K_k$  multiplicará a solução normalizada ( $l_{ik}$ ) tal que a solução mais geral e indeterminada ( $A_{ik}$ ) é recuperada:

$$A_{ik} = K_k l_{ik} \quad (17)$$

Correspondendo a raiz específica ( $\lambda_k \leftarrow \lambda$ ), a solução particular ( $q_{ik} \leftarrow q_i$ ) será dada por:

$$q_{ik} = K_k l_{ik} \cos(\sqrt{\lambda_k} t + \epsilon_k) \quad (18)$$

Note que a cada raiz ( $\lambda_k$ ) corresponderá um movimento em que cada coordenada atômica ( $q_{ik}$ ) oscilará com mesma frequência ( $\sqrt{\lambda_k}/2\pi$ ), e mesma fase ( $\epsilon_k$ ). Nesse movimento as coordenadas atingem os valores extremos simultaneamente. Tal movimento é chamado um modo normal de vibração e sua frequência é chamada frequência normal (ou fundamental) da molécula<sup>16</sup>.

A homogeneidade da Eq. (8) nos permite superpor as soluções (os modos normais) para obter

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} q_{ik} \quad (19)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} K_k l_{ik} \cos(\sqrt{\lambda_k} t + \epsilon_k) \quad (20)$$

Essa solução é a geral do problema, pois havendo  $6N$  constantes a determinar ( $K_k$  e  $\epsilon_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, 3N$ ), poderão estas ser obtidas de forma a satisfazer as  $6N$  condições iniciais quaisquer dadas:  $3N$  para as coordenadas e outras  $3N$  para as velocidades.

Através de uma transformação linear das coordenadas podemos simplificar a forma do potencial, eliminando termos cruzados (que envolvem o produto  $q_i q_j$ ,  $i \neq j$ ), em vez de (7) e (9) teremos:

$$2T = \sum_{k=1}^{3N} \dot{Q}_k^2 \quad (21)$$

$$\text{e} \quad 2V = \sum_{k=1}^{3N} \lambda'_k Q_k^2 \quad (22)$$

sendo

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} l''_{ki} q_i \quad (23)$$

a transformação linear empregada, e que terá a seguinte forma inversa:

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} l'_{ik} Q_k \quad (24)$$

[dispondo de  $q_i$  encontramos  $Q_k$  e vice-versa]. Substituindo (24) em (23) produz

$$\sum_{i=1}^{3N} l''_{ki} l'_{il} = \delta_{kl} \quad (25)$$

e similarmente a substituição de (23) em (24) resulta<sup>17</sup>

$$\sum_{k=1}^{3N} l'_{ik} l''_{kj} = \delta_{ij} \quad (26)$$

As equações do movimento para o novo conjunto de coordenadas  $Q_k$  (observando (21) e (22)):

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} \right) - \frac{\partial V}{\partial Q_k} = \ddot{Q}_k + \lambda'_k Q_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (27)$$

cuja solução é

$$Q_k = K'_k \cos(\sqrt{\lambda'_k} t + \epsilon'_k) \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (28)$$

onde  $K'_k$  e  $\epsilon'_k$  são constantes arbitrárias (a determinar).

Inserindo agora (28) em (24):

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} l'_{ik} K'_k \cos(\sqrt{\lambda'_k} t + \epsilon'_k) \quad (29)$$

Comparando (29) com (20) as identificações

$$l'_{ik} = l_{ik} \text{ e } \lambda'_k = \lambda_k \quad (30)$$

serão imediatas e  $Q_k$  será também uma solução.

Além disso, de (24), (30), (7), (26) e (21) tem-se<sup>18</sup>:

$$\sum_{k=1}^{3N} l_{ik} l_{il} = \delta_{kl} \text{ e } l_{ik} = l_{ki}^{-1} \quad (31)$$

Da mesma forma, mas partindo de (23) até (7) obtemos:

$$\sum_{k=1}^{3N} l''_{ki} l''_{kj} = \delta_{ij} \quad (32)$$

A qual comparada a (26) resulta:

$$l''_{ki} = l_{ik} = l_{ki}^{-1} \quad (33)$$

Finalmente podemos escrever

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} l_{ik} q_i \quad \text{e} \quad q_i = \sum_{k=1}^{3N} l_{ik} Q_k \quad (34)$$

A forma simplificada acima nos permite dispor a seguinte tabela, em que é fácil expandir os somatórios:

	$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	...	$Q_{3N}$
$q_1$	$l_{11}$	$l_{12}$	$l_{13}$	...	$l_{1,3N}$
$q_2$	$l_{21}$	$l_{22}$	$l_{23}$	...	$l_{2,3N}$
$q_3$	$l_{31}$	$l_{32}$	$l_{33}$	...	$l_{3,3N}$
...	...	...	...	...	...
$q_{3N}$	$l_{3N,1}$	$l_{3N,2}$	$l_{3N,3}$	...	$l_{3N,3N}$

Podemos afirmar que a cada coordenada normal  $Q_k$  corresponde um modo normal de vibração.  $Q_k$  é, portanto, chamada *coordenada normal*. [L4]

<sup>1</sup> Coordenadas generalizadas é o conjunto suficiente para descrever a configuração de um sistema, tais coordenadas são independentes. Veja, por exemplo, [L28].

<sup>2</sup> O centro de massa ( $\vec{R}$ ) com respeito a uma origem qualquer ( $O$ ) é  $\vec{R} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \vec{r}_i$ . Seja  $O'$  o centro de massa ( $CM$ ). A posição da  $i$ -ésima partícula com respeito a esse ponto é  $\vec{r}'_i = \vec{r}_i - \vec{R}$ , tal que por definição, a posição do centro de massa com respeito a essa nova origem ( $CM = O'$ ) será  $\vec{R}' = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \vec{r}'_i = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i (\vec{r}_i - \vec{R}) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \vec{r}_i - \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \vec{R} = \vec{R} - \frac{1}{M} M \vec{R} = 0$ .

<sup>3</sup> Tal configuração naturalmente é de mínima energia. Um pouco sobre teoria de pequenas vibrações e condições de estabilidade podem ser encontradas em [L29].

<sup>4</sup> Lembre que  $L_x = (\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \times \vec{P}_i)_x = \sum_{i=1}^N m_i (\vec{r}_i \times \dot{\vec{r}}_i)_x = \sum_{i=1}^N m_i (y_i \dot{z}_i - z_i \dot{y}_i)$

<sup>5</sup> Observe que ao derivar  $\sum_{i=1}^N m_i (b_i \Delta z_i - c_i \Delta z_i) = 0$  obtemos  $\sum_{i=1}^N m_i (b_i \dot{z}_i - c_i \dot{y}_i) = 0 \cong m_x$ , já que  $\Delta \dot{x}_i = \dot{x}_i$ .

<sup>6</sup> O índice "0" indica que a derivada é avaliada na posição de equilíbrio.

<sup>7</sup> Constantes adicionadas a potenciais não tem influência sobre a dinâmica das vibrações, pois essas são o resultado das forças de interação, que por sua vez correspondem à derivada dos potenciais. Ao derivarmos os potenciais tais constantes adicionais (derivadas) resultarão zero, não produzindo qualquer efeito (força) sobre o sistema. Veja [L30, vol1]

<sup>8</sup> Note que  $\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0 \rightarrow \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial}{\partial \dot{q}_k} (T - V) \right] - \frac{\partial}{\partial q_k} (T - V) = 0 \rightarrow \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T[q_k]}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial V[q_k]}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial T[q_k]}{\partial q_k} + \frac{\partial V[q_k]}{\partial q_k} = 0$   $\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_k} = 0$ , pois  $\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial V[q_k]}{\partial \dot{q}_k} \right) = \frac{\partial T[q_k]}{\partial q_k} = 0$ . ( $V[q_k]$  indica que o potencial depende somente das coordenadas e, similarmente, a energia cinética  $T[\dot{q}_k]$  depende somente das velocidades).

<sup>9</sup> A derivação é bastante simples:  $\frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial}{\partial \dot{q}_k} \left( \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \right) \right] - \frac{\partial}{\partial q_k} \left[ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j \right] = 0 \rightarrow$

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} 2 \dot{q}_i \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \dot{q}_k} \right] - \left[ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) \frac{\partial q_i}{\partial q_k} q_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i \frac{\partial q_j}{\partial q_k} \right] = 0 \rightarrow$$

$\sum_{i=1}^{3N} \frac{d \dot{q}_i}{dt} \delta_{ik} - \left[ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} \delta_{ik} q_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i \delta_{jk} \right] = 0 \rightarrow$  mas os índices mudos  $i$  e  $j$  podem trocar posição, tem-se:  $\sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i \delta_{ik} - \left[ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} \delta_{ik} q_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ji} q_j \delta_{ik} \right] = 0$ , e já que  $f_{ij} = f_{ji}$ , resulta  $\dot{q}_k - \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} \delta_{ik} q_j = 0 \rightarrow \dot{q}_k - \sum_{j=1}^{3N} f_{jk} q_j = 0$  ou  $\dot{\vec{q}}_j - \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} \vec{q}_i = 0$ .

<sup>10</sup>  $\dot{\vec{q}}_j + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} \vec{q}_i = 0 \rightarrow -\lambda A_j \cos(\sqrt{\lambda} t + \epsilon) + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} A_i \cos(\sqrt{\lambda} t + \epsilon) = 0 \rightarrow$

$\sum_{i=1}^{3N} (-\lambda \delta_{ij} A_i) + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} A_i = 0$  (pois  $f(j) = \sum_i \delta_{ij} f(i)$  e podemos dividir a equação por  $\cos(\sqrt{\lambda} t + \epsilon)$ ). Finalmente  $\rightarrow \sum_{i=1}^{3N} (-\lambda \delta_{ij} A_i + f_{ij} A_i) = 0 \rightarrow \sum_{i=1}^{3N} (f_{ij} - \lambda \delta_{ij}) A_i = 0$ .

<sup>11</sup> Note que o conjunto de equações definido pela Eq. 14 pode ser posto na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} f_{11} - \lambda & \dots & f_{3N,1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{1,3N} & \dots & f_{3N,3N} - \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_{3N} \end{bmatrix} = 0. \text{ A Eq. 15 corresponde ao determinante da matriz dos coeficientes das}$$

incógnitas  $A_i$ . O qual deve ser zero para que haja outras soluções além da trivial. Veja [L37].

<sup>12</sup> A forma geral do determinante é, que resulta uma expressão polinomial de grau  $3N$  na variável  $\lambda$ . Veja [L37].

<sup>13</sup> Se a raiz "0" tem multiplicidade 6 então a equação polinomial  $P[\lambda^{3N}] = 0$  pode ser reescrita como  $\lambda^6 P'[\lambda^{3N-6}] = 0 \rightarrow P'[\lambda^{3N-6}] = 0$  que é a redução do grau (e, conseqüentemente, da dificuldade) da equação.

<sup>14</sup> Se todos os elementos forem multiplicados por uma constante qualquer, o novo conjunto  $C\{A_{ik}\}$  também será uma solução.

<sup>15</sup> A normalização é simples de verificar:  $\sum_{i=1}^{3N} l_{ik}^2 = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{A_{ik}}{\sqrt{\sum_{j=1}^{3N} (A_{jk})^2}} \right)^2 = \frac{1}{\left( \sqrt{\sum_{j=1}^{3N} (A_{jk})^2} \right)^2} \sum_{i=1}^{3N} A_{ik}^2 =$

$$\frac{\sum_{i=1}^{3N} A_{ik}^2}{\sum_{j=1}^{3N} (A_{jk})^2} = 1$$

<sup>16</sup> Se  $\nu$  e  $\nu'$  são frequências normais, então frequências do tipo  $2\nu$  ou  $\nu + \nu'$  correspondentes aos chamados *sobretons* ( $2\nu$ ,  $3\nu'$  etc.) e às *combinações* ( $\nu + \nu'$ ,  $2\nu + \nu'$  etc.) não surgem da análise, o que é conseqüência da aproximação harmônica utilizada. [fato semelhante a um simples oscilador massa-mola na aproximação harmônica, que vibra à frequência  $\omega = \sqrt{K/m}$ ]. Experimentalmente, efeitos de anarmonicidade podem levar ao aparecimento de sobretons e combinações.

<sup>17</sup> Substituindo  $Q_k = \sum_{j=1}^{3N} l'_{kj} q_j$  em  $q_i = \sum_{k=1}^{3N} l'_{ik} Q_k$  dá  $q_i = \sum_{k=1}^{3N} l'_{ik} \sum_{j=1}^{3N} l'_{kj} q_j \rightarrow \sum_{j=1}^{3N} \delta_{ij} q_j - \sum_{j=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} l'_{ik} l'_{kj} q_j = 0 \rightarrow \sum_{j=1}^{3N} q_j (\delta_{ij} - \sum_{k=1}^{3N} l'_{ik} l'_{kj}) = 0 \rightarrow \sum_{k=1}^{3N} l'_{ik} l'_{kj} = \delta_{ij}$ . Substitui-se  $q_i$  em  $Q_k$  para

obter (25). [Naturalmente a transformação inversa  $l''_{kj}$  corresponde à matriz inversa  $l'_{kj}{}^{-1}$  da transformação direta  $l'_{ik}$ ].

$$\begin{aligned} &^{18} \text{ (30) em (24) } \rightarrow q_i = \sum_{k=1}^{3N} l_{ik} Q_k \text{ e } 2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \text{ (7) } \rightarrow 2T = \sum_{i=1}^{3N} (\sum_{k=1}^{3N} l_{ik} \dot{Q}_k) (\sum_{l=1}^{3N} l_{il} \dot{Q}_l) \rightarrow 2T = \\ &\sum_{i=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} \sum_{l=1}^{3N} l_{ik} l_{il} \dot{Q}_k \dot{Q}_l = \sum_{k=1}^{3N} \dot{Q}_k^2 \text{ [por (21)] } \rightarrow \sum_{k=1}^{3N} \sum_{l=1}^{3N} (\sum_{i=1}^{3N} l_{ik} l_{il}) \dot{Q}_k \dot{Q}_l = \sum_{k=1}^{3N} \sum_{l=1}^{3N} (\delta_{kl}) \dot{Q}_k \dot{Q}_l \rightarrow \\ &\sum_{i=1}^{3N} l_{ik} l_{il} = \delta_{kl} \rightarrow \sum_{i=1}^{3N} l_{ik} l_{il} = \sum_{i=1}^{3N} l_{ki}^{-1} l_{il} \rightarrow l_{ik} = l_{ki}^{-1} \end{aligned}$$

## 1.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

### *Fenomenologia*

Quando a radiação eletromagnética incide sobre a matéria inúmeros fenômenos podem ocorrer. Macroscopicamente verificamos reflexão, absorção e refração. Microscopicamente podemos citar: efeito fotoelétrico, espalhamento Compton, espalhamento Thomson, produção de pares<sup>1</sup>, fluorescência, efeito Raman entre outros. Ao ser espalhada pela matéria em todas as direções, a maior parte da luz é do mesmo comprimento de onda da luz incidente. É o espalhamento Rayleigh. Uma pequena parte da luz espalhada (não mais do que 0,001% da intensidade da luz incidente) tem comprimento de onda diferente da incidente. É o espalhamento Raman. Os deslocamentos (“*shifts*”) de frequência com respeito à frequência da radiação incidente ( $\nu$ ) podem ser positivos ou negativos ( $\pm\Delta\nu$ ), isto é, a luz espalhada ( $\nu'$ ) pode ter maior ( $\nu' = \nu + \Delta\nu$ ) ou menor ( $\nu' = \nu - \Delta\nu$ ) frequência (energia) que a luz incidente ( $\nu$ ). Quando a luz espalhada é de menor frequência que a incidente (perda de energia pela radiação para a amostra) o espalhamento Raman é chamado Stokes, e quando é de maior frequência o espalhamento é chamado Anti-Stokes.

Sabemos que tanto a radiação eletromagnética<sup>2</sup> quanto os níveis energéticos moleculares são quantizados. Assim sendo, uma luz incidente de energia qualquer não deverá excitar a molécula a um nível energético mais alto (salvo o caso em que a energia da radiação incidente coincide exatamente com a diferença de energia entre os níveis da molécula). Portanto, não podemos dizer que há absorção e posterior emissão no fenômeno Raman, há, sim, um processo de espalhamento da luz<sup>3</sup>. Todavia, para simplificar a descrição e respeitando a conservação da energia consideramos que a molécula absorve a radiação incidente e é “excitada” a um *estado virtual* (virtual, porque em geral tal nível energético não é possível para a molécula) e posteriormente emite o fóton correspondente, que pode ser do mesmo comprimento de onda (Rayleigh), de maior comprimento de onda (Raman Stokes), ou de menor comprimento de onda (Raman Anti-Stokes) relativo ao fóton incidente. A Figura abaixo (1.5.1) apresenta esquematicamente o efeito Raman:

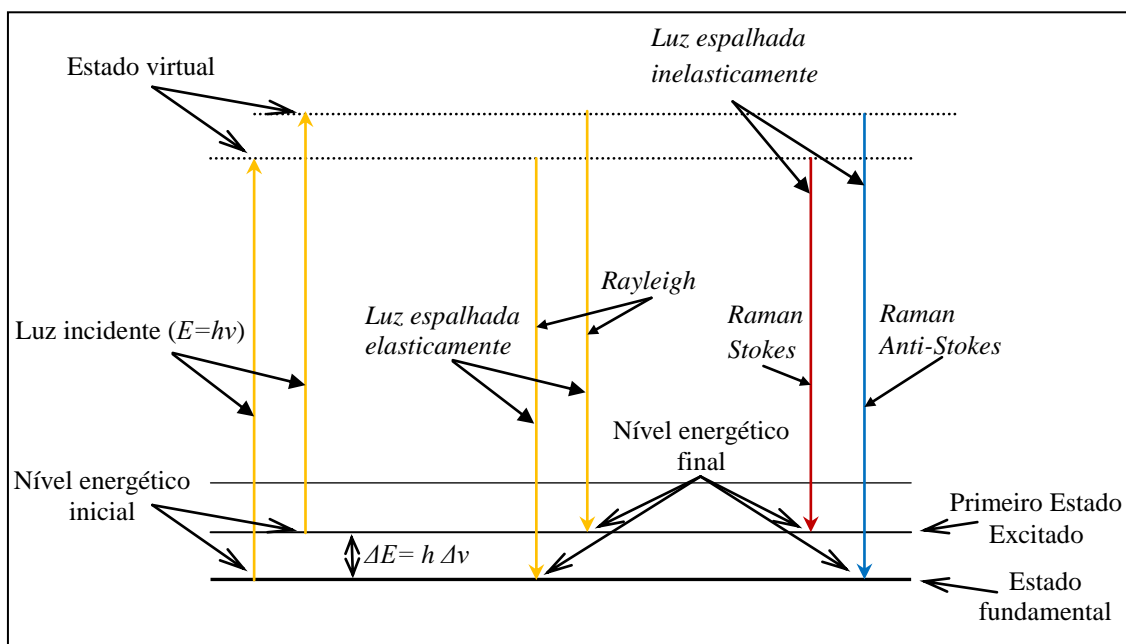


Figura 1.5.1. Diagrama esquemático do efeito Raman. Note que o fóton emitido no espalhamento tipo Stokes tem frequência  $\nu_S = \frac{E-\Delta E}{h} = \nu - \Delta\nu$ , enquanto no espalhamento tipo Anti-Stokes o fóton emitido tem frequência  $\nu_{AS} = \frac{E+\Delta E}{h} = \nu + \Delta\nu$ .

Na temperatura ambiente a distribuição dos níveis de energia vibracionais entre as moléculas é tal que o nível fundamental é mais populado que os demais estados excitados<sup>4</sup>. Esse fato contribui para que as linhas Stokes sejam mais intensas que as linhas anti-Stokes, pois aquelas se originam a partir do estado fundamental, enquanto essas se originam a partir do primeiro estado excitado (Fig. 1.5.2).

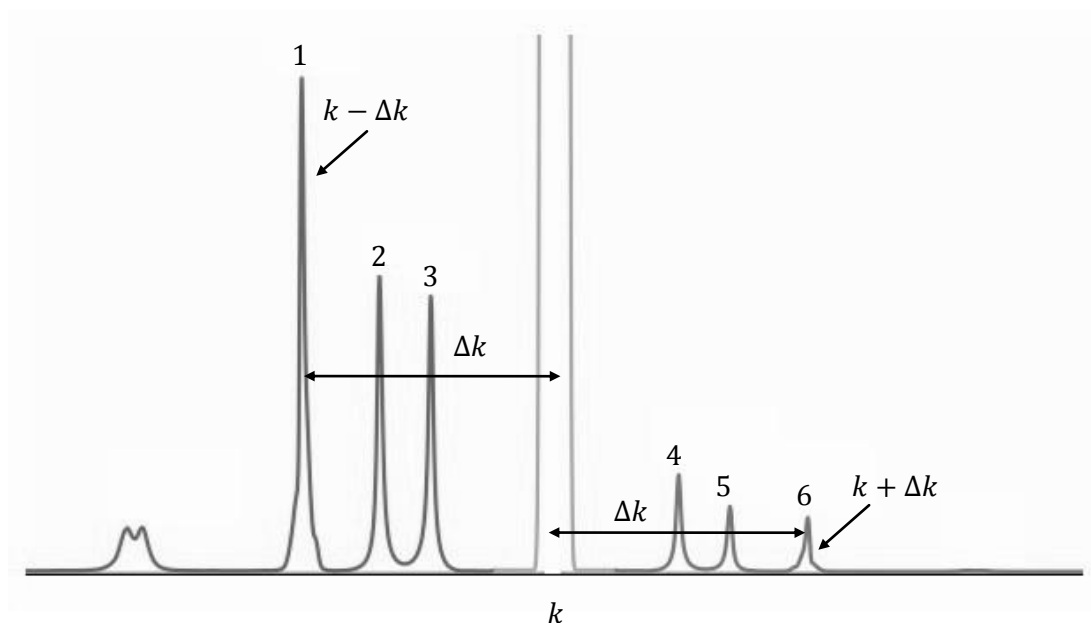


Figura 1.5.2. Observe que a radiação incidente ( $k$ ) perdendo (Raman Stokes,  $k - \Delta k$ ) ou ganhando (Raman Anti-stokes,  $k + \Delta k$ ) a mesma quantidade de energia ( $\Delta E = \Delta k \hbar$ ) da amostra, resulta um espectro simétrico com respeito à radiação incidente, a qual é muito mais intensa que a radiação Raman espalhada. 1 corresponde a 4, 2 a 5 etc. Os picos superpostos (mais à esquerda) tem seu correspondente Anti-stokes muito fraco e não é percebido.

1 conversão de fótons em pares elétron-pósitron.

2 Caso a radiação não fosse quantizada teríamos a “catástrofe do ultravioleta”.

?3 Houve tentativas de detectar um lapso de tempo no espalhamento Raman, como acontece no infravermelho.

4 A distribuição de Maxwell-Boltzmann declara que se duas moléculas em equilíbrio térmico ocupam dois estados de energia  $\epsilon_i$  e  $\epsilon_j$ , então a população relativa entre os dois estados é  $\frac{n_j}{n_i} = \frac{e^{-\epsilon_j/kT}}{e^{-\epsilon_i/kT}} = e^{-\Delta\epsilon/kT}$ . Se

houver degenerescência, digamos  $g_j$  para  $\epsilon_j$  e  $g_i$  para  $\epsilon_i$  resulta  $\frac{n_j}{n_i} = \frac{g_j e^{-\epsilon_j/kT}}{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}$ . Considerando por exemplo moléculas diatômicas, os níveis vibracionais de energia não são degenerados ( $g_j = g_i = 1$ ), resulta  $\frac{n_v}{n_0} < 1$ . O primeiro estado excitado, assim como os demais, são menos populados que o estado fundamental. A população relativa decresce exponencialmente. A molécula diatômica em questão, para a qual a equação de Schroedinger é exatamente resolvida, tem seus níveis rotacionais de energia degenerados. Nesse caso:  $\frac{n_J}{n_0} = (2J + 1)e^{-BJ(J+1)/kT}$  [B é uma constante relacionada ao momento de inércia da molécula diatômica]. O primeiro termo  $(2J + 1)$  cresce com  $J$  e o segundo decresce exponencialmente, há um ponto de máximo portanto. Para exemplificar, à temperatura ambiente, no monóxido de carbono o estado rotacional de energia mais populado ocorre em  $J = 7$ . Some-se a esse efeito o fato de que os níveis rotacionais de energia são bastante próximos ( $\Delta\epsilon_j$  é pequeno) relativamente aos níveis vibracionais ( $\Delta\epsilon_v \gg \Delta\epsilon_j$ ) [L3].

*Teoria Clássica dos espalhamentos Rayleigh e Raman*

Partindo das equações de Maxwell e utilizando a condição de Lorentz, chegamos às equações de onda para o potencial vetor e para o potencial escalar<sup>1</sup>. Inserindo nessas equações as definições de potencial vetor e escalar<sup>1</sup>, resulta as equações de onda para os campos magnético e elétrico:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\epsilon_0} \left( -\nabla \rho - \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} \right) \quad (\text{A})$$

$$\nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = -\mu_0 \nabla \times \vec{J} \quad (\text{B})$$

Observe a informação contida nas equações acima: elas contêm a propagação, pois são equações de onda; mostram também que mesmo numa região onde não haja correntes ou cargas ( $\vec{J} = 0, \rho = 0$ ) poderá haver o campo elétrico e o magnético propagando-se a velocidade  $c$ , que é a velocidade da luz. Todavia, a equação acima, bem como as correspondentes dos potenciais são muito gerais, e pode-se fazer restrições de modo a simplificar a análise. A restrição importante no momento é a do dipolo elétrico. Ocorre que a solução geral para o campo eletromagnético na região do espaço livre ( $\vec{J} = 0, \rho = 0$ ) consiste de uma série cujos termos são conhecidos como multipolos magnéticos e elétricos. Considerando alguns primeiros termos, teremos o campo do dipolo, se outros termos forem considerados, teremos dipolo magnético, quadrupolo elétrico etc. Assim, o dipolo elétrico será a única fonte emissora de radiação eletromagnética (luz visível, infravermelho etc.), o que necessariamente constitui uma aproximação. Um dipolo oscilante ( $\vec{p}$ ), alinhado à direção  $z$ , emite numa direção  $\theta$  (com o eixo do dipolo) a seguinte potência média por unidade de ângulo sólido<sup>2</sup>:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{c^2 Z_0}{32\pi^2} k^4 |\vec{p}|^2 \sin^2 \theta \quad (\text{C})$$

Observe que na direção da linha do dipolo a potência emitida é zero.

Embora, a rigor, radiação e sistemas moleculares devam ser tratados quanticamente<sup>2,5</sup>, na abordagem que se segue tratamos a radiação e o sistema material sob o ponto de vista clássico. Naturalmente, aspectos iminentemente quânticos não emergirão dessa análise, todavia chegaremos a uma relação fundamental de frequências (da radiação e da vibração molecular) e também a regras de seleção.

O campo elétrico (luz,  $\vec{E}$ , a excitação) incidente no meio molecular induz neste um momento de dipolo elétrico ( $\vec{p}^{(1)}$ )<sup>2,7</sup>, fonte da radiação espalhada a ser medida), que dependerá de uma grandeza chamada polarizabilidade ( $\vec{\alpha}$ ), tal que:

$$\vec{p}^{(1)} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (1)$$

Os meios materiais em geral não são lineares nem isotrópicos<sup>3</sup>,  $\vec{\alpha}$  será portanto um tensor (o *tensor de polarizabilidade*) relacionando os vetores  $\vec{E}$  e  $\vec{p}$  que não são necessariamente paralelos. [Em termos de componentes, a Eq. (1) pode ser vista como  $p_i^{(1)} = \alpha_{ij}E_j$ ]. O tensor de polarizabilidade depende da configuração espacial do sistema molecular, e conseqüentemente dependerá do modo detalhado da vibração<sup>4</sup> caracterizada por sua coordenada normal  $Q_k$ , cujo movimento periódico associado tem frequência  $\omega_k$ <sup>5</sup>. Se conhecermos a dependência na coordenada normal (e conseqüentemente na frequência) da polarizabilidade [ $\alpha(Q(\omega_k)) \sim \alpha(\omega_k)$ ], e considerando que a luz incidente é monocromática de frequência  $\omega_1$  dada por:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_1 t \quad (2)$$

então podemos encontrar a dependência nas frequências do momento de dipolo elétrico induzido, ou seja  $p = [\alpha(Q(\omega_k))][E(\omega_1)] = p(\omega_k, \omega_1)$ . O tensor de polarizabilidade possui nove componentes, consideremos a componente  $\alpha_{\rho\sigma}$ . Expandindo-a em série de Taylor como função das coordenadas normais, resulta:

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l \dots \quad (3)$$

Onde  $(\alpha_{\rho\sigma})_0$  é o valor de  $\alpha_{\rho\sigma}$  na configuração de equilíbrio<sup>6</sup> e  $Q_k, Q_l$  são as coordenadas normais<sup>7</sup>. Por simplicidade truncamos a série a partir de termos de ordem quadrática<sup>8</sup>, e consideremos que o sistema vibra a uma frequência  $\omega_k$ , tal que as demais coordenadas normais se anulam ( $Q_l = 0, l \neq k$ ), restando somente a k-ésima ( $Q_k$ ). Nesse caso, a componente  $\alpha_{\rho\sigma}$  da polarizabilidade será função somente da coordenada  $Q_k$ , ou seja  $\alpha_{\rho\sigma} \rightarrow (\alpha_{\rho\sigma})_k$ . Temos:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_k = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \left( \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (4)$$

Mas se a equação acima é válida para qualquer componente, então podemos escrever:

$$(\alpha)_k = (\alpha)_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (5)$$

Da teoria das coordenadas normais (vide tópico 02 e complemento) temos a expressão para a coordenada normal  $Q_k$ :

$$Q_k = Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (6)$$

Substituindo (6) em (5) resulta:

$$(\boldsymbol{\alpha})_k = (\boldsymbol{\alpha})_0 + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial Q_k}\right)_0 Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (7)$$

Inserindo as expressões (7) e (2) em (1) temos:

$$\vec{p}^{(1)} = (\boldsymbol{\alpha})_0 \vec{E}_0 \cos \omega_1 t + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial Q_k}\right)_0 \vec{E}_0 Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \cos \omega_1 t \quad (8)$$

Observe que:

$$\cos(\omega_k t + \delta_k) \cos \omega_1 t = \frac{1}{2} [\cos(\omega_1 t + \omega_k t + \delta_k) + \cos(\omega_1 t - \omega_k t - \delta_k)].$$

Portanto a expressão (8) se torna:

$$\begin{aligned} \vec{p}^{(1)} = (\boldsymbol{\alpha})_0 \vec{E}_0 \cos \omega_1 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial Q_k}\right)_0 \vec{E}_0 Q_{k_0} \cos[(\omega_1 + \omega_k)t + \delta_k] + \\ + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial Q_k}\right)_0 \vec{E}_0 Q_{k_0} \cos[(\omega_1 - \omega_k)t - \delta_k] \end{aligned} \quad (9)$$

O dipolo descrito acima possui três componentes de frequências diferentes. A componente (primeiro termo da mão direita) cuja frequência é igual a da radiação incidente corresponde ao espalhamento Rayleigh; já a componente (último termo da mão direita) cuja frequência é igual à diferença  $(\omega_1 - \omega_k)$  entre a frequência da radiação incidente  $(\omega_1)$  e frequência normal de vibração  $(\omega_k)$  corresponde ao espalhamento Raman tipo Stokes; enquanto a componente de frequência igual à soma  $(\omega_1 + \omega_k)$  da frequência incidente à frequência normal de vibração corresponde ao espalhamento Raman tipo Anti-Stokes<sup>9</sup>.

Na descrição acima supomos que o momento de dipolo induzido depende linearmente do campo elétrico incidente, todavia não há como estarmos certos de que essa dependência é rigorosamente linear<sup>10</sup>. Podemos supor uma dependência geral da forma:

$$\vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} + \frac{1}{2} \vec{\beta} \cdot \vec{E}\vec{E} + \frac{1}{6} \vec{\gamma} \cdot \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (10)$$

onde  $\vec{\alpha}$  é o tensor de polarizabilidade (já descrito),  $\vec{\beta}$  é chamado de *tensor de hiperpolarizabilidade* e  $\vec{\gamma}$  é chamado de *segundo tensor de hiperpolarizabilidade*. [Note-se que essa série do dipolo é rapidamente convergente]. Nessa expressão, o produto  $\vec{\beta} \cdot \vec{E}$ , naturalmente deve resultar um tensor de segunda ordem (em termos de componente:  $\alpha'_{ij} = \beta_{ijk} E_k$ ), o qual multiplicado pelo  $\vec{E}$  seguinte resulta o segundo termo da série do dipolo (em termos de componentes:  $p^{(2)}_i = \alpha'_{ij} E_j$ ). [O índice (2) indica dependência em segunda ordem no campo]. Mesmo raciocínio para o segundo tensor de hiperpolarizabilidade, onde em termos de componentes escrevemos imediatamente  $p^{(3)}_i = \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l$ . A análise do problema nos casos da hiperpolarizabilidade e segunda

hiperpolarizabilidade é inteiramente análoga ao caso da polarizabilidade. No caso da hiperpolarizabilidade, temos no lugar da expansão (7):

$$(\boldsymbol{\beta})_k = (\boldsymbol{\beta})_0 + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\beta}}{\partial Q_k}\right)_0 Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (11)$$

tal que à Eq. (8) corresponde:

$$\vec{\boldsymbol{p}}^{(2)} = \{(\boldsymbol{\beta})_0 \vec{\boldsymbol{E}}_0 \cos \omega_1 t + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\beta}}{\partial Q_k}\right)_0 \vec{\boldsymbol{E}}_0 Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \cos \omega_1 t\} \vec{\boldsymbol{E}}_0 \cos \omega_1 t \quad (12)$$

Usando a mesma identidade trigonométrica de antes, vem:

$$\begin{aligned} \vec{\boldsymbol{p}}^{(2)} = & \{(\boldsymbol{\beta})_0 \vec{\boldsymbol{E}}_0 \cos \omega_1 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\beta}}{\partial Q_k}\right)_0 \vec{\boldsymbol{E}}_0 Q_{k_0} \cos[(\omega_1 + \omega_k)t + \delta_k] + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\beta}}{\partial Q_k}\right)_0 \vec{\boldsymbol{E}}_0 Q_{k_0} \cos[(\omega_1 - \omega_k)t - \delta_k]\} \vec{\boldsymbol{E}}_0 \cos \omega_1 t \end{aligned} \quad (13)$$

Observe que o produto dos cossenos resulta dois termos, o de Stokes e o Anti-Stokes, via soma e via diferença de subtrações. Reutilizando a identidade trigonométrica para acoplar o termo  $\vec{\boldsymbol{E}}_0 \cos \omega_1 t$  ao interior das chaves resultará termos com dependência em  $(2\omega_1 + \omega_k)$  ou  $(2\omega_1 - \omega_k)$ , que é o espalhamento hiper-Raman e dependência em  $\omega_1$ , chamado de espalhamento hyper-Rayleigh. No caso do segundo tensor de hiperpolarizabilidade, de forma similar, chegamos à dependência em  $(3\omega_1 + \omega_k)$  ou  $(3\omega_1 - \omega_k)$ , segundo espalhamento hiper-Raman e  $2\omega_1$ , segundo espalhamento hyper-Rayleigh. Para determinar como a intensidade [Eq. (0)] depende de cada componente do momento de dipolo, basta inserir na [Eq. 0] as componentes correspondentes ( $\vec{\boldsymbol{p}}^{(1)}$ ,  $\vec{\boldsymbol{p}}^{(2)}$ ,  $\vec{\boldsymbol{p}}^{(3)}$  etc). Para a componente linear no campo a intensidade Raman é proporcional ao quadrado do campo, que é proporcional à radiância ( $\mathcal{J}$ ). Para a componente quadrática no campo a intensidade é proporcional à quarta potência do campo, que é proporcional ao quadrado da radiância ( $\mathcal{J}^2$ ). No caso da componente com dependência cúbica no campo, a intensidade será proporcional à sexta potência do campo, ou seja, proporcional ao cubo da radiância ( $\mathcal{J}^3$ ).

### *Aplicações*

Podem ser aplicadas na Física, química, biologia, medicina, ciência forense. Útil na classificação de modos normais de vibração, determinação de simetria de compostos, identificação de compostos químicos, investigação de tamanhos de ligações, e informações quantitativas sobre forças intermoleculares e intramoleculares, entre outras [T3].

1 Se  $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$  (inexistência dos monopólos magnéticos) então podemos definir o chamado potencial vetor  $\vec{A}$ , fazendo  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$  [lembre que  $\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{v} = 0$ , para todo  $\vec{v}$ ]. Inserindo a expressão do potencial vetor na lei de Faraday ( $\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$ ), resulta  $\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{\partial(\vec{\nabla} \times \vec{A})}{\partial t} = \vec{\nabla} \times \left( \vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) = 0$ . Assim, chegamos ao potencial escalar  $\phi$ , definido através de  $\vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \phi$  [lembre que  $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \phi = 0$ , para todo  $\phi$ ]. Considerando o vácuo (linear,  $B = \mu_0 H$  e  $D = \epsilon_0 E$ ) e inserindo o campo elétrico (definido acima) na lei de Gauss ( $\nabla \cdot D = \rho$ ) resulta  $\nabla^2 \phi + \frac{\partial(\vec{\nabla} \cdot \vec{A})}{\partial t} = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$ , bem como inserindo os dois campos ( $\vec{E}$  e  $\vec{B}$  definidos acima) na forma geral da lei de Ampère ( $\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ ) resultando  $\vec{\nabla}^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} - \vec{\nabla} \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \right) = -\mu_0 \vec{J}$ . Se em vez de  $\vec{A}$  e  $\phi$  tivermos  $\vec{A} + \vec{\nabla} \Lambda$  e  $\phi - \frac{\partial \Lambda}{\partial t}$ , as equações não se alteram, os campos se mantêm [situação semelhante a somarmos constantes arbitrárias a potenciais]. Tal liberdade para escolha do potencial escalar  $\Lambda$  nos leva ao ajuste (via  $\Lambda$ ) entre  $\vec{A}$  e  $\phi$ , chamada condição de Lorentz definida por  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0$ . Tal condição desacopla as equações (que envolvem  $\vec{A}$  e  $\phi$  simultaneamente) acima resultando  $\vec{\nabla}^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = -\mu_0 \vec{J}$  e  $\nabla^2 \phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$ . Tomando o rotacional em  $\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$  resulta  $\vec{\nabla} \times \left( \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} + \frac{\partial(\vec{\nabla} \times \vec{B})}{\partial t} = \vec{\nabla} \left( \frac{\rho}{\epsilon_0} \right) - \nabla^2 \vec{E} + \mu_0 \frac{\partial(\vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t})}{\partial t} = 0 \rightarrow \nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{\nabla} \left( \frac{\rho}{\epsilon_0} \right) + \mu_0 \frac{\partial \vec{J}}{\partial t}$  que é a Eq. (A). Tomando o gradiente de  $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$  resulta  $\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{B}) = \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) + \nabla^2 \vec{B} = \vec{\nabla} \times \left( \mu_0 \left( \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) \right) + \nabla^2 \vec{B} \rightarrow \mu_0 \vec{\nabla} \times \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial(\vec{\nabla} \times \vec{E})}{\partial t} + \nabla^2 \vec{B} = 0 \rightarrow \nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = -\mu_0 \vec{\nabla} \times \vec{J}$  que é a Eq. (B) Vide [L14].

2 Há outros perfis de distribuição (dipolo magnético, quadrupolo elétrico) de potência média por unidade de ângulo sólido, mas são muito menos energéticos.

2.5 Ver eletrodinâmica quântica...

2.7 O índice "(1)" indica apenas que o momento de dipolo em questão depende linearmente do campo elétrico, não depende portanto (nesse caso) de  $\vec{E}^2$ ,  $\vec{E}^3$  etc. [Mais detalhes adiante nessa seção].

?3 Ver alguns exemplos no nye, isotropia e linearidade, componentes do tensor. Discutir a simetria da polarizabilidade

4 Não é difícil perceber que a polarizabilidade depende das coordenadas moleculares, já que a conformação da nuvem eletrônica, e conseqüentemente o momento de dipolo (portanto o resultado da ação do campo elétrico sobre o dipolo), dependerá da separação interatômica. A polarizabilidade da molécula de hidrogênio ( $H_2$ ) tende a do hélio quando a distância tende a zero, mas quando a distância "tende a infinito" a polarizabilidade se torna a de dois átomos de hidrogênio. Todavia sabe-se que a polarizabilidade de dois átomos de hidrogênio é maior que a de um de hélio, verificando-se portanto a variação da polarizabilidade com a configuração espacial. Cálculos de primeiros princípios podem ser feitos para se verificar a forma com que a polarizabilidade varia com a distância. Para a molécula de  $H_2$ , cálculos típicos mostram que a polarizabilidade exibe um máximo, e este máximo fica à direita da posição de equilíbrio. A derivada da polarizabilidade na posição de equilíbrio é positiva nesse caso. Entretanto para a pergunta se a polarizabilidade cresce ou decresce com a separação, não é óbvia a resposta. Ocorre que a curva de polarizabilidade x distância exibe um máximo e a posição de equilíbrio pode ocorrer antes ou depois desse máximo (o comportamento do  $H_2$  não necessariamente se repete em outras moléculas), tal que a derivada da polarizabilidade em torno da posição de equilíbrio pode ser nula, positiva ou negativa. [L1]

5 A coordenada normal  $Q_K$  corresponde a um modo de vibração particular (o modo normal), um movimento no qual todas as moléculas se deslocam em movimentos periódicos de mesma frequência  $\omega_K$ . Vide seção 1.4.

6 A configuração de equilíbrio deve ser um mínimo de energia [L29].

7 O subscrito "0" significa que a derivada deve ser avaliada na posição de equilíbrio, dada a forma da série de Taylor.

8 Esse truncamento equivale a anular derivadas de ordem dois ou superiores, a polarizabilidade dependerá linearmente das coordenadas normais. No caso de um oscilador harmônico, corresponde a aproximar a força restauradora como dependente somente da primeira potência do deslocamento ( $F = -kx$ ). A observação (2) acima mostra que a dependência da polarizabilidade nas coordenadas normais pode depender de termos de ordens maiores. [obs: os índices  $k$  e  $l$  no somatório da Eq. (3) são mudos mas o índice  $k$  na Eq. (4) corresponde a um modo particular normal de vibração].

9 Subentende-se aqui o princípio de superposição, em que cada componente do dipolo emite energia radiante com sua frequência de oscilação característica.

10 Na natureza em geral os fenômenos não são lineares, embora a aproximação linear possa ser excelente.

# CAPÍTULO 2: DESCRIÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

## 2.1 CRISTALIZAÇÃO

Conhecidas as técnicas e aparatos experimentais disponíveis, o próximo passo é estabelecer os elementos (materiais, substâncias) a serem estudados. Procedemos então à obtenção dos reagentes e preparação das amostras<sup>1</sup>. Tais amostras consistirão de cristais que podem ser preparados a partir de variadas técnicas de cristalização, variando em complexidade conforme o tipo de substância que se quer cristalizar<sup>2</sup>. A técnica aqui empregada no crescimento dos cristais de aminoácidos é a da *evaporação lenta* (gradual) do solvente a uma temperatura controlada, a partir de uma solução supersaturada<sup>3</sup>. Perante o crescimento surgiram pequenos cristais sobre os quais se depositam gradualmente o soluto, à medida que o solvente evapora. O solvente utilizado foi água destilada (Fig. 2.1.1) e os reagentes foram L-valina e ácido L-glutâmico da marca Vetec com uma boa qualidade (~99%) [Fig. 2.1.2].

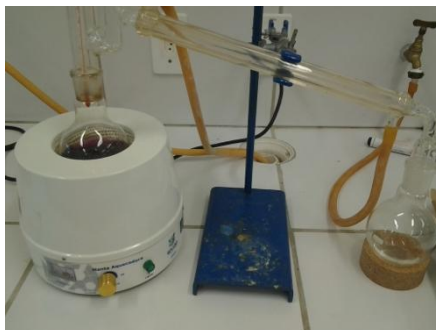


Figura .2.1.1 Destilador simples para obter água destilada.



Figura 2.1.2 Reagentes (À esquerda a DL-leucina e a D-treonina à direita).

A chave do processo de cristalização aqui utilizado (crescimento dos cristais) é obter uma solução supersaturada tal que a cristalização ocorrerá conseqüentemente fora do equilíbrio<sup>4</sup>. Conhecida a curva de solubilidade da substância, procede-se a um simples cálculo da quantidade de reagente e de solvente. Tais quantidades (proporcionais) podem ser aumentadas ou diminuídas conforme a quantidade de soluto ou reagente disponível<sup>5</sup>. No caso de substâncias pouco solúveis, pequenas quantidades de soluto devem ser medidas numa balança de precisão (Fig. 2.1.3). O valor calculado corresponde a uma solução saturada, mas a cristalização requer uma supersaturada. Acrescentamos então, à quantidade de soluto calculada, uma fração (5% por exemplo) de forma que ao misturarmos no agitador (Fig. 2.1.4(a)) tenhamos um pequeno precipitado (devido ao excesso de soluto). O agitador é também aquecedor através de uma resistência acoplada a uma base metálica (semelhante a um ferro de passar), onde podemos aumentar a temperatura da solução. A solução é aquecida e agitada simultaneamente e como a solubilidade varia de acordo com a temperatura (no nosso caso ela aumenta) a tendência é o soluto diminuir em quantidade, podendo até ser completamente dissolvido. Observe que nesse momento a solução ainda está saturada (bem como aquecida), veja Fig. 2.1.5. Caso sobre uma pequena quantidade de precipitado, o passo seguinte é filtrar a solução de forma a eliminar esse precipitado (Fig. 2.1.4 (b)). Conforme a temperatura diminuir a solução entrará conseqüentemente num estado de supersaturação<sup>6</sup> (ponto 3 da Fig. 2.1.5).



Figura 2.1.3 Balança de precisão.

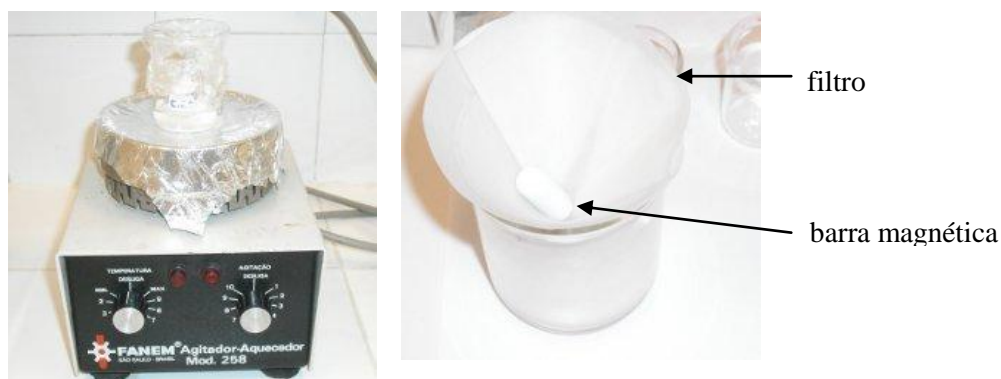


Figura 2.1.4. (a) Agitador/aquecedor e solução, (b) para eliminar o precipitado excedente, utiliza-se um simples filtro de papel. [observe a barra magnética (imersa na solução) através da qual, magneticamente, o agitador mistura a solução]

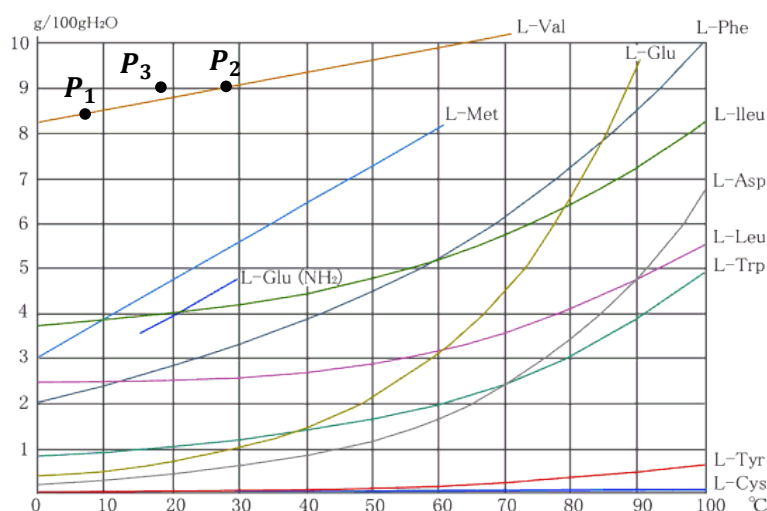


Figura 2.1.5. Curva de solubilidade (em água) para alguns aminoácidos. Passamos do ponto  $P_1$  ao ponto  $P_2$  via aquecimento, mas a solução ainda estará saturada. Ao diminuirmos a temperatura, não surgirá precipitado e a solução estará conseqüentemente supersaturada (ponto  $P_3$ )<sup>6.1</sup>.

A solução supersaturada foi distribuída em dois frascos que foram deixados em ambiente apropriado, com temperatura controlada e à “prova de vibrações” (uma mesa de elevada inércia sobre esponjas que transmitem pouca ou nenhuma vibração resolve) no sentido de minimizar interferências (Fig. 2.1.6). Deve-se, uma vez por dia, observar o andamento da cristalização<sup>7</sup>. Quando considerar os cristais crescidos de tamanho satisfatório procede-se à coleta (Fig. 2.1.7), para futuros experimentos e análises. Externamente observamos o hábito do cristal (sua forma macroscópica).

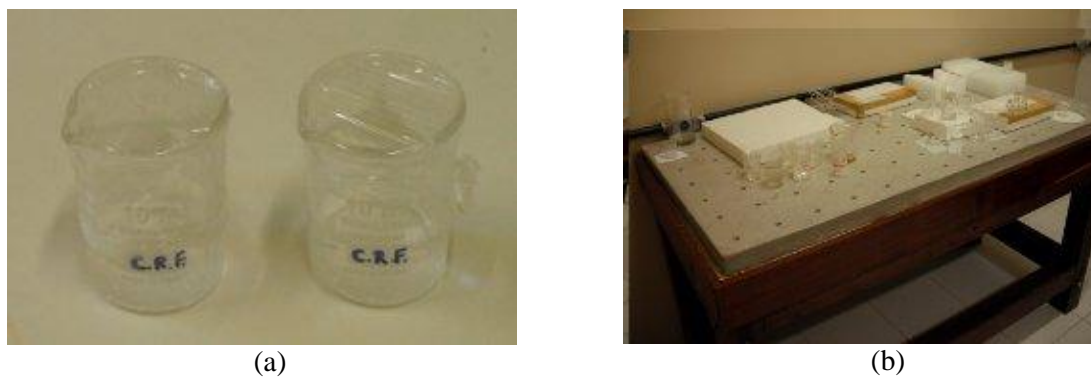


Figura 2.1.6. (a) Frascos contendo a solução supersaturada, (b) mesa onde os frascos são postos. [observe a vedação de *pvc*, um pequeno furo no filme é feito a fim de permitir a evaporação ao mesmo tempo em que o filme protege contra deposição de materiais indesejados, poeira etc.]

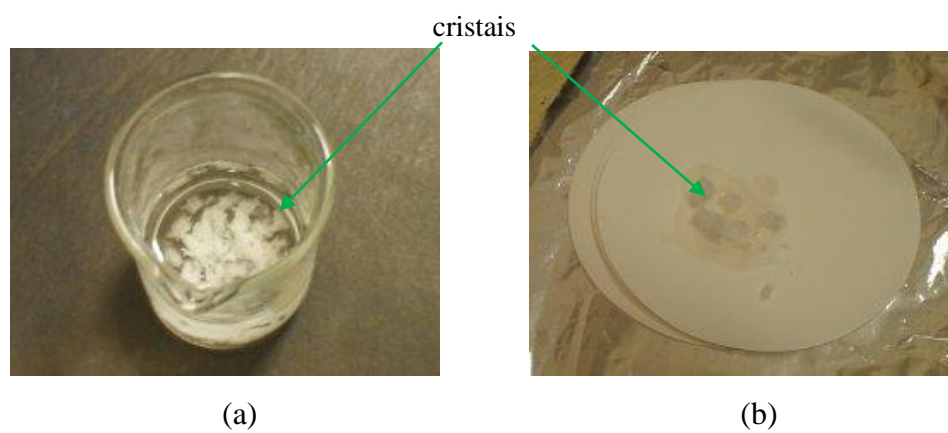


Figura 2.1.7. Procedimento de coleta. (a) cristais já crescidos (b) secagem dos cristais.

1 Os reagentes podem ser obtidos junto à indústria, sob variadas marcas (Vetec , Sigma etc.) a partir de lojas especializadas em produtos de química fina. [dependendo do reagente, o preço pode ser bastante baixo ou bem elevado.]

2 Podemos citar, conforme a forma de obtenção da solução supersaturada, as seguintes técnicas: resfriamento, evaporação, vácuo (resfriamento adiabático), adição de antissolvente, reação química. Pode ocorrer que uma técnica não funcione para cristalizar determinado material, deve-se tentar outra nesse caso.

3 Para cada par soluto-solvente há a chamada curva de solubilidade característica, cuja informação é a quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida em determinada quantidade de solvente, com respeito a determinada temperatura (a unidade pode ser mg/g num eixo e °C no outro, por exemplo). Um ponto abaixo dessa curva corresponderá a uma quantidade de soluto dissolvida menor que a máxima (solução insaturada), ao passo que para um ponto acima dessa curva teremos uma quantidade de soluto dissolvida maior que a quantidade máxima, nesse caso a solução é dita supersaturada.

4 Em termodinâmica temos os chamados estados metaestáveis (superaquecido, super-resfriado), que são exceções e não constituem estados de equilíbrio como numa superfície " $P V T$ ", por exemplo. O processo de cristalização ocorre inteiramente fora do equilíbrio.

5 A quantidade de reagente pode ser crítica nesse ponto, dado o preço por vezes elevado; enquanto que um solvente como água destilada tem custo mínimo.

6 O procedimento não traz detalhes numéricos de temperatura, posto que, no caso que estudamos, aminoácidos, um procedimento simplificado (tentativa e erro) é suficiente (os cristais de aminoácidos estudados aqui não ofereceram maiores dificuldades de cristalização). [crescimento de cristais é assunto de grande amplitude, e não é nosso objetivo tratá-lo aqui].

6.1 Obtida aqui: [http://www.ajinomoto.co.jp/kfb/amino/e\\_aminoscience/bc/images/g1.gif](http://www.ajinomoto.co.jp/kfb/amino/e_aminoscience/bc/images/g1.gif).

7 A DL-Leucina, por exemplo, em uma semana já eram visíveis alguns pequenos cristais, embora ainda insuficientes para coleta. Após um mês de espera os cristais já apresentavam tamanho suficiente aos procedimentos posteriores de medida.

## 2.2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Inicialmente descreveremos o procedimento de preparação da amostra para as medidas de absorção no infravermelho distante (FAR-IR,  $40 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ). Uma parte dos cristais coletados deve ser macerada até formar um pó<sup>1</sup> (Fig. 2.2.1), o qual é então misturado ao polietileno<sup>2</sup> (Fig. 2.2.2), numa proporção entre 1 e 5%. Utilizamos 2% em todas as nossas medidas. A mistura (polietileno e material) é colocada em um recipiente apropriado (Fig. 2.2.3(a)) e levada à prensa (Fig. 2.2.3(b)) a fim de formar uma pastilha. Aplicamos uma força de 9 tf (tonelada-força) e esperamos 10 min para que a pastilha ficasse bem compacta, sem se desfazer.



Figura 2.2.1. Os cristais coletados devem ser bem macerados até formar um pó. (na figura, pistilo e almofariz de ágata).



Figura 2.2.2. Polietileno.



Figura 2.2.3. A mistura polietileno e amostra é montada no conjunto (a) e levada à prensa (b).

Após retirada do compartimento de compactação, a pastilha é colocada em novo compartimento (Fig. 2.2.4) que será levado ao forno para cozimento a 180 °C, durante uma hora<sup>3</sup>. Utilizamos um forno programável e ajustamos a elevação da temperatura na taxa de 30 °C/*min* e a permanência a 180 °C por 60 min. Transcorrido o tempo de cozimento (60 min), retira-se o compartimento ainda quente do forno e aperta-se um pouco mais de modo a melhorar a compactação<sup>4</sup> [Luvas térmicas e uma garra metálica podem ser utilizadas para manuseio seguro do compartimento enquanto ainda quente (Fig. 2.2.5)]. Após um período de aproximadamente 30 min já é possível manusear com segurança.

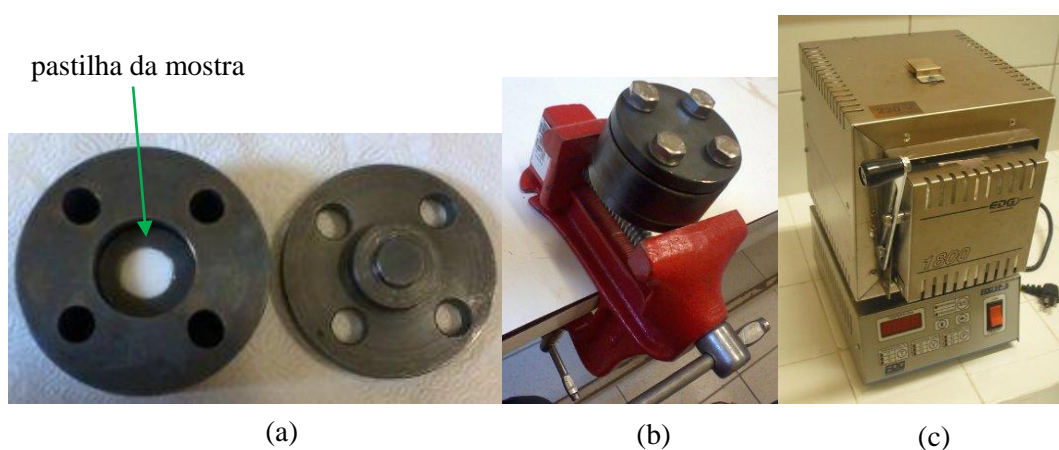


Figura 2.2.4. (a) compartimento de cozimento, (b) torno para compactação e (c) forno programável.

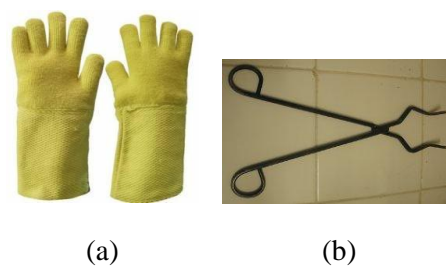


Figura 2.2.5. (a) luvas térmicas (b) garra metálica

Após retirar a pastilha do compartimento metálico, deve-se aparar as arestas (com uma tesoura ou estilete), tal que ela possa se encaixar perfeitamente na ponta do dedo frio (Fig. 2.2.6).

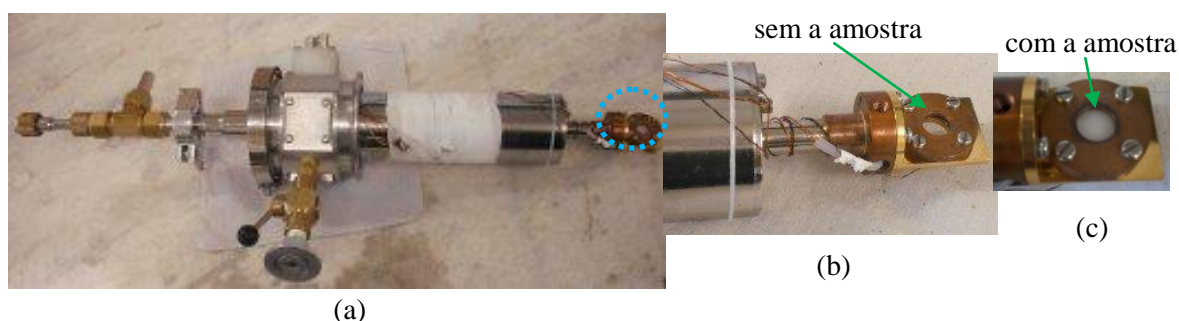


Figura 2.2.6. (a) estrutura do dedo frio (b) amostra ainda não fixada (c) amostra fixada.

A preparação da amostra para as medidas de absorção no infravermelho médio (MID-IR) é bastante simples. Misturamos uma pequena quantidade de amostra com brometo de potássio (KBr, Fig. 2.2.7) e colocamos a mistura no recipiente apropriado, em seguida é levada à prensa durante 10 min sob 9000 kgf. Está pronta a pastilha que será fixada ao dedo-frio para a realização das medidas de infravermelho.



Figura 2.2.7. Brometo de potássio (KBr).

1 Macroscopicamente é apenas um pó, porém microscopicamente temos enorme quantidade de cristais orientados de todas as maneiras possíveis, isto é, cujas orientações apontam “para todos” os  $4\pi$  sr. Uma medida de espectroscopia Raman ou de infravermelho, por exemplo, dará um resultado que engloba todas as polarizações possíveis. Isso porque o diâmetro do feixe de laser ( $\sim 3\text{mm}$ ) é muito maior que o dos grãos do pó irradiados durante a medida.

2 Formado pela polimerização do etileno:  $n(\text{CH}_2 = \text{CH}_2) \rightarrow n(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-)$ . O polietileno é um tipo de plástico bastante comum e barato e tem a vantagem de ser quimicamente inerte.

3 A temperatura de decomposição térmica dos aminoácidos está entre  $196$  e  $316$  °C, valor maior do que o atingido no forno, de forma que não ocorre degradação da amostra [A5]. Substâncias puras simples costumam exibir temperatura de fusão bem definida, mas o mesmo não se pode dizer das substâncias puras orgânicas. Essas normalmente exibem um intervalo ( $\Delta T = \sim 1^\circ\text{C}$  –  $\Delta T = \sim 10^\circ\text{C}$ ) no qual ocorrem tanto decomposição quanto fusão. Assim sendo, podemos estar seguros quanto à possibilidade indesejada de fusão seguida de recristalização com mudança na forma cristalina das amostras de aminoácidos. Para a L-treonina temos  $\sim 253$  -  $\sim 255$  °C (fusão/decomposição).

4 Ao ser retirado do forno, percebe-se que a pastilha não está mais pressionada pelo compartimento, verifica-se um afrouxamento. Fato perfeitamente compreensível pois o polietileno (antes granulado) diminui seu volume ao derreter compactando-se, o que conduz a necessidade de se apertar um pouco mais os parafusos do compartimento [cuidado especial deve ser tomado nesse momento, haja vista a elevada temperatura da peça metálica].

### 2.3 EXPERIMENTOS DE ABSORÇÃO INFRAVERMELHA E RESFRIAMENTO

Antes de começarmos os experimentos é necessário realizar a purga através de gás nitrogênio<sup>1</sup>. Um dispositivo de aquecimento dotado de um orifício é mergulhado no nitrogênio líquido (Fig. 2.3.1). Conforme se dá a evaporação, o gás nitrogênio percorre uma mangueira e é difundido na estrutura do equipamento (Fig. 2.3.2), e o resultado desse procedimento pode ser verificado em sensores de umidade<sup>2</sup>. Uma pequena esfera presente na tubulação de entrada mede o fluxo de nitrogênio para o equipamento<sup>3</sup>. O fluxo de nitrogênio é regulado variando-se a tensão aplicada sobre o dispositivo de aquecimento, através de um Dímer<sup>4</sup>. Quanto maior a tensão aplicada, maior a dissipação de calor nas resistências e conseqüentemente maior evaporação do gás, aumentando o fluxo.

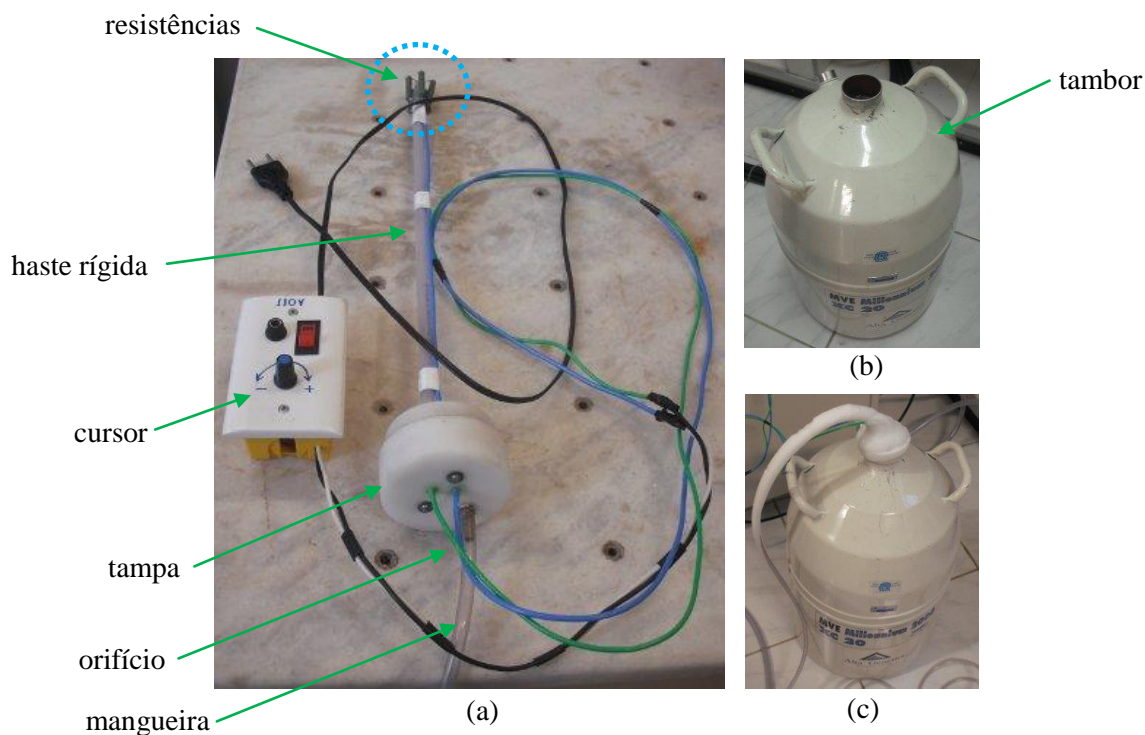


Figura 2.3.1. (a) Elemento de aquecimento (meras resistências), note o orifício por onde o gás sai do tambor de nitrogênio líquido, conduzido pela mangueira até o espectrômetro. A estrutura é mergulhada no tambor (b) e a tampa é selada evitando vazamentos do gás, exceto pelo orifício. O cursor controla a evaporação, o fluxo de nitrogênio. (c) Note o congelamento decorrente do fluxo de vapor frio de nitrogênio através da mangueira.



(a)



(b)

Figura 2.3.2 (a) Equipamento *Vertex* da *Bruker Optics*; (b) Medidor de fluxo (fluxímetro) de  $N_2$  acoplado à parte posterior do equipamento. A pequena esfera sobe ou desce conforme o fluxo, no que fazemos a leitura.

Preparado o ambiente para a realização dos experimentos, procedemos à obtenção de um “*background*”, que nada mais é que verificar a resposta do equipamento quando a amostra a ser medida ainda não foi nele inserida<sup>5</sup>. O *background*, bem como a medida devem ser realizados sob a mesma condição, a vácuo. O vácuo se faz necessário, pois as baixíssimas temperaturas levariam toda a estrutura do dedo frio ao congelamento, impossibilitando qualquer medida. A parte inferior do dedo frio é “mergulhada” na câmara de vácuo, sendo protegida do congelamento, mas a parte superior (extremamente fria) fica coberta de gelo<sup>6</sup> (Fig. 2.3.3):

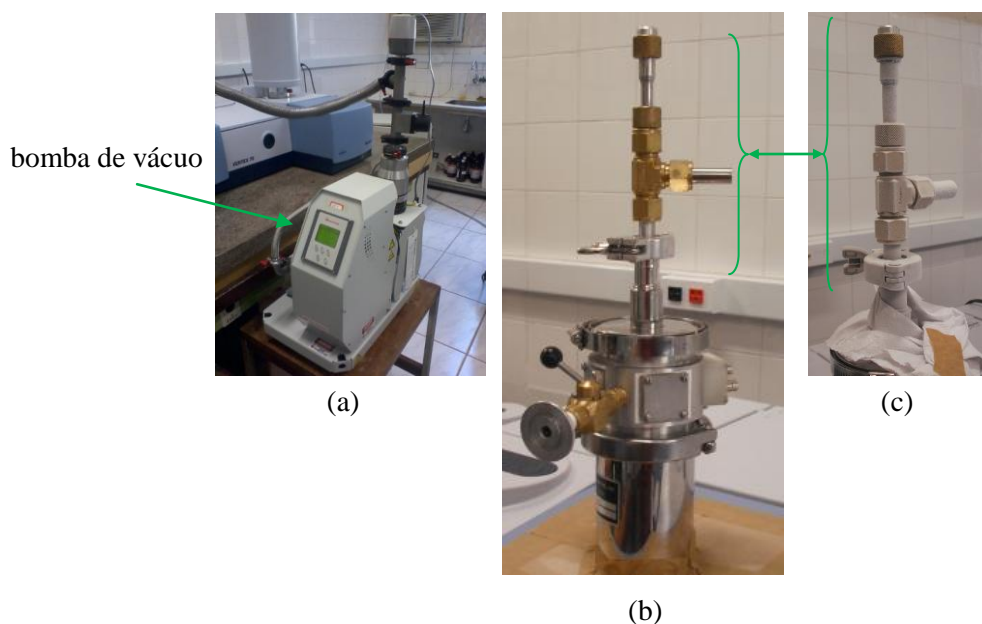


Figura 2.3.3 (a) Bomba de vácuo; Dedo frio (b) antes e (c) após o preenchimento com nitrogênio líquido (note o congelamento).

Observe-se também que o “*beamsplitter*” correto deve ser utilizado<sup>6.5</sup>. Obtido o background, procedemos ao controlador de temperatura (“*Heater*”, Fig. 2.3.4) que deve ser mantido ligado antes do preenchimento pelo nitrogênio<sup>7</sup>.



Figura 2.3.4 Elemento de controle de temperatura (*Heater*). [Observe as indicações dos sensores (termopares) de temperatura *a* e *b* ( $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). *s* (*set*) é o valor desejado (programado) da temperatura. 34% se refere a uma potência gasta para que a amostra não seja mais resfriada do que o valor indicado por *s*.]<sup>8</sup>

Após ligado o aquecedor (*heater*), preenchemos o dedo frio com nitrogênio líquido ( $\sim 77$  K). O computador conectado ao equipamento é dotado de um software apropriado (OPUS) fornecido pelo fabricante. Conforme realizamos os experimentos, os espectros gerados podem ser visualizados no monitor (Fig. 2.3.5).

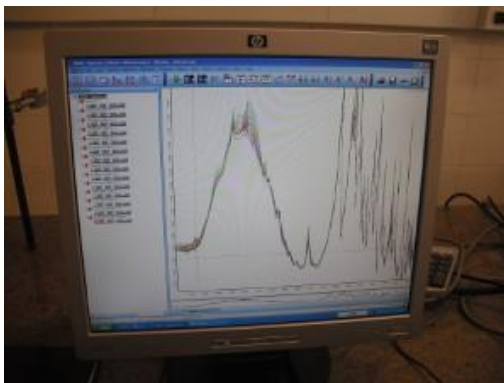


Figura 2.3.5 Monitor onde podemos visualizar os vários espectros que vão se acumulando ao longo do experimento.

O aparato responsável por receber a amostra, e também pelo controle e variação da temperatura (Fig. 2.3.6) é portanto dotado de vários elementos: dedo frio, termopares, câmara de vácuo, torneira para a conexão com a bomba de vácuo, orifício para entrada do nitrogênio líquido, conector de controle de temperatura, conector da base e janelas<sup>9</sup>.

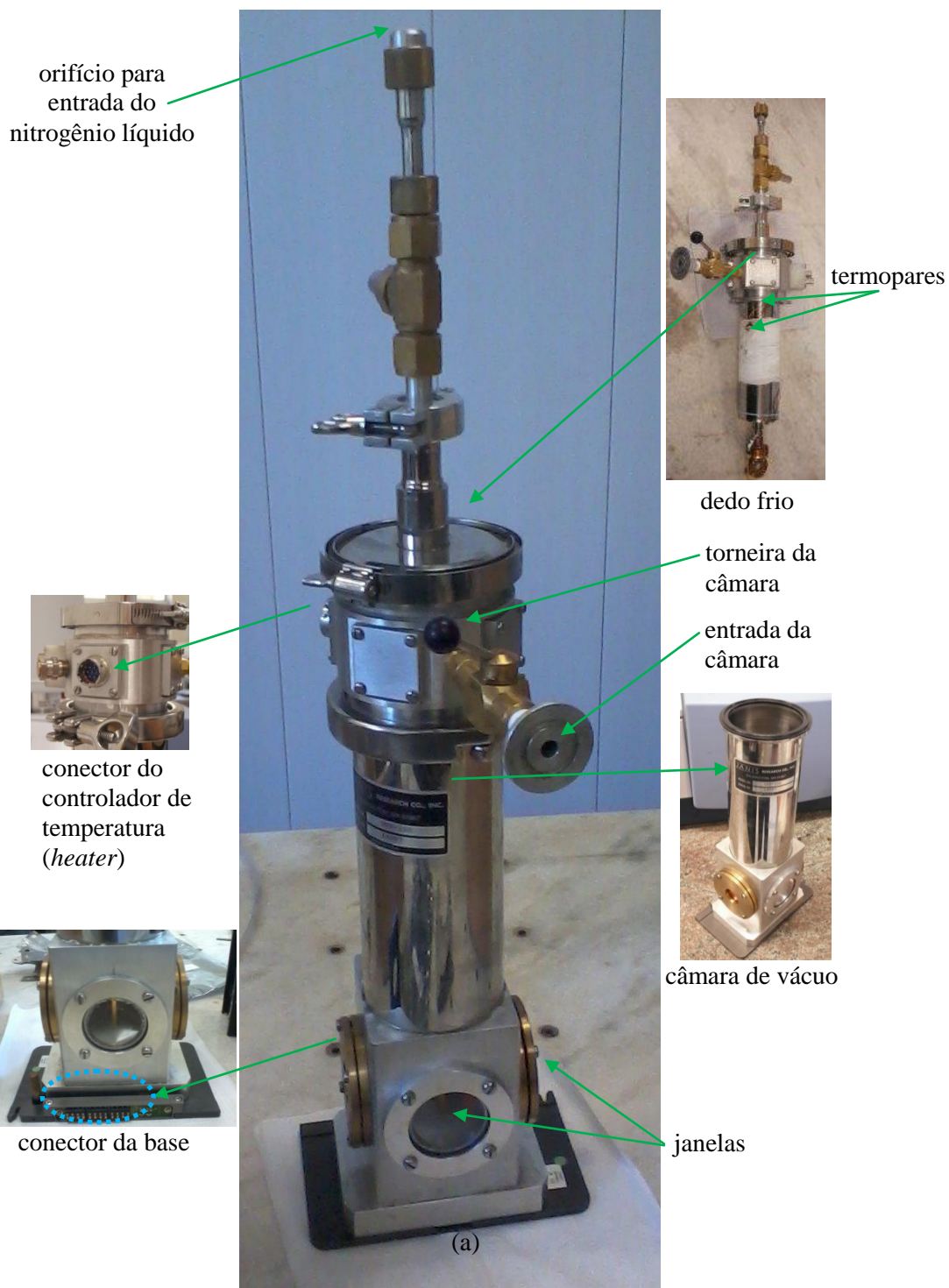


Figura 2.3.6 Conjunto responsável por receber a amostra, bem como controlar e variar a temperatura.

- 1 Tal procedimento é obrigatório, pois a presença de outros gases e umidade elevada podem contaminar as medições, resultando um espectro que não corresponde ao material estudado.
- 2 Tais sensores estão presentes no equipamento e interfaceados ao computador, tal que a umidade é lida diretamente no monitor. [outras inúmeras informações também estão disponíveis da mesma forma].
- 3 Deve-se manter um fluxo suficiente para garantir uma boa purga, porém evitando um fluxo muito intenso que poderia consumir rapidamente o nitrogênio líquido disponível, inviabilizando a medida.
- 4 Um dímer é um dispositivo eletrônico que, por exemplo, pode ser utilizado para variar a luminosidade em lâmpadas incandescentes, ao variar a tensão aplicada sobre elas.
- 5 Evidentemente, o *background* previamente obtido (sem a amostra) é utilizado para compensação na medida com a amostra presente. É uma calibração que se faz necessária.
- 6 Cuidado especial deve ser tomado: após o dedo frio ser preenchido por nitrogênio líquido, o vácuo não poderá ser desfeito até que todo o nitrogênio tenha evaporado. Caso se desligue a bomba de vácuo, então sobre toda a estrutura inferior do dedo frio condensar-se-á vapor d'água imediatamente, gerando problemas em futuras medidas.
- 6.5 *Beamsplitter* é o nome dado ao elemento semitransparente que divide a radiação em duas partes, tal que possam interferir e através da figura de interferência se determina a radiação absorvida ou Raman espalhada. Se a medida é no FAR-IR deve-se utilizar um, caso seja no MID-IR outro beamsplitter deve ser utilizado.
- 7 Se o controlador de temperatura não estiver ligado, ao preencher o dedo frio a amostra se resfriará rapidamente sem que qualquer medida tenha sequer sido feita, impossibilitando a medida.
- 8 O heater é ligado ao dedo frio através de um cabo, e os termopares estão ligados a esse cabo.
- 9 É obrigação do estudante zelar por sua segurança e salubridade do ambiente. As janelas aqui mencionadas são compostas por materiais diversos. É necessário conhecer esses materiais e os perigos envolvidos.

## 2.4 EXPERIMENTOS DE ESPALHAMENTO RAMAN E RESFRIAMENTO

Para os experimentos Raman do ácido L-glutâmico fase  $\beta$ , foi utilizado um sistema de micro-Raman na geometria de retro-espalhamento com polarizações variadas: (Z(XX)Z, Z(YY)Z, Z(XY)Z, Z(YX)Z); (Y(XX)Y, Y(ZZ)Y, Y(XZ)Y, Y(ZX)Y); (X(YY)X, X(ZZ)X, X(YZ)X, X(ZY)X) (notação do Porto); Linha de excitação de 532 nm, potência de saída em 150 mW, e 4 acumulações de 30 s em todas as medidas. O modelo utilizado é o T64000, espectrômetro triplo fabricado por *Horiba Jobin-Yvon*. O laser incidente atravessa um conjunto óptico (que inclui lentes, prismas, espelhos, polarizadores, rotatores de polarização e diafragmas) até chegar a amostra focalizado por uma lente de 50 X. A amostra é visualizada através de um monitor cujas imagens provém de uma câmara de vídeo acoplada ao microscópio (marca *Olympus*) que focaliza a amostra. A luz espalhada é detectada por uma CCD (*charge-coupled device*) que se mantém resfriada por nitrogênio líquido.



Figura 2.4.1. Espectrômetro T64000



Figura 2.4.2. Espectrômetro T64000

O monocristal de ácido L-glutâmico analisado tem as seguintes dimensões:  $x_1 = 10$  mm,  $x_2 = 3$  mm e  $x_3 = 1$  mm. Seu resfriamento é feito por um sistema de ciclo fechado de hélio onde o gás é bombeado à ponta do dedo frio de modo a obter temperaturas de até  $\sim 10$  K. O controle de temperatura é completado por outro dispositivo acoplado ao sistema.

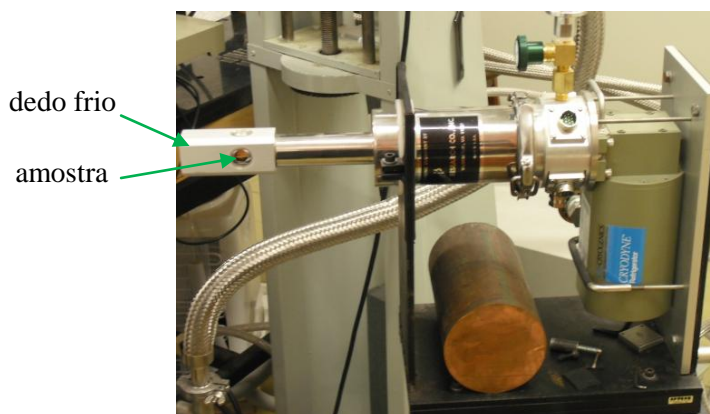


Figura 2.4.3. Dedo frio onde a amostra é colocada.

# CAPÍTULO 3: EXPERIMENTOS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO NA L-VALINA A BAIXAS TEMPERATURAS

## 3.1 A L-valina

A L-valina ( $C_5H_{11}NO_2$ ), à temperatura ambiente, cristaliza-se numa estrutura monoclinica com grupo espacial  $P2_1$  ( $C_2^2$ ), com quatro moléculas por célula unitária [A14]. Os parâmetros da rede são  $a = 9.71 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.27 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.06 \pm 0,02 \text{ \AA}$  e  $\beta = 90.8^\circ \pm 0.02^\circ$  e a estrutura é composta de camadas duplas de moléculas que se estendem paralelamente ao plano (001). Como apontado pela ref. [A14], dentro das camadas as moléculas permanecem unidas por causa de ligações de hidrogênio do tipo  $N - H \cdots O$ . Duas das moléculas de L-valina na célula unitária são do tipo *trans* e as outras duas são do tipo *gauche I* [Figura 3.1(a-b)].

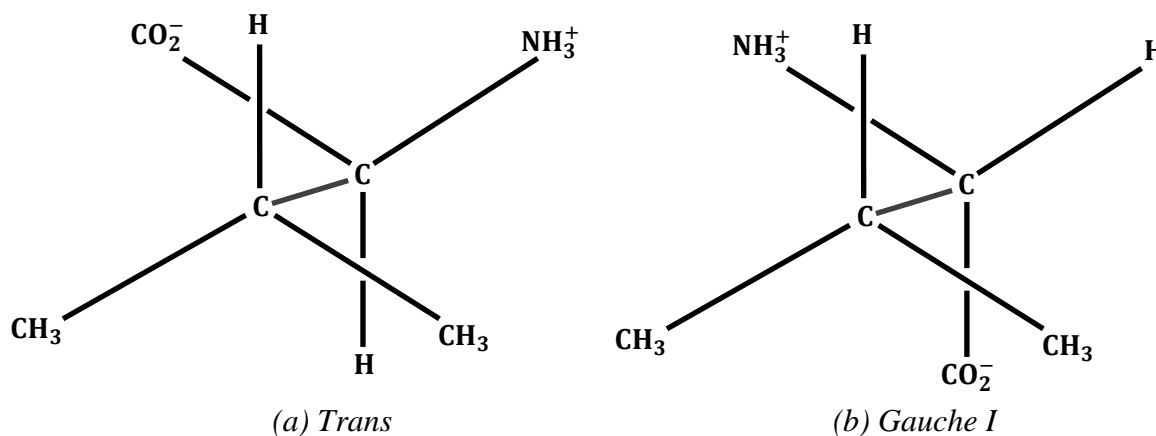


Figura 3.1. Conformações da L-valina – formas (a) *Trans* e (b) *Gauche I*.

Um estudo realizado através da espectroscopia Raman mostrou que a baixas temperaturas o cristal de L-valina sofre uma transição de fase entre 100 e 120 K [A8]. Esta mudança estrutural foi inferida através do comportamento de modos de rede. Mais especificamente, notou-se que uma banda em aproximadamente  $55 \text{ cm}^{-1}$  desaparece quando a temperatura é diminuída e que uma nova banda aparece em  $120 \text{ cm}^{-1}$  [A8]. Análise posterior utilizando experimentos com calor específico confirmou que entre 50 e 150 K esta grandeza sofre uma pequena anomalia [A15].

Mais interessante ainda foi o resultado de espalhamento inelástico de nêutrons que mostrou a presença de um modo em  $120\text{ cm}^{-1}$  em todo o intervalo de temperatura entre 100 e 300 K. Uma vez que a transição de fase foi inferida pelo surgimento da banda em  $120\text{ cm}^{-1}$  no espectro Raman, isto sugere que tal banda é devido a um modo no infravermelho que torna-se ativo no Raman como consequência da transição de fase [A15]. Tal modo aparece a temperaturas abaixo de  $\sim 120\text{ K}$ .

Assim, começamos o núcleo do trabalho examinando as regiões do infravermelho distante (FAR – IR) do cristal de L-valina. Posteriormente será estudada a região do infravermelho médio (MID – IR). Os espectros são obtidos para diversos valores de temperatura, que vão de 100 K até a temperatura ambiente ( $\sim 300\text{ K}$ ), com intervalo de 20 K entre um espectro e outro<sup>1</sup>. Um espectro à temperatura ambiente pós-resfriamento foi obtido para verificação de algum efeito de histeresse ou estudo de reversibilidade em possíveis transições de fase (o espectro superior marcado com uma estrela é o resultado obtido após resfriamento e reaquecimento).

Como metodologia, abordamos o espectro de maneira qualitativa e quantitativa. Aspectos qualitativos referem-se à complexidade do espectro (número de bandas e à geometria das bandas: larguras, intensidades e intensidades relativas). Aspectos quantitativos se referem a deslocamentos (*shifts*), que podem ser na direção de menor ou maior energia (*red shift* ou *blue shift*, respectivamente), curvas  $\omega \times T$ , bem como curvas de regressão (linear, exponencial etc.)<sup>2</sup>.

As curvas de número de onda versus temperatura ( $\omega$  vs T) são apresentadas aqui para todos os modos de vibração, onde se verificou que  $\sim 8\text{ cm}^{-1}$  é um majorante para os deslocamentos<sup>3</sup>. A maioria dos números de onda apresenta um comportamento linear com a temperatura. Entretanto algumas bandas possuem pequenas anomalias, como as bandas em  $\sim 154\text{ cm}^{-1}$  e em  $\sim 214\text{ cm}^{-1}$ , apenas para citar dois exemplos. Por conta disso, escolheu-se traçar os números de onda dos modos ativos no infravermelho em função da temperatura em gráficos separados. Para a classificação dos modos de vibração à temperatura ambiente podemos lançar mão da Tabela 3.1 como referência básica, mas, evidentemente, outras referências devem ser usadas<sup>4</sup>. Para a L-valina a classificação proposta aparece em cada curva  $\omega$  vs T, e uma tabela correspondente (Tabela 3.3) é dada ao fim da seção 3.3.

Tabela 3.1 Quadro resumo das regiões dos modos de vibração

Região espectral	
20 cm <sup>-1</sup> - 200 cm <sup>-1</sup>	modos externos e bandas de baixas energias
50 cm <sup>-1</sup> - 600 cm <sup>-1</sup>	
200 cm <sup>-1</sup> - 450 cm <sup>-1</sup>	vibrações associadas ao esqueleto da estrutura
250 cm <sup>-1</sup>	$\tau(\text{CO}_2^-)$
350 cm <sup>-1</sup> - 420 cm <sup>-1</sup>	$\tau(\text{NH}_3^+)$
600 cm <sup>-1</sup> - 1000 cm <sup>-1</sup>	vibração de deformações do grupo $\text{CO}_2^-$
700 cm <sup>-1</sup>	vibração do tipo <i>bending</i> ( $\text{CO}_2^-$ )
800 cm <sup>-1</sup> - 850 cm <sup>-1</sup>	duas vibrações do tipo <i>rocking</i> $r(\text{CO}_2^-)$
1000 cm <sup>-1</sup> - 1300 cm <sup>-1</sup>	bandas do tipo $\nu(\text{CN})$ , $r(\text{NH}_3^+)$ , $\omega(\text{CH}_3)$
2900 cm <sup>-1</sup> - 3600 cm <sup>-1</sup>	modos do estiramento dos grupos $\text{NH}_3$ e $\text{CH}$ ,

Conforme aprendemos na fundamentação teórica, a teoria de grupos deve ser usada para a determinação do número de modos de vibração, e suas regras de seleção no infravermelho ou Raman. No caso da L-valina, são 4 moléculas por célula unitária e 19 átomos por molécula, o que dá 76 átomos por célula unitária. Seu grupo espacial é  $C_2$ , logo  $C_2$  é o grupo fator. O total de modos vibracionais é dado por  $3 \times 76 = 228$  ( $3N$ ). Utilizando a Eq. (20) do Cap. 1, para o caractere, resulta:  $\chi(E) = 228$  e  $\chi(C_2) = 0$ . Na tabela abaixo temos os caracteres das representações irredutíveis do grupo  $C_2$ , as funções de base de simetria infravermelha ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) e Raman ( $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ,  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ), assim como a representação total ( $\Gamma$ ) que será decomposta.

Tabela 3.2. Tabela de caracteres do grupo  $C_2$ 

$C_2$	$E$	$C_2$	infravermelho	Raman
$A$	1	1	$z, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy,$
$B$	1	-1	$x, y$	$yz, xz$
$\Gamma$	228	0		

Sabe-se que a decomposição em termos das representações irreduzíveis do grupo  $C_2$  é única, e, nesse caso:

$$\Gamma = 114A + 114B.$$

Os modos acústicos devem ser retirados, pois nossa espectroscopia é óptica: as direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  guardam a simetria de translação (acústica), então:  $x$ ,  $y$  e  $z \rightarrow B$ ,  $B$  e  $A$  ( $A + 2B$ ) que devem ser subtraídos do  $\Gamma$  acima, resultando:

$$\Gamma_{\text{ópt}} = 113A + 112B$$

Os quais totalizam 225 modos ópticos, que poderíamos observar em nossos experimentos. Entretanto, por diversos motivos, um número bem menor é observado na prática. Observe que todos os modos podem ser vistos tanto no Raman, quanto no infravermelho (embora não se possa dizer o mesmo para todas as polarizações).

### 3.2 REGIÃO DO INFRAVERMELHO DISTANTE (*FAR-IR*)

O espectro da L-valina é bastante rico de informações, sendo possível observar-se muitos picos e variações nos espectros com a temperatura. Entretanto é necessário um olhar mais cuidadoso, bem como cálculos e curvas para que se façam afirmações mais importantes. Para facilitar a discussão dividiremos os espectros por intervalos.

#### 3.2.1 Intervalo 10 – 260 $\text{cm}^{-1}$

Primeiramente enumeramos todos os picos. Conforme aprendemos no estudo da mecânica quântica, a redução ou aumento de degenerescências correspondem à diminuição ou aumento da simetria, respectivamente. O aumento da simetria, conseqüentemente, é geralmente acompanhado do desaparecimento de modos, assim como a perda de simetria é acompanhada, em geral, do surgimento de modos de vibração<sup>4</sup>.

A Figura 3.2 apresenta o espectro de absorção infravermelha da L-valina no intervalo de 10 – 160  $\text{cm}^{-1}$ . Trata-se de uma região extremamente importante para o estudo das transições de fase, pois está relacionada com a estabilidade da rede cristalina, ou seja, com as ligações intermoleculares. Todavia, é pouco estudada quando comparada à região MID. Note-se que embora a região distante do infravermelho seja considerada entre 40 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , aproveitaremos o espectro obtido para estudo, no intervalo de 10 até 670  $\text{cm}^{-1}$ .

As curvas número de onda versus temperatura ( $\omega \times T$ ), mostradas na Figura 3.3, correspondem à evolução geral dos modos com a temperatura. No eixo vertical sempre um intervalo de 10  $\text{cm}^{-1}$ , que no presente caso é um majorante para a variação do comprimento de onda. Nestes gráficos também está presente a reta de regressão que mais se aproxima à distribuição dos pontos,  $\omega = \omega_0 + \alpha \times T$  (os valores  $\omega_0$  e  $\alpha$  estão imediatamente abaixo do gráfico). Finalmente, à temperatura ambiente há dois pontos, um é obtido antes do resfriamento e o outro após (aquele indicado pela estrela é obtido após).

As Figuras 3.3 a 3.5 apresentam os gráficos das frequências de vários modos (até 160  $\text{cm}^{-1}$ ) em função da temperatura. O modo de número 1 ( $\sim 52 \text{ cm}^{-1}$ ) é bem comportado e tem um deslocamento  $\delta_1 = -1,5 \text{ cm}^{-1}$ . (*red shift*), já os modos 2 ( $\sim 59 \text{ cm}^{-1}$ ) e 3 ( $\sim 65 \text{ cm}^{-1}$ ) parecem convergir a um valor comum ( $59,5 \text{ cm}^{-1}$ ) à temperatura ambiente, com *shifts*  $\delta_2 = -1,1 \text{ cm}^{-1}$  e  $\delta_3 = -5,5 \text{ cm}^{-1}$ . Observa-se também que nos modos 2 e 3 não há uma coincidência exata entre a frequência antes e depois do resfriamento, no restante do espectro ocorre a coincidência. O modo 4

( $\sim 73 \text{ cm}^{-1}$ ) sofre um deslocamento  $\delta_4 = -5,0 \text{ cm}^{-1}$  e apresenta comportamento linear. O modo de número 5 ( $\sim 85 \text{ cm}^{-1}$ ) praticamente não se desloca,  $\delta_5 = 0,15 \text{ cm}^{-1}$ , e o modo 6 ( $\sim 91 \text{ cm}^{-1}$ ) se mantém constante,  $\delta_6 = 0 \text{ cm}^{-1}$ . Os modos 7 ( $\sim 94 \text{ cm}^{-1}$ ) e 8 ( $\sim 98 \text{ cm}^{-1}$ ) são praticamente constantes:  $\delta_7 = 0,5 \text{ cm}^{-1}$  e  $\delta_8 = 0,75 \text{ cm}^{-1}$ . Nos modos 9 e 10 temos uma situação interessante: separados a cerca de 100 K ( $\omega_9 = 102,3 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{10} = 106 \text{ cm}^{-1}$ ), tornam-se um só a  $\sim 120 \text{ K}$  ( $\omega_9 = \omega_{10} = 102,8 \text{ cm}^{-1}$ ). Além disso, tais modos têm um comportamento não linear nesse intervalo de temperatura.

De fato, este valor de temperatura coincide com aquele no qual se acredita que um modo ativo no infravermelho esteja sendo ativado no Raman, conforme discussão no início deste capítulo (além de também representar a temperatura na qual o calor específico sofre uma pequena anomalia). Isso sugere, então, um novo indício da ocorrência da transição de fase sofrida pela L-valina em baixas temperaturas.

Os modos de números 11 ( $\sim 109 \text{ cm}^{-1}$ ), 12 ( $\sim 115 \text{ cm}^{-1}$ ), 13 ( $\sim 119 \text{ cm}^{-1}$ ) e 14 ( $\sim 125 \text{ cm}^{-1}$ ) apresentam comportamento linear e pouco se deslocam ( $\delta_{11} = 0,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{12} = 1,25 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{13} = 0,2 \text{ cm}^{-1}$  e  $\delta_{14} = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ), entretanto o modo 11 é englobado pelo modo lateral em  $\sim 140 \text{ K}$  e o modo 13 praticamente desaparece a  $\sim 100 \text{ K}$  (apesar de ainda poder ser notado). Os picos de número 15 ( $\sim 130 \text{ cm}^{-1}$ ), 16 ( $\sim 137 \text{ cm}^{-1}$ ) e 17 ( $\sim 142 \text{ cm}^{-1}$ ) apresentam comportamentos lineares com pequenas variações no seu número de onda:  $\delta_{15,16,17} < 0,5 \text{ cm}^{-1}$ . O modo de número 18 ( $\sim 148 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{18} = 3,35 \text{ cm}^{-1}$ ) é bem interessante, pois não tem comportamento linear, tanto que a reta de regressão não se ajusta aos pontos. Outro aspecto que deve ser destacado é o fato de próximo a  $120 \text{ cm}^{-1}$  existir um modo ativo no infravermelho que é observado em todo o intervalo de temperatura investigado. Entretanto como já comentado, as medidas de espalhamento inelástico de nêutrons haviam sugerido a existência de um modo no infravermelho que se tornava ativo no Raman abaixo de  $120 \text{ K}$  [A15]. Este modo é exatamente o modo de número 13 que aparece nos espectros da Figura 3.2.

Na Figura 3.5 é possível observar um aspecto bastante curioso do número de onda do modo em  $\sim 154 \text{ cm}^{-1}$ . O comportamento de tal modo mostra-se como uma espécie de degrau. Um comportamento do tipo degrau foi observado anteriormente no parâmetro cristalográfico  $c$  da L-alanina, tendo sido interpretada como consequência de uma mudança conformacional progressiva do grupo  $\text{NH}_3^+$  do referido aminoácido [A16]. Posteriormente, a análise utilizando espectroscopia Raman mostrou que alguns modos possuem números de onda cujo comportamento térmico lembra ligeiramente o comportamento de degraus

vislumbrado anteriormente pela difração de raios-X [A17]. Os resultados obtidos pela espectroscopia Raman foram interpretados como micro-transições conformacionais, acompanhadas pelo rearranjo das ligações de hidrogênio. É provável que algo semelhante seja a justificativa para o comportamento da banda em  $154\text{ cm}^{-1}$  na L-valina.

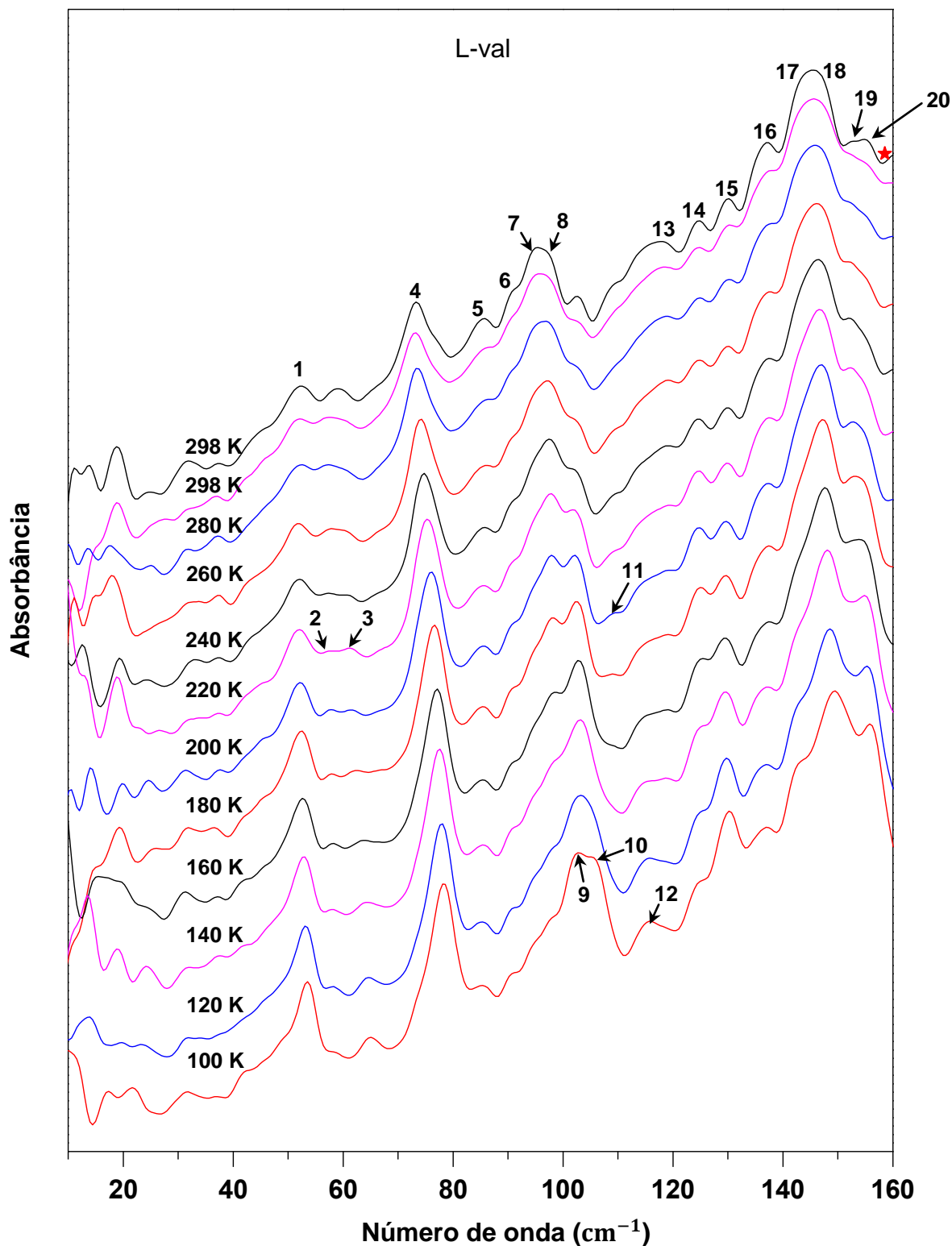


Fig. 3.2 Espectros de absorção infravermelha na região FAR da L-valina ( $10 - 160\text{ cm}^{-1}$ )

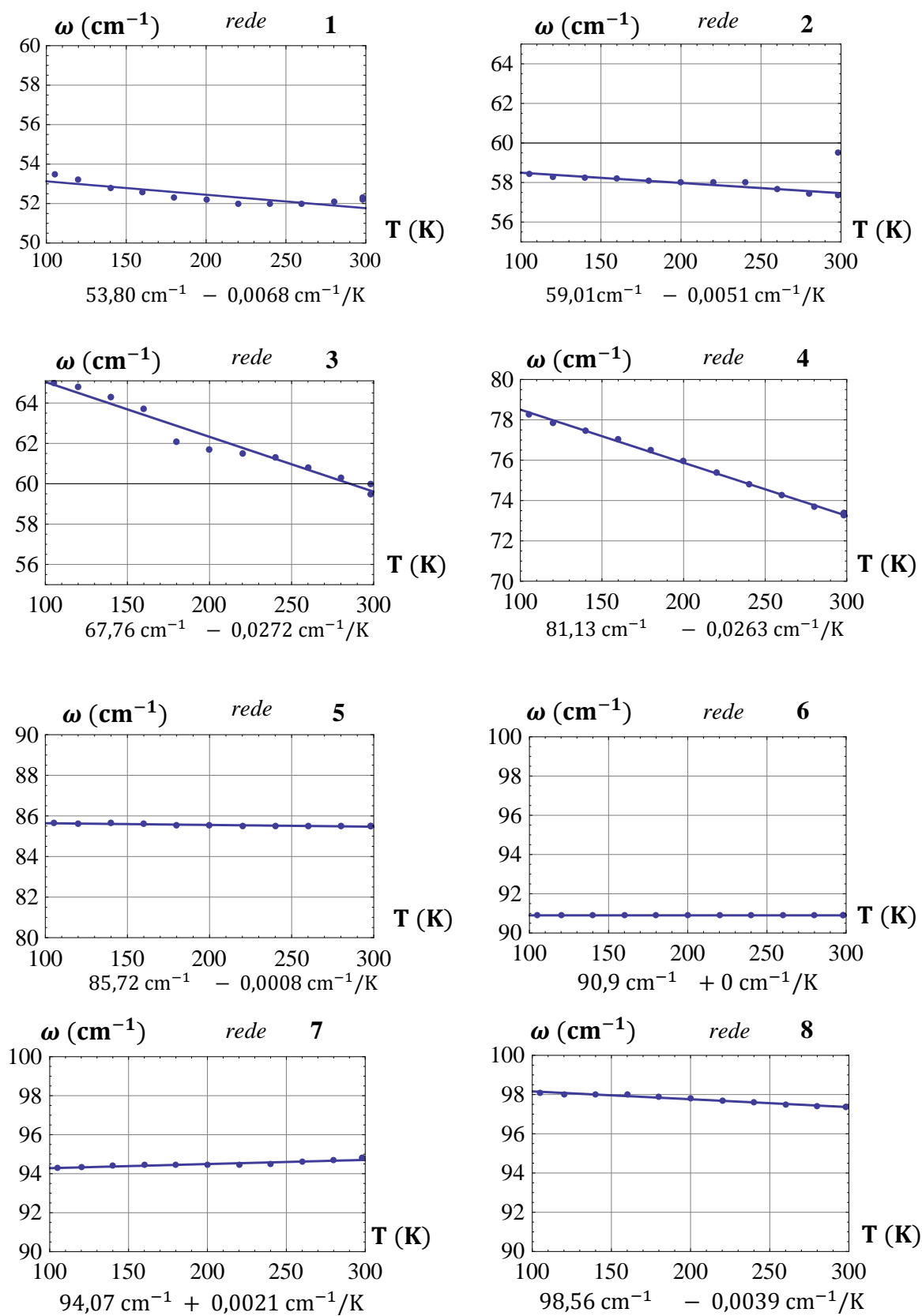


Fig. 3.3: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina na região espectral  $60 - 100 \text{ cm}^{-1}$

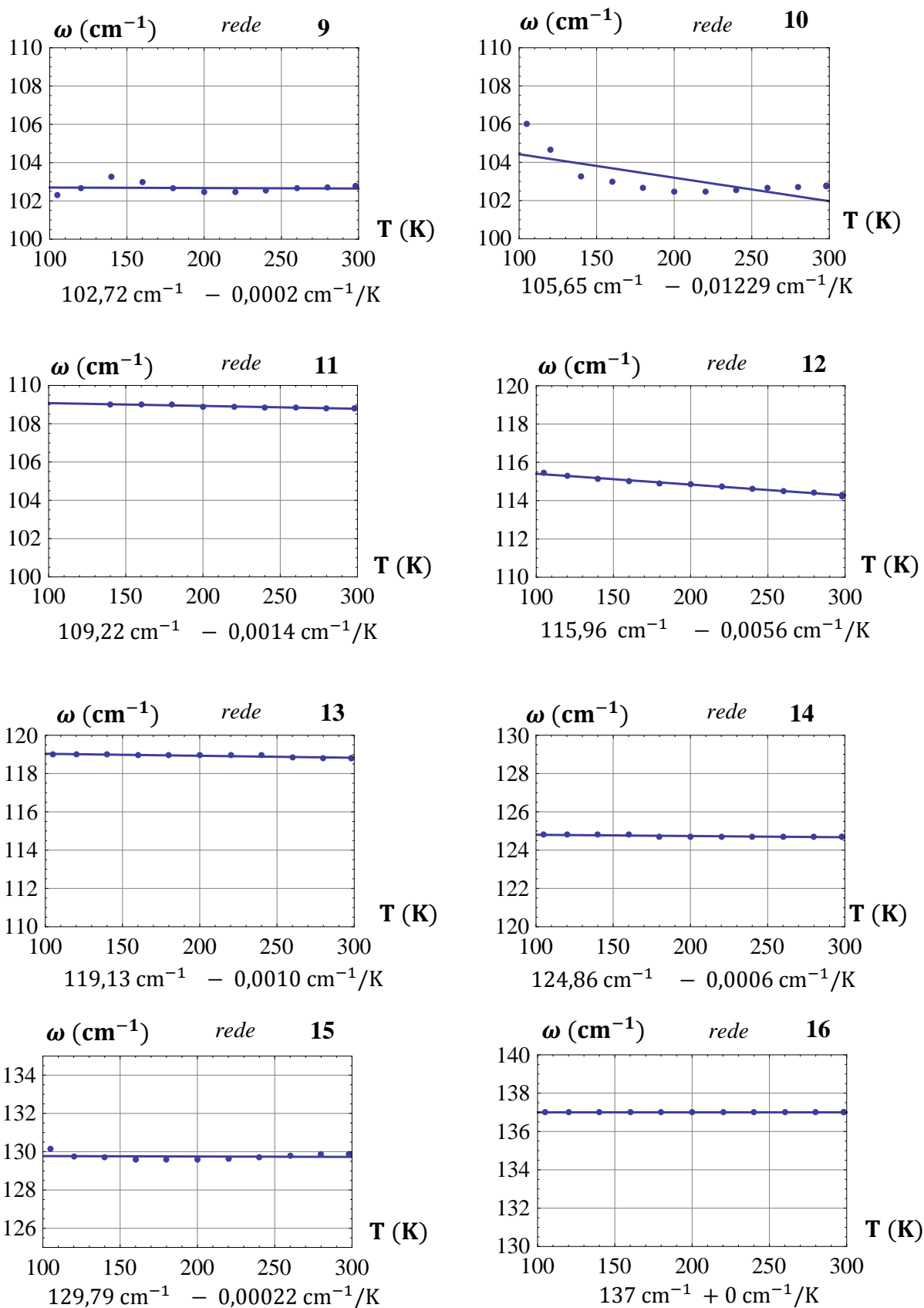


Fig. 3.4: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 100 e 140  $\text{cm}^{-1}$

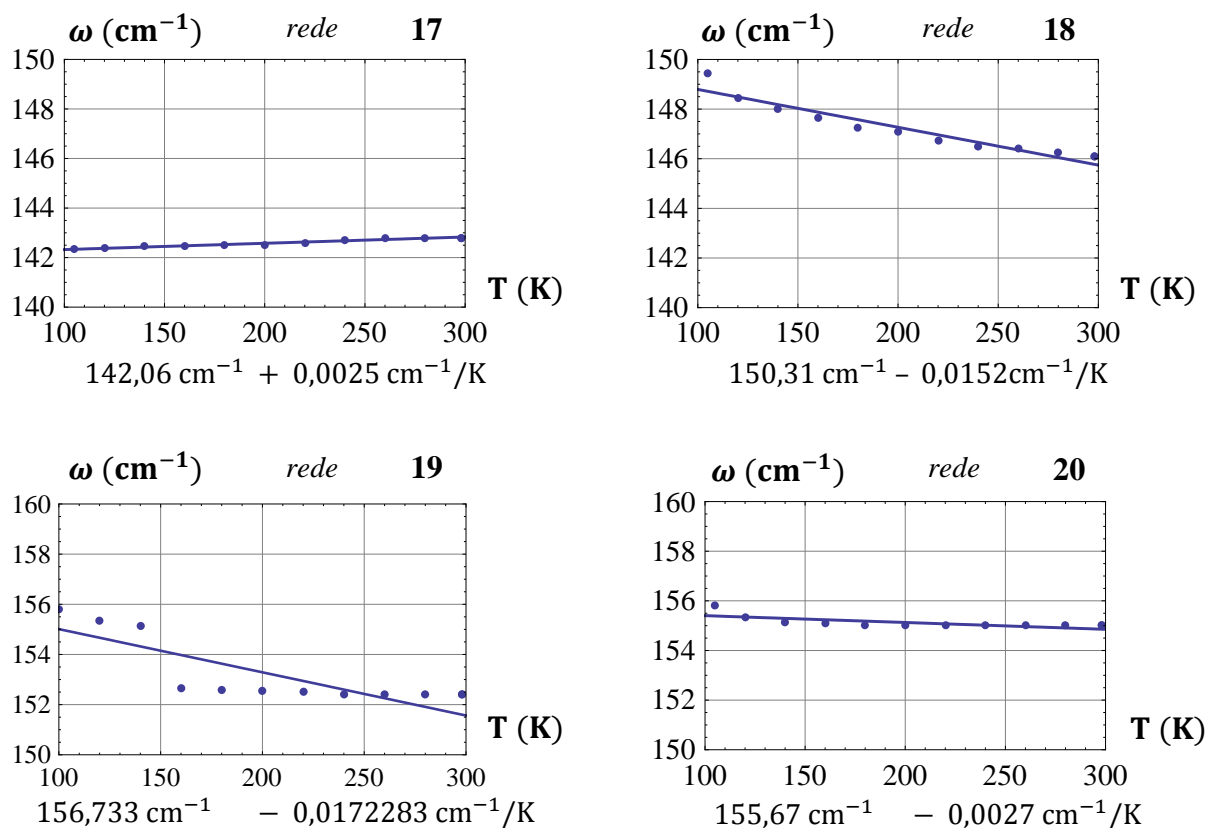


Fig. 3.5: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina na região espectral 140 e 160 cm<sup>-1</sup>. Observe-se em particular o comportamento similar ao de degrau apresentado pelo modo em ~154 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2.2 Intervalo 160 – 310 cm<sup>-1</sup>

A Figura 3.6 apresenta espectros de infravermelho da L-valina no intervalo 150 – 310 cm<sup>-1</sup>. Os modos 21, 22 e 23 juntam-se em apenas um ( $\omega_{21,22,23} = 167,8 \text{ cm}^{-1}$ ) a baixas temperaturas. Entre 100 e 120 K tornam-se dois ( $\omega_{21,22} = 165,4 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{23} = 167,9 \text{ cm}^{-1}$ ) e entre 220 e 240 K tornam-se três modos: ( $\omega_{21} = 160 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{22} = 164,2 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{23} = 168,3 \text{ cm}^{-1}$ ). Além disso, a Figura 3.7 mostra que os modos 21 e 22 tem comportamento completamente não linear. Tais fatos vistos em conjunto são indício adicional de ocorrência de transição de fase. O modo 24 é constante ( $\delta = 0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{24} = 179,7 \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que o de número 25 ( $\omega_{25} = \sim 186 \text{ cm}^{-1}$ ) exibe comportamento ligeiramente não linear (Fig. 3.7), onde a reta não se ajusta aos pontos. Claramente, o modo de número 26 ( $\omega_{26} = 190 \text{ cm}^{-1}$ ) se mostra consonante aos modos 9, 10, 21, 22 e 23, posto que desaparece no resfriamento de 120 a 100 K, além de também apresentar comportamento não-linear (vide Fig 3.7). O modo 27 ( $\omega_{27} = \sim 195 \text{ cm}^{-1}$ ) também não se ajusta a uma reta, mas parece desaparecer a temperaturas

próxima do ambiente ( $> 280\text{ K}$ ). Os modos 28 ( $\omega_{28} = \sim 200\text{ cm}^{-1}$ ) e 29 ( $\omega_{29} = \sim 205\text{ cm}^{-1}$ ) são bem comportados e pouco se deslocam ( $\delta_{28,29} < 1\text{ cm}^{-1}$ ). Os modos de número 30 e 31, interessantemente tornam-se um só a baixas temperaturas e de maneira descontínua (como pode ser observado na Fig. 3.6), novamente no intervalo 120 – 100 K. Já o modo 32 exhibe comportamento não-linear e tem a intensidade bastante aumentada com o decréscimo da temperatura. O modo 33 é praticamente constante ( $\delta_{33} = 0,1\text{ cm}^{-1}$ ), embora seja pouco perceptível a 100 K. O modo de número 34 se desloca bastante ( $\delta_{34} = 4\text{ cm}^{-1}$ ) e tem comportamento não-linear.

A Figura 3.9 apresenta os números de onda dos modos da L-valina ativos no infravermelho em função da temperatura para o intervalo espectral entre 270 e 310  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta figura encontram-se os  $\frac{d\omega}{dT}$  dos modos classificados com números 37 a 43. Os modos 35, 36 e 37 possuem números de onda praticamente constantes, enquanto que o de número 38 desaparece a baixas temperaturas. Os modos 39 ( $\omega_{39} = 275,2\text{ cm}^{-1}$ ) e 40 ( $\omega_{39} = 280\text{ cm}^{-1}$ ) se aproximam de uma convergência a um único modo, novamente entre 100 e 120 K, sendo que o modo de número 39 não se ajusta à regressão linear. O modo de número 41 ( $\omega_{41} = 284\text{ cm}^{-1}$ ) é bem comportado, mas o modo 42 ( $\omega_{42} = \sim 287\text{ cm}^{-1}$ ) é não-linear. O modo 43 ( $\omega_{43} = \sim 305,5\text{ cm}^{-1}$ ) a temperaturas entre 100 e 120 K tem curvatura acentuada (não sendo possível ajuste por reta), o que reforça os vários indícios de transição de fase já apresentados nesse mesmo intervalo de temperatura.

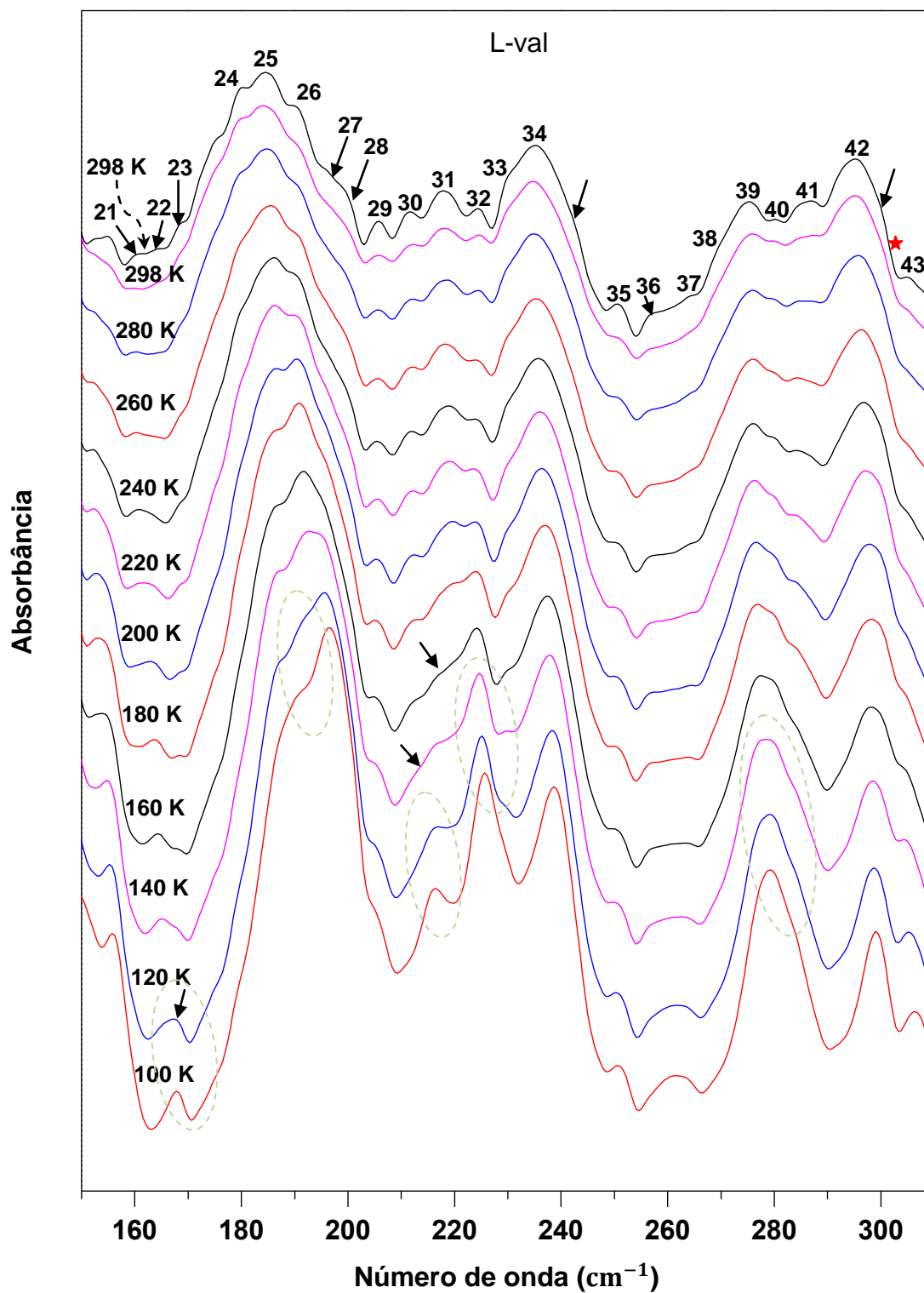


Fig. 3.6. Espectros de absorção infravermelha na região FAR da L-valina ( $150 - 310 \text{ cm}^{-1}$ )

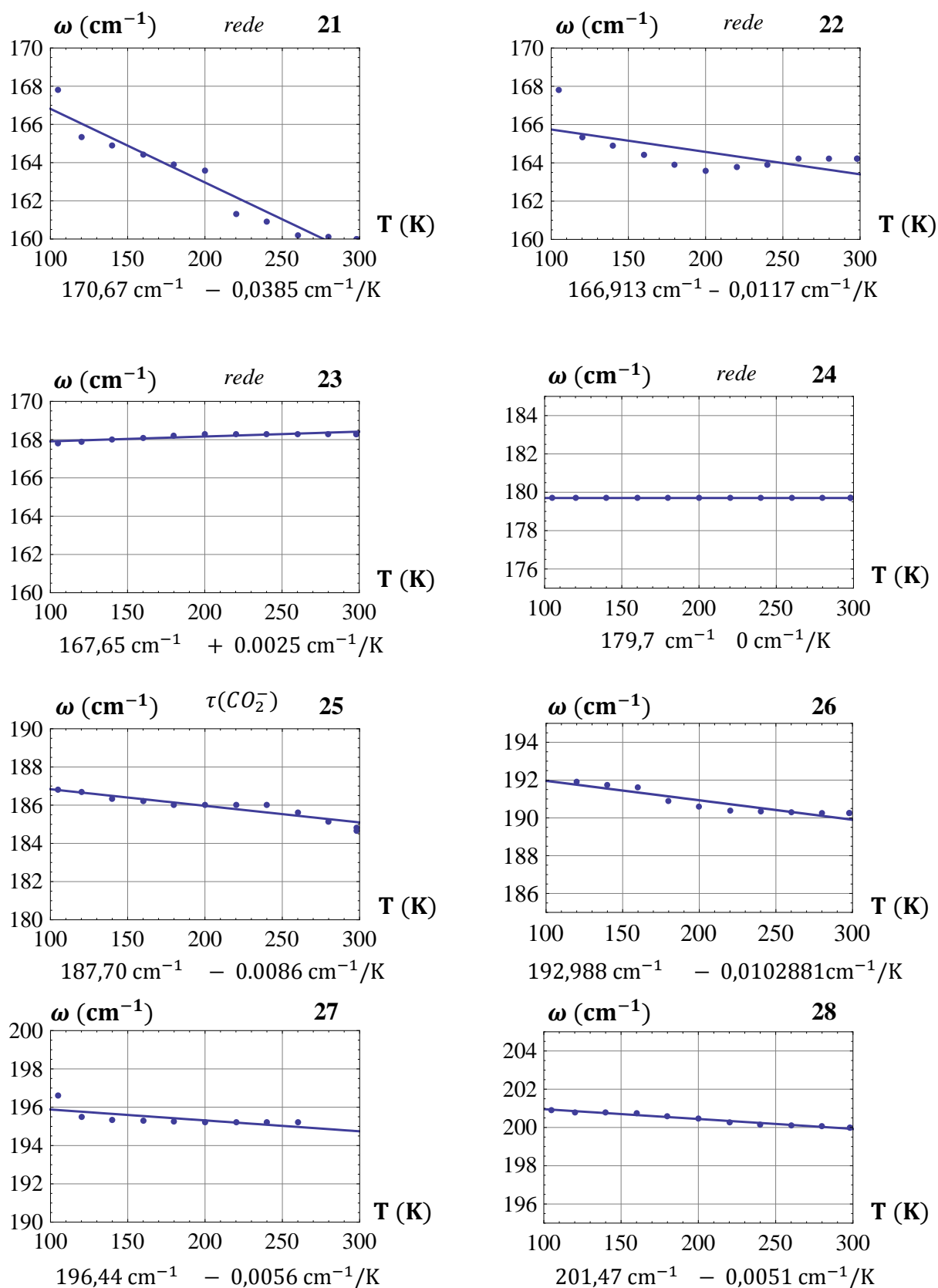


Fig. 3.7: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo espectral entre 170 e 205  $\text{cm}^{-1}$ .

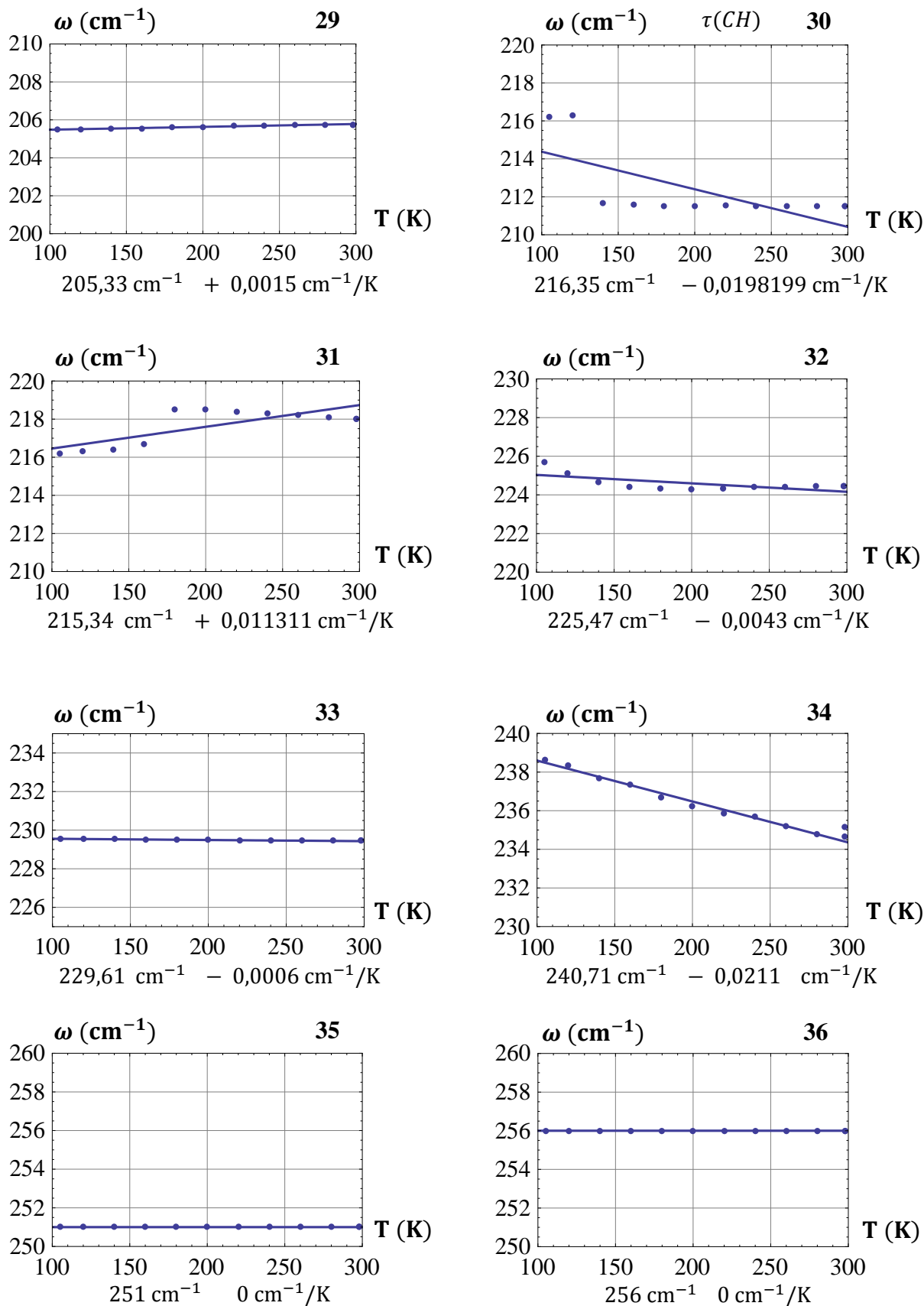


Fig. 3.8: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo espectral entre 200 e 260  $\text{cm}^{-1}$ .

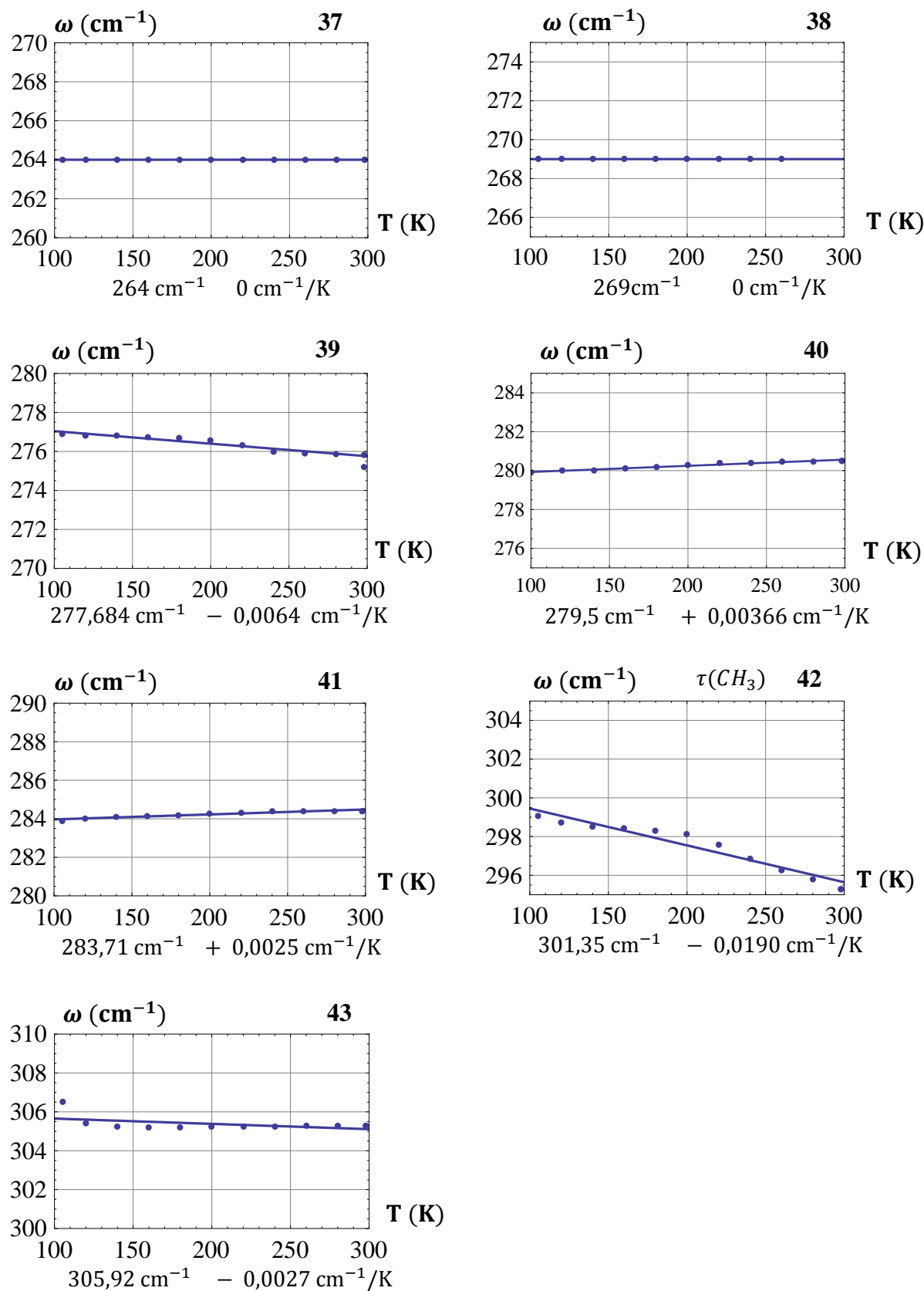


Fig. 3.9: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo espectral entre 270 e 310  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.3 Intervalo 310 – 670 $\text{cm}^{-1}$

As Figuras 3.10 e 3.11 apresentam os espectros infravermelho da L-valina em função da temperatura para as regiões espectrais 310 – 460 e 460 – 670  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A ideia em separar em pequenas regiões, novamente, é permitir que detalhes que seriam difíceis de serem vislumbrados numa região mais extensa, possam ser vistos com mais facilidade. Nestas duas figuras destacam-se o aumento da intensidade das bandas marcadas pelos números 51, 53 e 59 durante o resfriamento da amostra. Também é possível observar que em torno de 610  $\text{cm}^{-1}$  aparecem várias bandas de baixa intensidade que vão mudando de intensidade à medida que a temperatura é diminuída.

As Figuras 3.12 a 3.14 apresentam os números de onda dos modos ativos no infravermelho da L-valina no intervalo 300 – 550  $\text{cm}^{-1}$  em função da temperatura. Nestas figuras encontram-se também os ajustes lineares para todos os pontos experimentais do referido intervalo espectral.

Os modos 44 ( $\omega_{44} = \sim 313 \text{ cm}^{-1}$ ), 45 ( $\omega_{45} = \sim 313 \text{ cm}^{-1}$ ), 46 ( $\omega_{46} = \sim 322 \text{ cm}^{-1}$ ) e 47 ( $\omega_{47} = \sim 326 \text{ cm}^{-1}$ ) são constantes ( $\delta < 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ) embora os modos 44 e 45 (de baixas intensidades) pareçam desaparecer a 100 K. Já os modos de número 48 e 49 (mF,  $\omega_{48} = \sim 333 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{49} = \sim 338 \text{ cm}^{-1}$ ) são lineares. Os modos 50 e 51 também são constantes ( $\delta = 0 \text{ cm}^{-1}$ ). O modo 52 possui um ombro que lhe dá a forma assimétrica a altas temperaturas (“*aliasing effect*”), mas a baixas temperaturas tornam-se mais distintos. Os modos 53 ( $\omega_{53} = \sim 396 \text{ cm}^{-1}$ ), 54 ( $\omega_{54} = \sim 404 \text{ cm}^{-1}$ ) e 55 ( $\omega_{55} = \sim 429 \text{ cm}^{-1}$ ) sofrem “*red shifts*” conforme cresce a temperatura e são aproximadamente lineares. Os modos de número 56 ( $\omega_{56} = \sim 440 \text{ cm}^{-1}$ ) e 57 ( $\omega_{57} = \sim 471 \text{ cm}^{-1}$ ) apresentam números de onda praticamente constantes. Os modos 58 e 59 mostram deslocamentos severos. Por fim temos o pico mais intenso de todos, que parece ser dois picos ( $\omega_{60} = \sim 544 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{61} = \sim 547 \text{ cm}^{-1}$ ) e não são lineares.

Os círculos destacados nos espectros (Figura 3.5) são os pontos quentes desse estudo, que sugerem novamente que entre 100 e 120 K muito provavelmente ocorre uma transição de fase: desdobramento de modos na região dos modos da rede ( $\sim 105 \text{ cm}^{-1}$ ), desaparecimento de modos ( $\sim 105 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 192 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 217 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 277 \text{ cm}^{-1}$ ) acompanhados de alterações em regiões de modos internos ( $\sim 505 \text{ cm}^{-1}$ ) além de comportamentos não lineares ( $\sim 147 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 192 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 196 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 225 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 305 \text{ cm}^{-1}$ ) nesse intervalo (100 – 120 K) de temperatura. O modo de número 13 se

torna Raman ativo acima de 120 K, mas é infravermelho ativo em todo o intervalo, embora fraco.

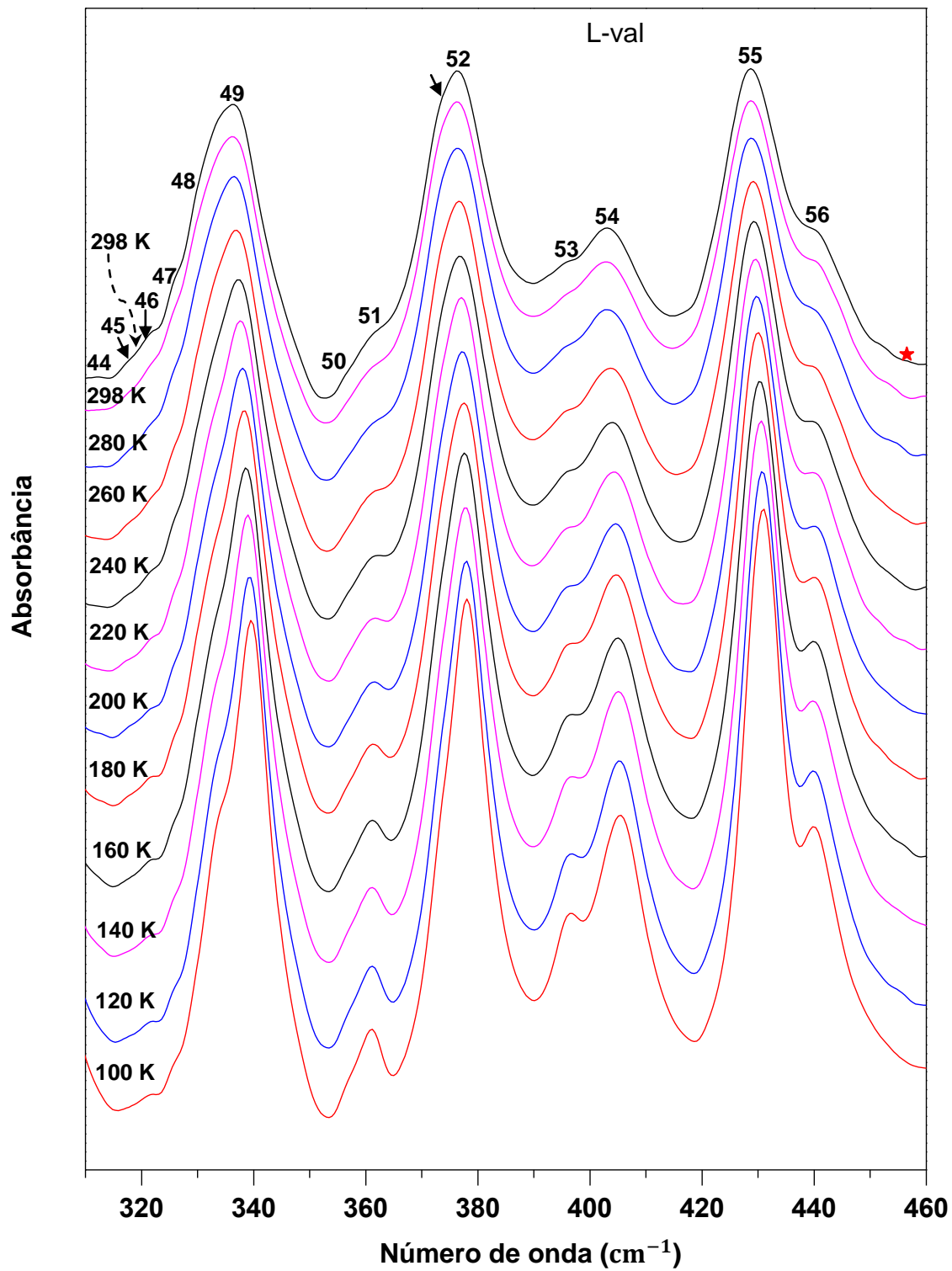


Fig. 3.10 Espectros de absorção infravermelha na região FAR da L-valina ( $310 - 460 \text{ cm}^{-1}$ )

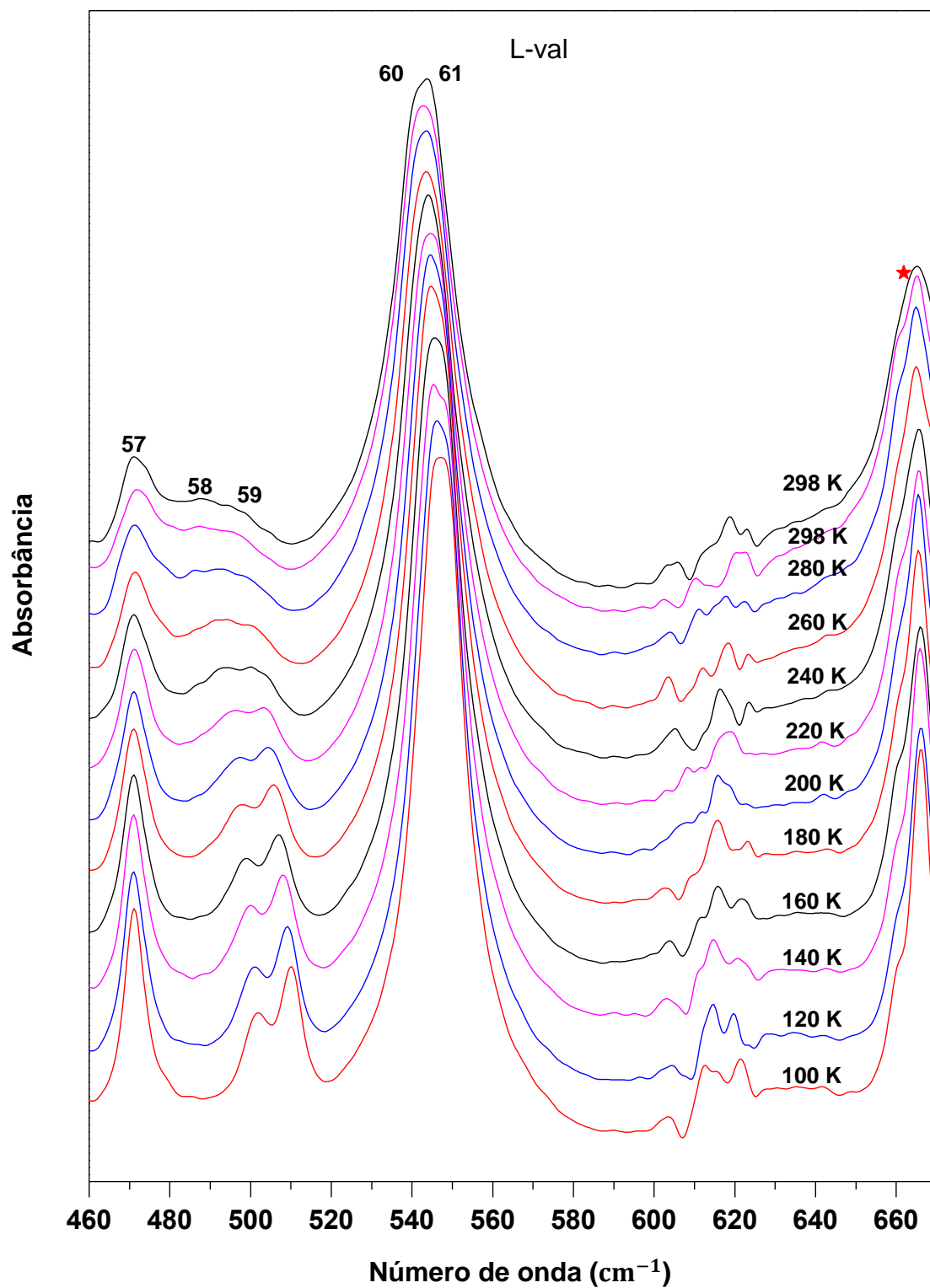


Fig. 3.11. Espectros de absorção infravermelha na região FAR da L-valina ( $460 - 670 \text{ cm}^{-1}$ )

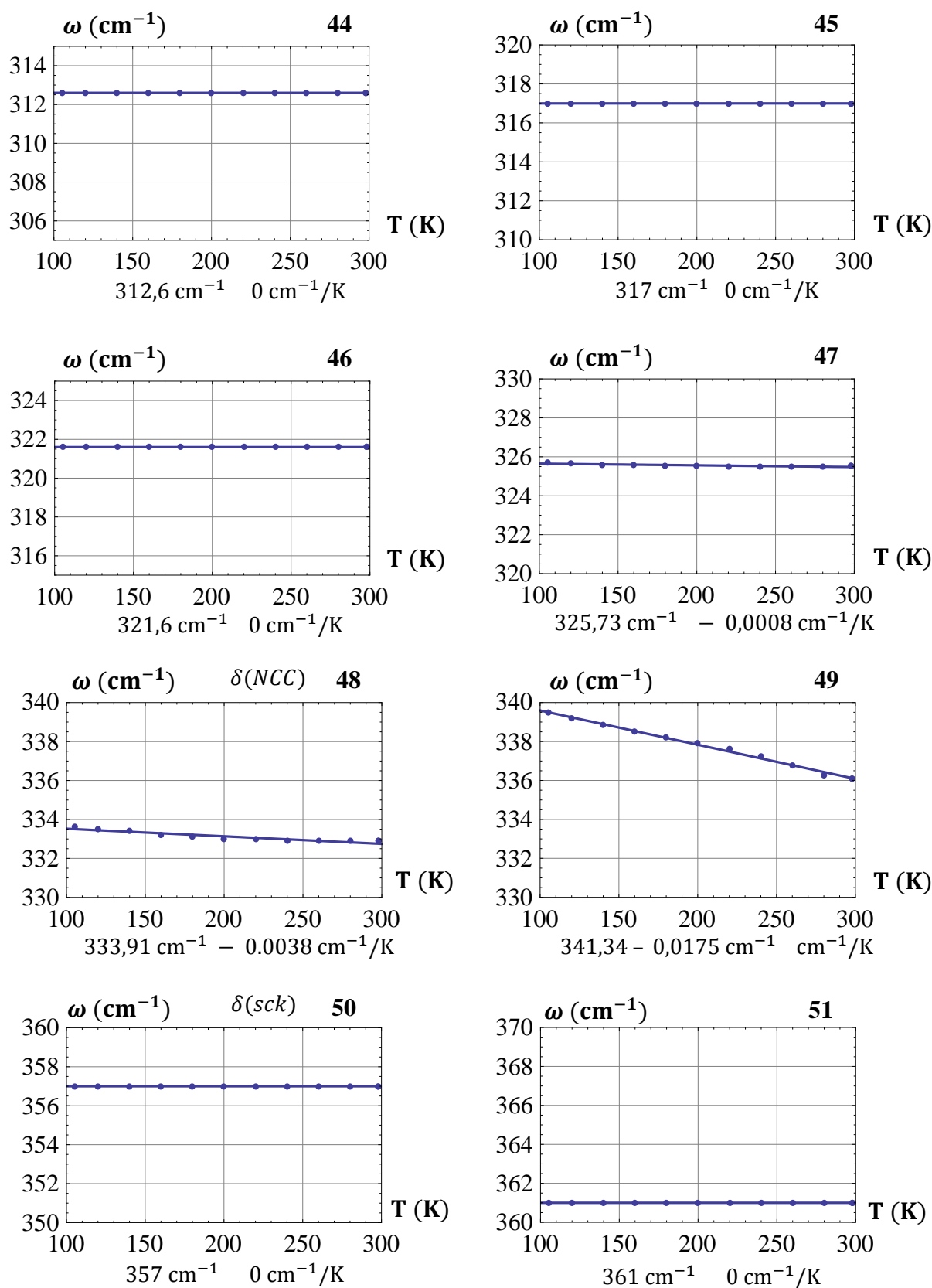


Fig. 3.12: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo espectral entre 300 e 370  $\text{cm}^{-1}$ .

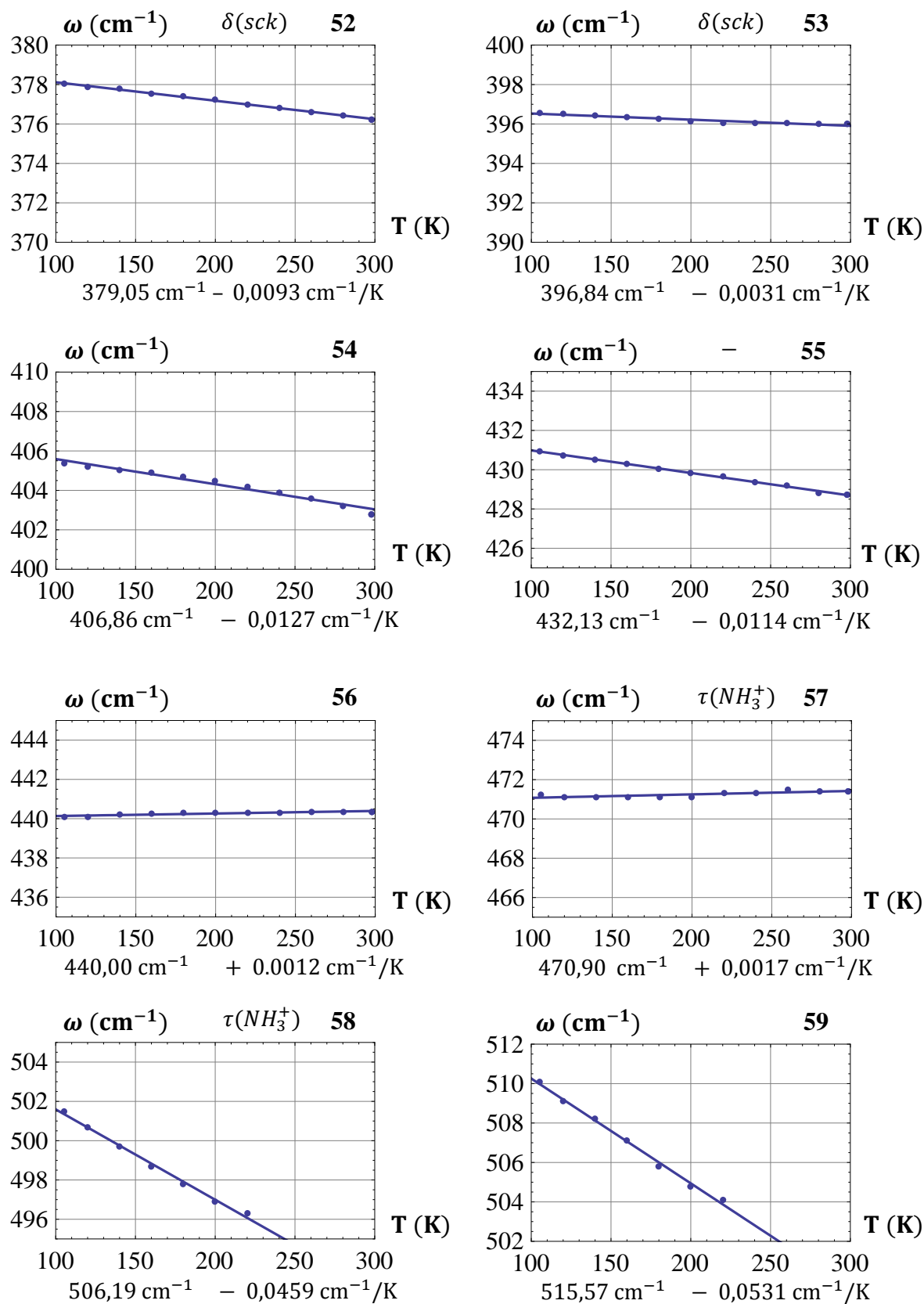


Fig. 3.13: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 370 e 520  $\text{cm}^{-1}$ .

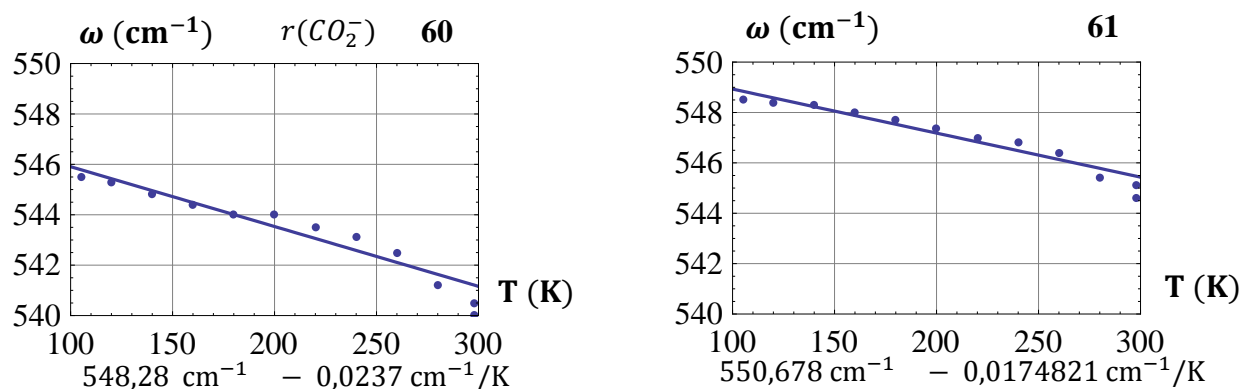


Fig. 3.14: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 540 e 550 cm<sup>-1</sup>.

### 3.3 REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO (MID-IR)

Na seção anterior discutiu-se os modos da L-valina ativos no infravermelho, na região de infravermelho distante. Nesta seção discutiremos os modos do aminoácido ativos no infravermelho na região do infravermelho médio.

A região do infravermelho médio engloba a maioria dos modos internos do material (apenas lembrando, alguns modos na região espectral 200 – 500 cm<sup>-1</sup>, que são visíveis no infravermelho distante, também podem ser considerados modos internos).

Assim como na região do infravermelho distante, estão dispostas as curvas  $\omega \times T$  e uma classificação proposta em cada uma delas. Ao final dessa seção a tabela de classificação, adicionada de informações sobre medidas Raman feitas entre 11 e 300 K.

#### 3.3.1 Intervalo 660 – 860 cm<sup>-1</sup>

A Figura 3.15 apresenta os espectros infravermelhos da L-valina em diversas temperaturas no intervalo de frequência entre 660 e 860 cm<sup>-1</sup>. Nesta região espectral não é observada nenhuma grande anomalia nas intensidades ou frequências dos modos, diferentemente do que foi observado em regiões anteriores que mostraram indícios de transição de fase sofrida pelo cristal.

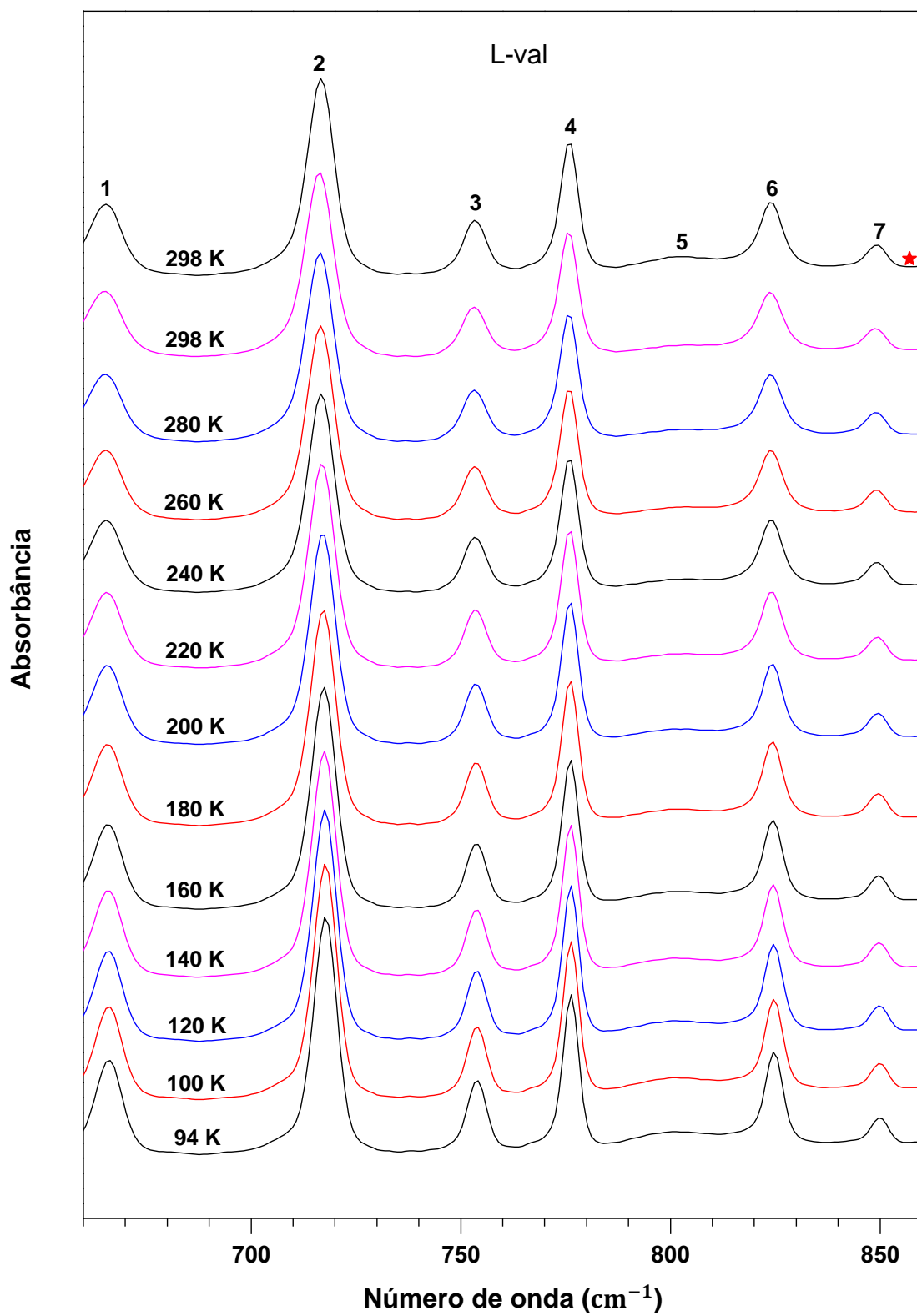


Fig. 3.15. Espectros de absorção infravermelha na região 660 – 860  $\text{cm}^{-1}$

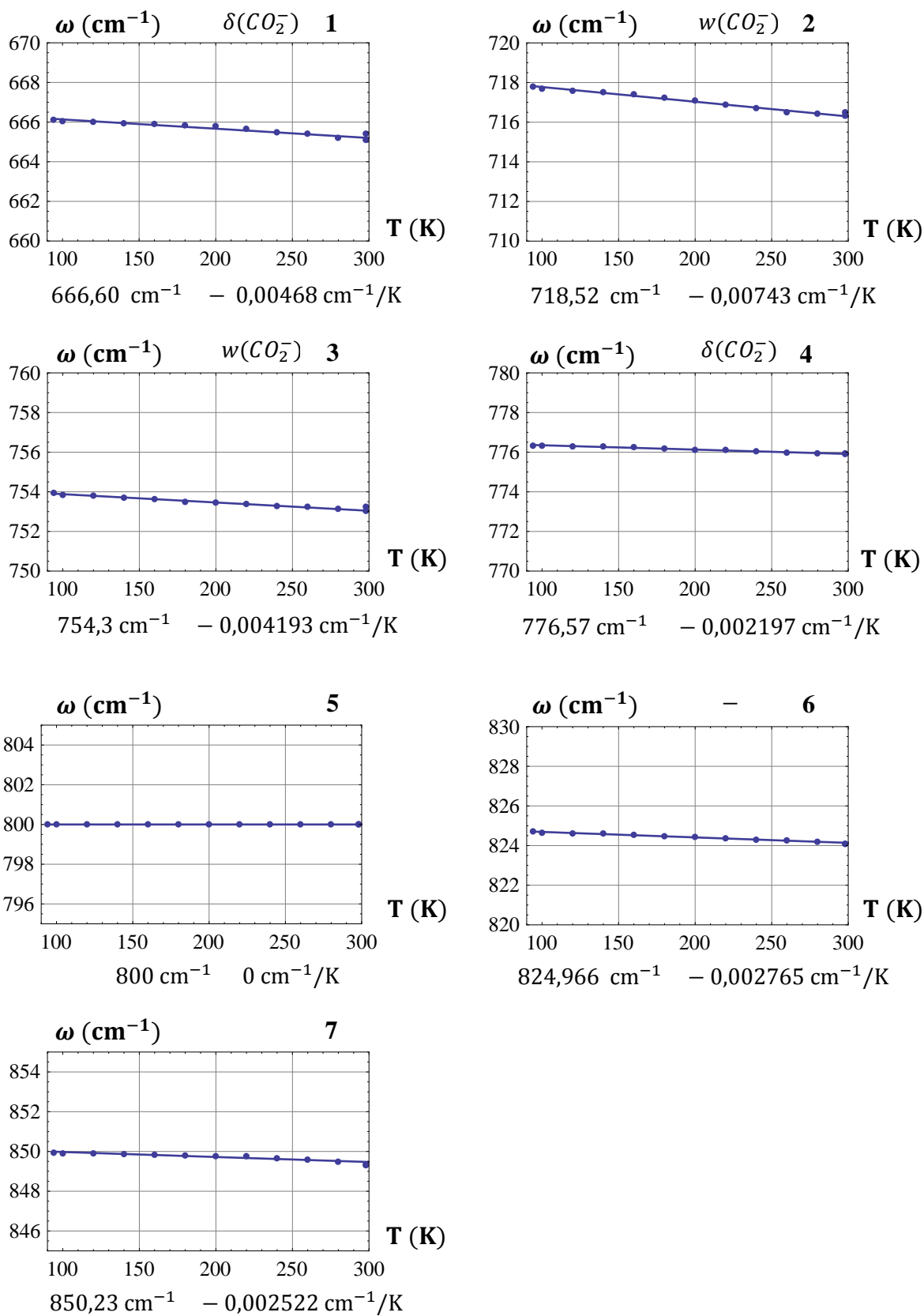


Fig. 3.16: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 660 e 860  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.2 Intervalo 870 – 1070 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 3.17 apresenta os espectros infravermelho da L-valina no intervalo espectral entre 870 e 1070  $\text{cm}^{-1}$  para diversas temperaturas. Nesta região espectral são encontrados os modos vibracionais que estão associados principalmente à vibrações de estiramento do tipo CC (até 970  $\text{cm}^{-1}$ ) e à vibrações de estiramento do tipo CN (aquelas com números de onda superiores a 1000  $\text{cm}^{-1}$ ). Claramente, não se observam mudanças substanciais nos espectros que possam ser associadas com a transição de fase sofrida pelo cristal.

Para a maioria dos modos observados percebe-se que os números de onda aumentam com o resfriamento, embora para uns poucos, o número de onda praticamente permaneça constante. O mais importante é o fato de que nenhum modo desaparece ou aparece no intervalo de temperatura analisado.

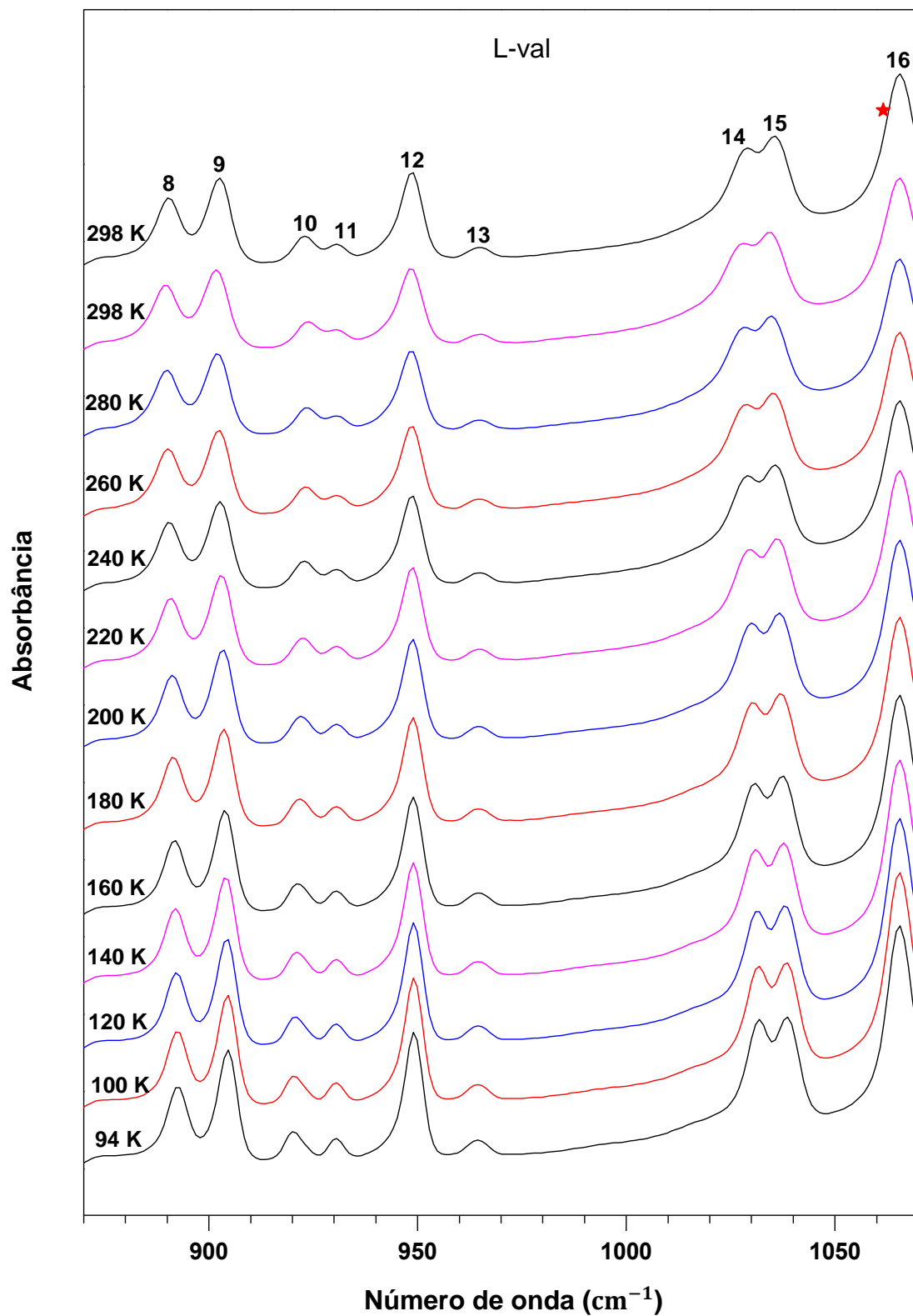


Fig. 3.17 Espectros de absorção infravermelha na região  $870 - 1070 \text{ cm}^{-1}$

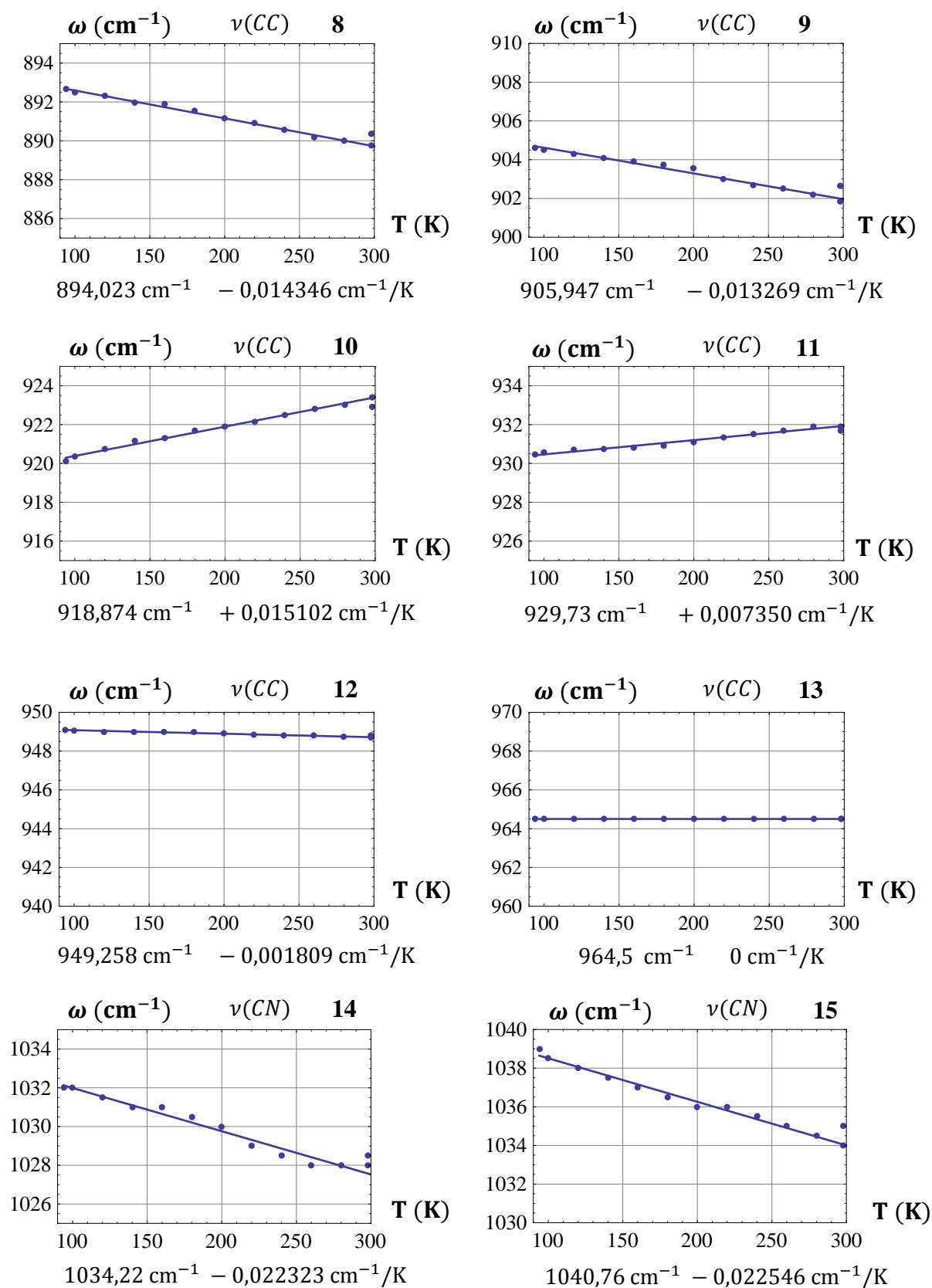


Fig. 3.18 (a): Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 870 e 1040  $\text{cm}^{-1}$ .

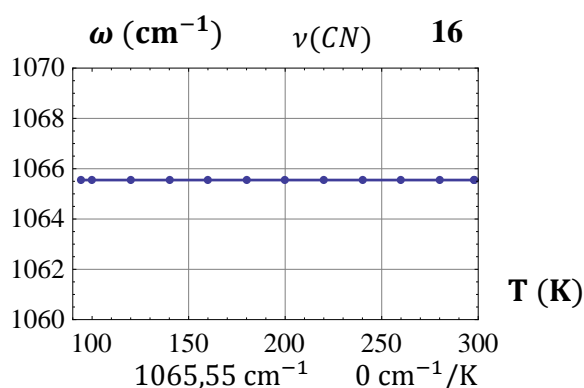


Fig. 3.18 (b): Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 1060 e 1070  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.3 Intervalo 1100 – 1700 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 3.19 apresenta os espectros infravermelho da L-valina no intervalo entre 1100 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  para vários valores de temperatura. Levando-se em conta um estudo realizado por espectroscopia Raman na L-valina, classificou-se tentativamente todos os modos nesta região como sendo devidos principalmente ao *rocking* do  $\text{NH}_3^+$ ,  $r(\text{NH}_3^+)$  [A8].

A Figura 3.21 apresenta, para o intervalo espectral entre 1300 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , diversos espectros infravermelho do cristal de L-valina. Neste intervalo são esperados serem observadas bandas associadas a modos do tipo deformação do CH e do  $\text{CH}_3$ ,  $\delta(\text{CH})$  e  $\delta(\text{CH}_3)$ . Estes modos, por não estarem diretamente relacionados às ligações de hidrogênio, devem ser menos sensíveis à transição de fase. De fato, observando-se a evolução dos espectros infravermelho nas Figuras 3.22 e 3.23 não se percebem grandes mudanças que possam sugerir a ocorrência de transição de fase no intervalo 100 – 120 K.

A região 1500 – 1700  $\text{cm}^{-1}$  dos modos infravermelho da L-valina é apresentada na Figura 3.24. Nesta região também não são observadas grandes mudanças espectrais, a não ser a diminuição bastante acentuada da largura de linha de algumas das bandas. A largura de linha é devida tanto ao número e intensidade de ligações químicas presentes (por exemplo, na água o estiramento OH é bastante largo devido à varias ligações de hidrogênio) quanto por efeitos de anarmonicidade. Em temperaturas mais baixas é esperado, portanto, que as bandas no infravermelho sejam mais finas, uma vez que o sistema como um todo encontra-se mais ordenado. É assim, pois a área sob cada pico é

conservada, posto que está ligada à relação de incerteza  $\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$ , onde  $\Delta t$  corresponde ao tempo de vida do estado e  $\Delta E$  a incerteza na energia.

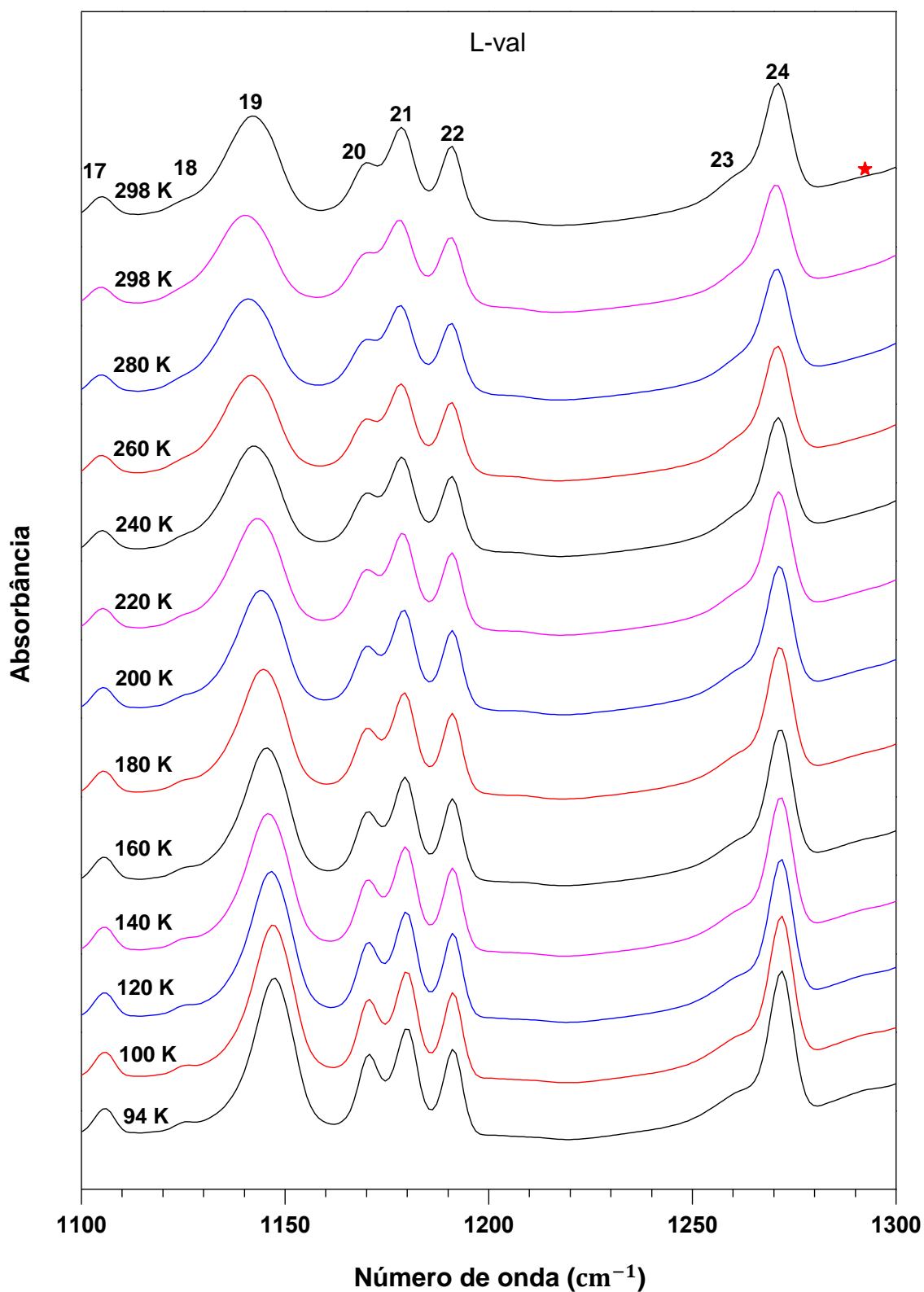


Fig. 3.19. Espectros de absorção infravermelha na região 1100 – 1300  $\text{cm}^{-1}$ .

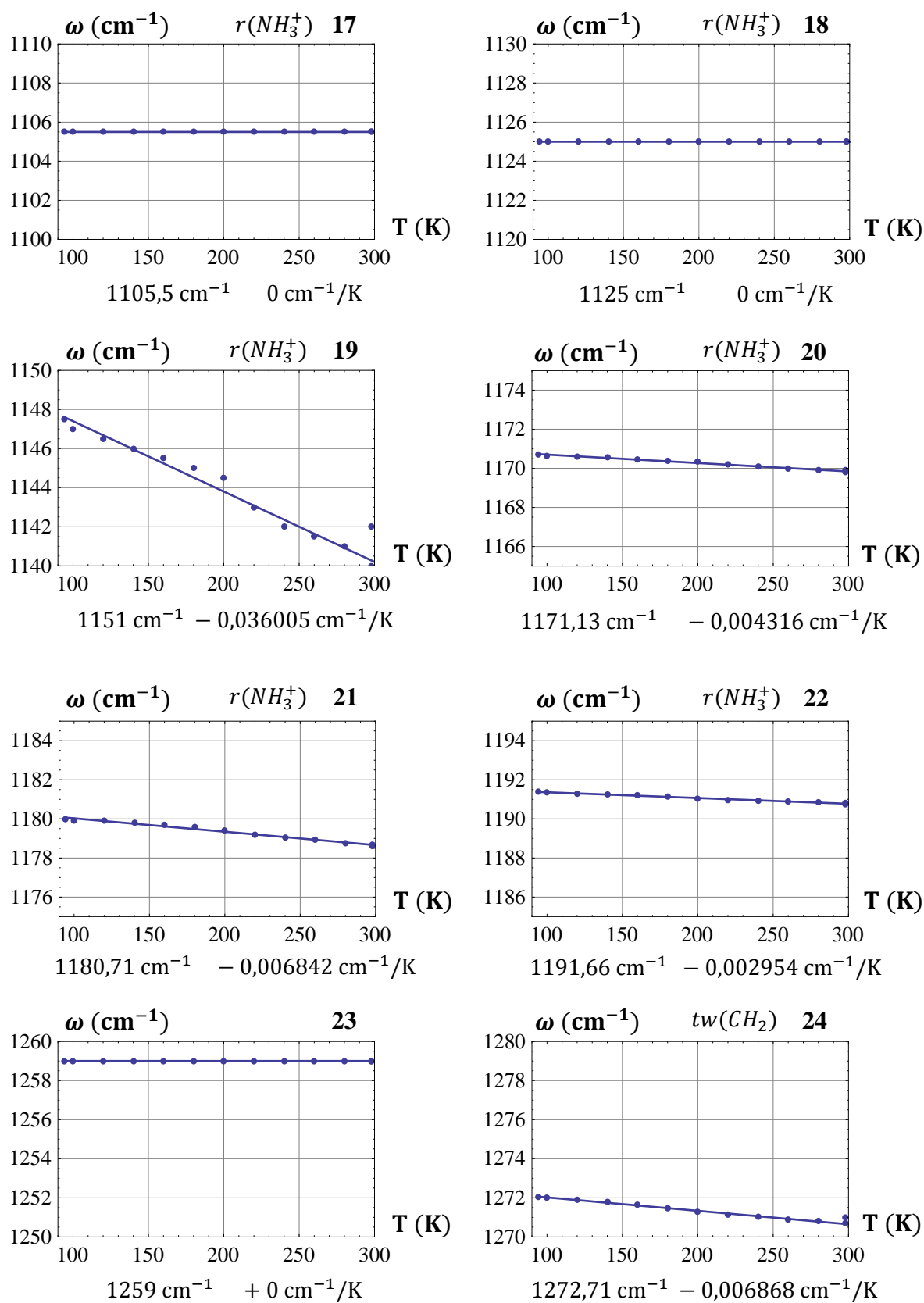


Fig. 3.20: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre  $1100$  e  $1300 \text{ cm}^{-1}$ .

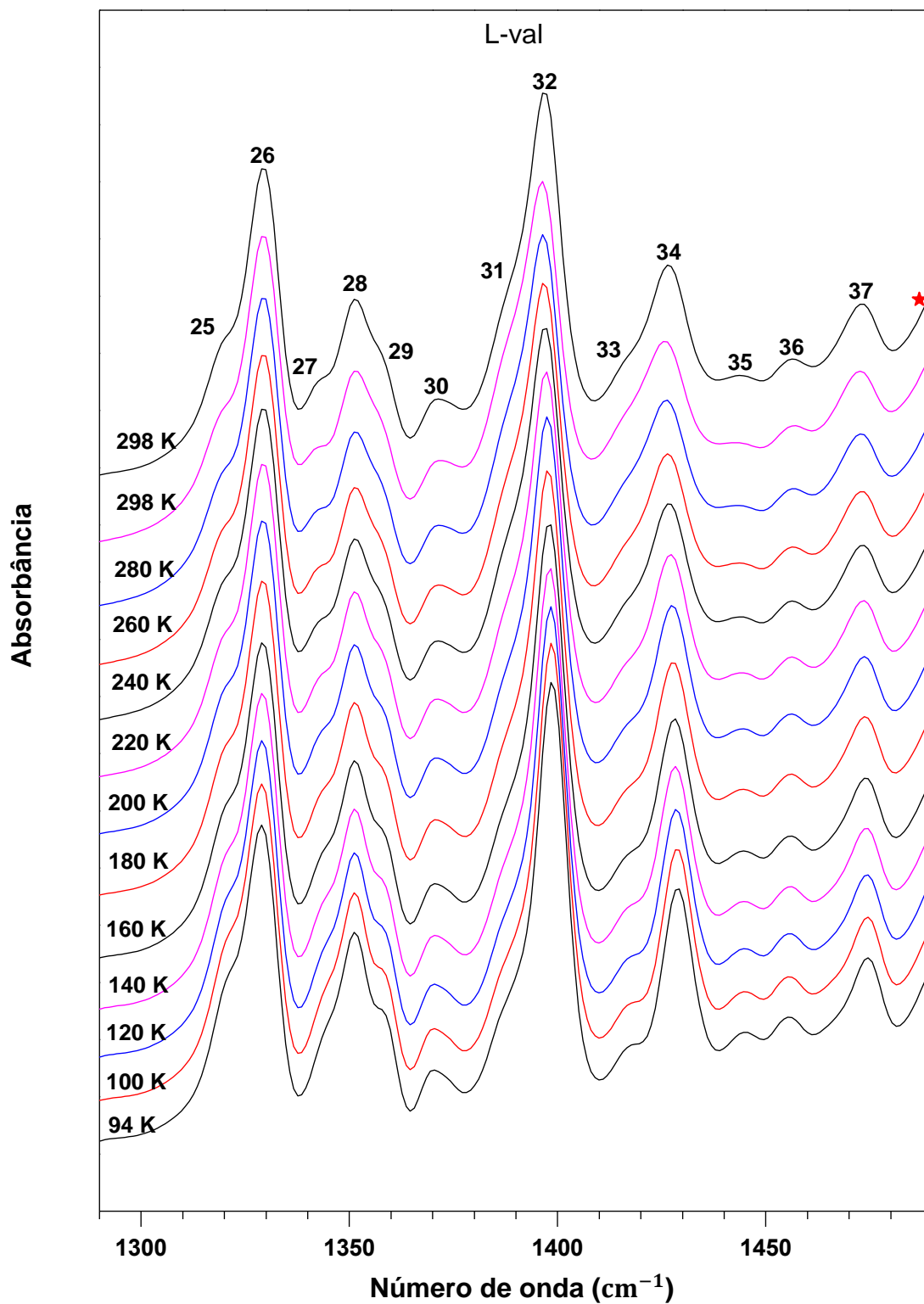


Fig. 3.21. Espectros de absorção infravermelha na região 1290 – 1490  $\text{cm}^{-1}$

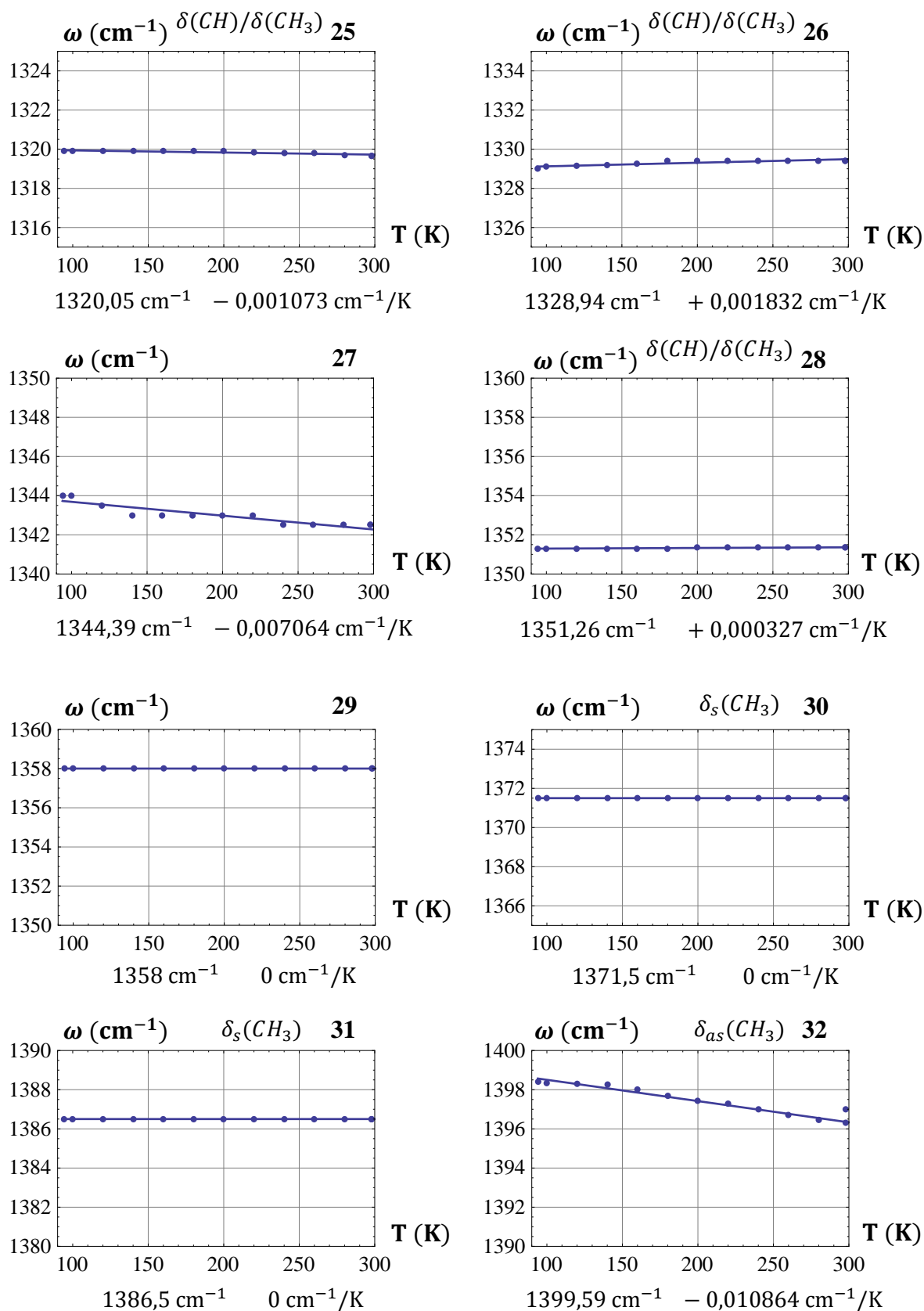


Fig. 3.22: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 1290 e 1490  $\text{cm}^{-1}$ .

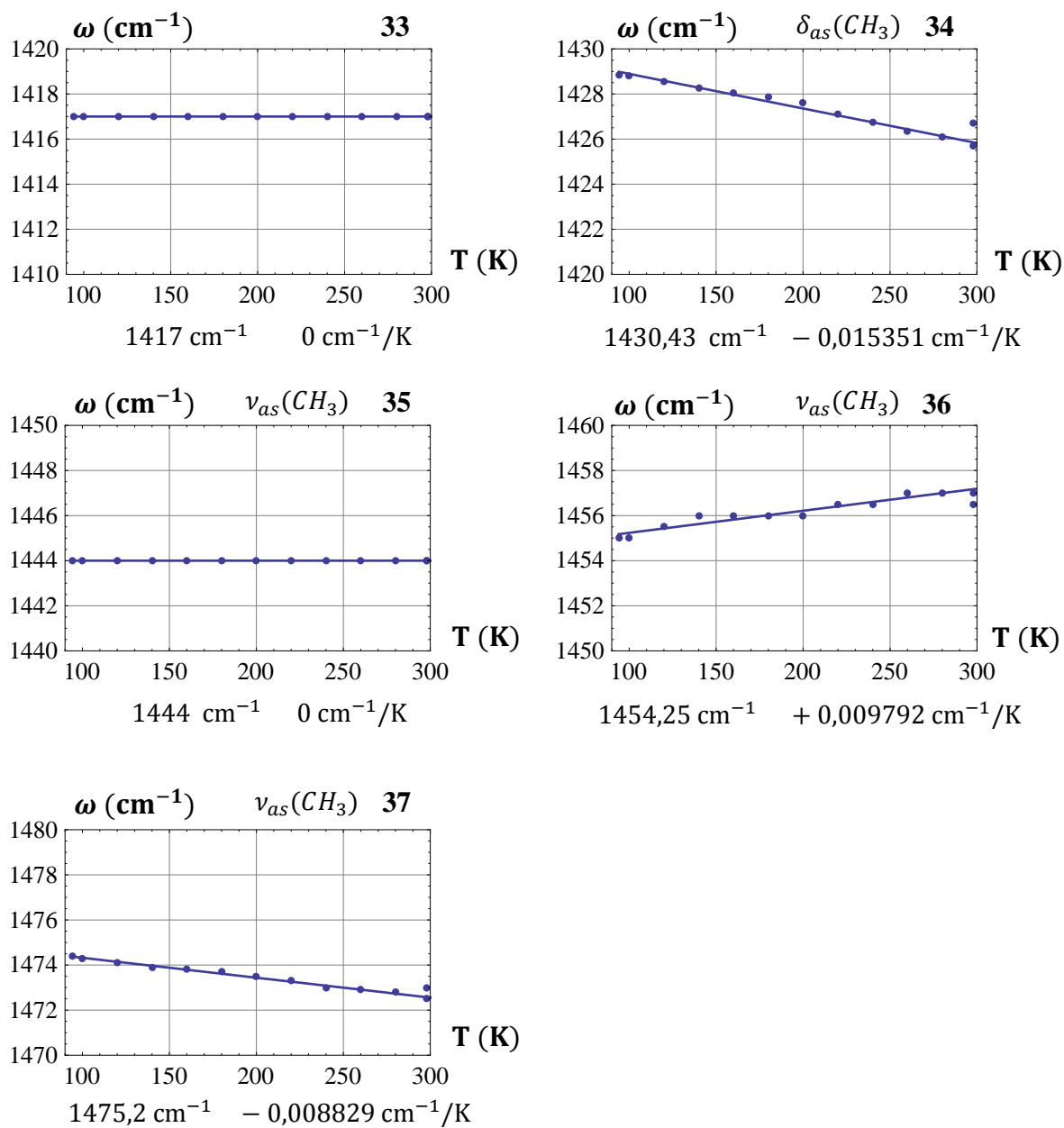


Fig. 3.23: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre  $1410$  e  $1480 \text{ cm}^{-1}$ .

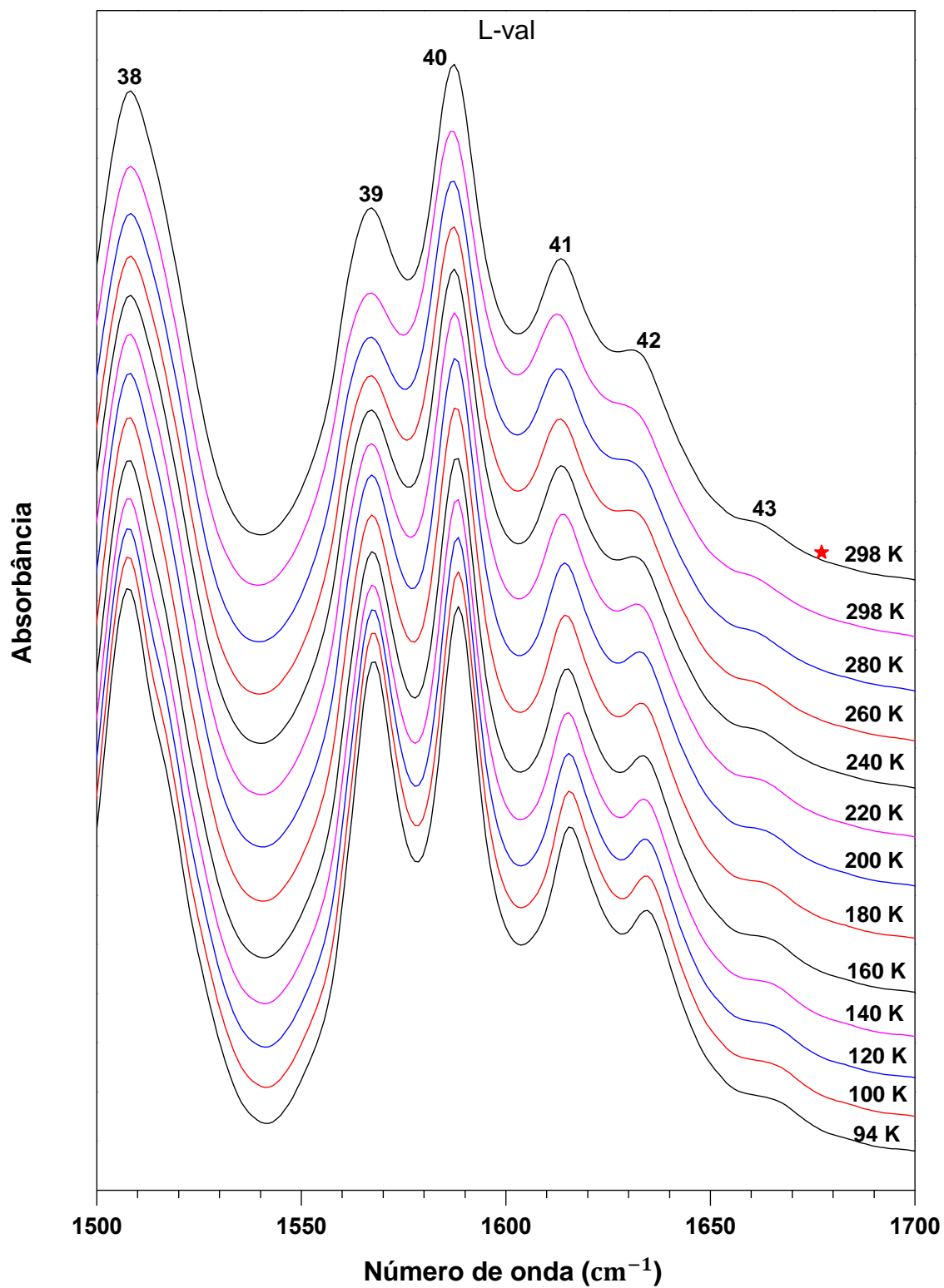


Fig. 3.24. Espectros de absorção infravermelha na região  $1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$

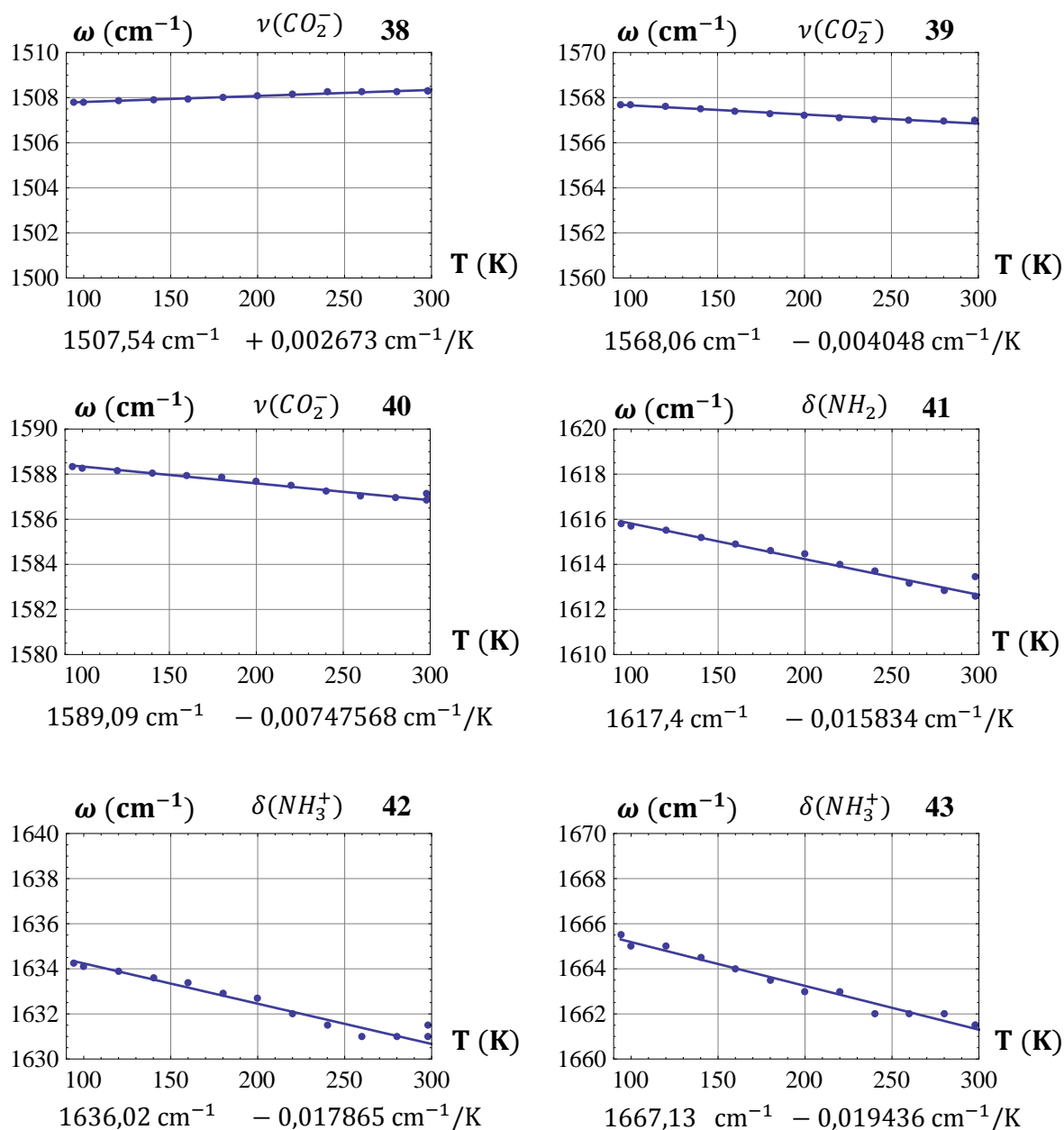


Fig. 3.25: Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 1500 e 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.4 Intervalo 2800 – 3200 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 3.26 apresenta os espectros infravermelho na região espectral entre 2800 e 3200  $\text{cm}^{-1}$  da L-valina para diversas temperaturas. Neste intervalo são esperados serem observados os modos de estiramento de unidades CH,  $\text{CH}_3$  e  $\text{NH}_3^+$ . A evolução dos espectros não revela nenhuma grande mudança nesta região, aliás, como ocorre praticamente toda a região compreendida entre 500 e 3200  $\text{cm}^{-1}$ .

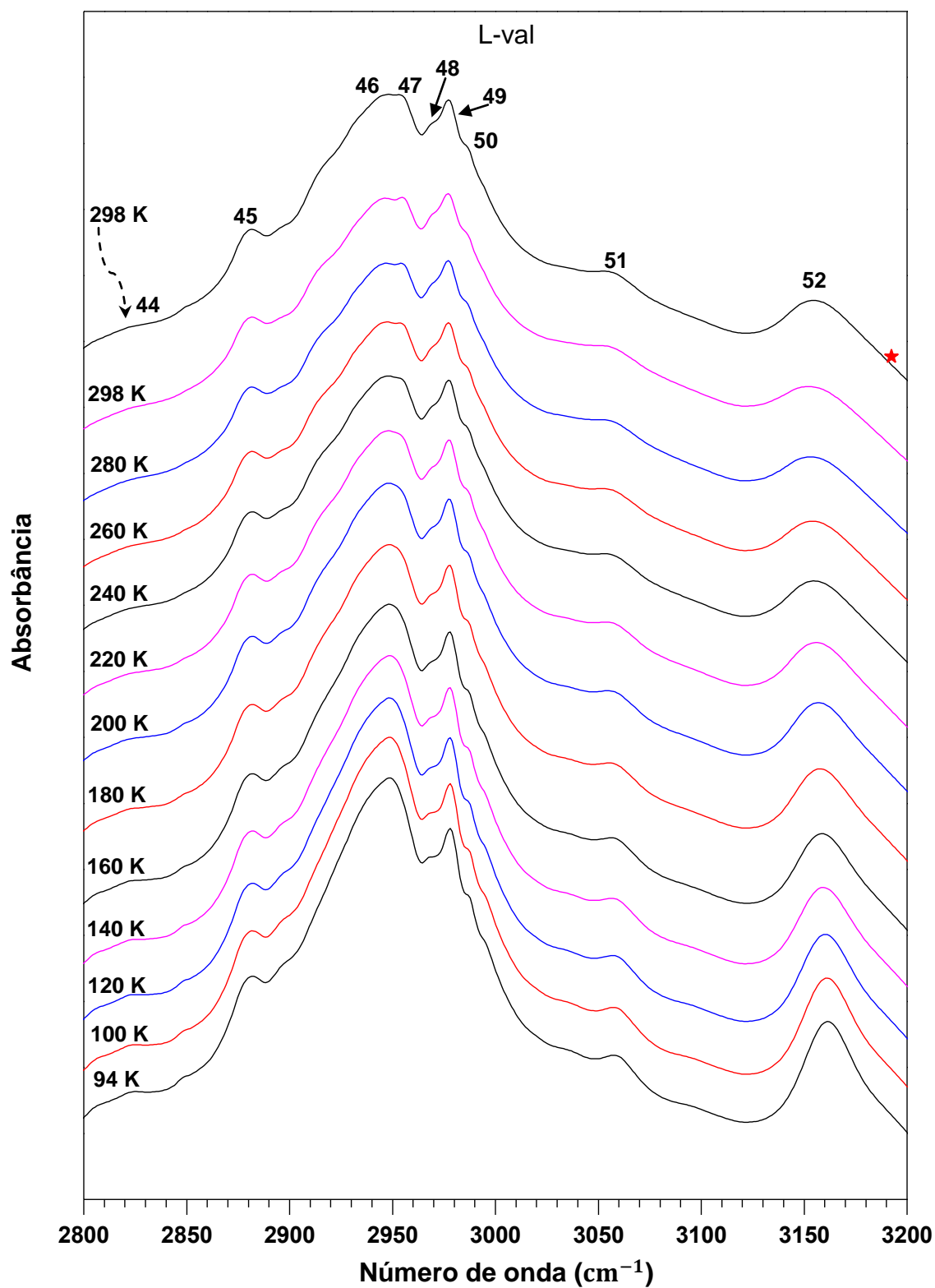


Fig. 3.26. Espectros de absorção infravermelha na região 2800 – 3200  $\text{cm}^{-1}$

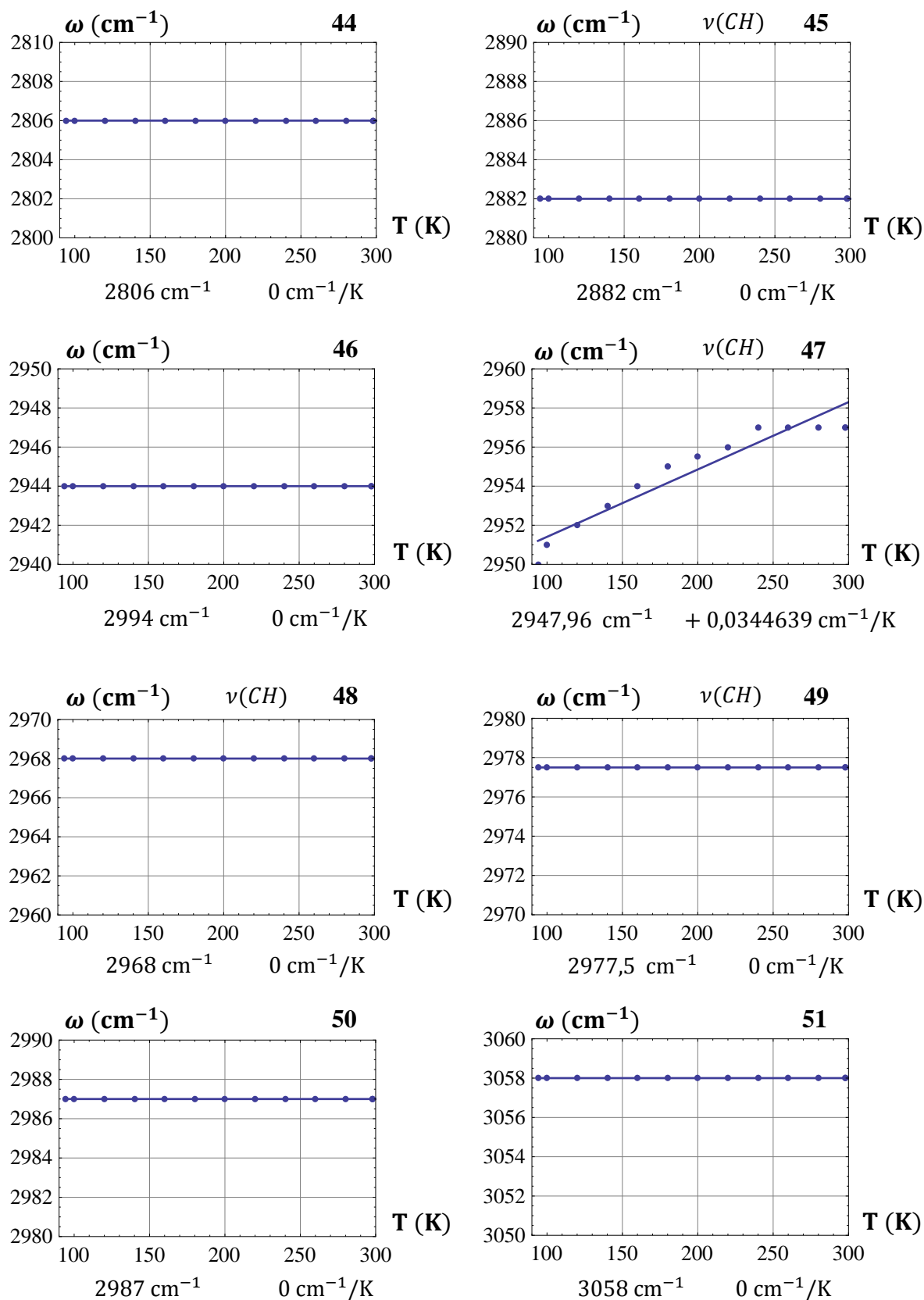


Fig. 3.27 (a): Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre  $2800$  e  $3060 \text{ cm}^{-1}$ .

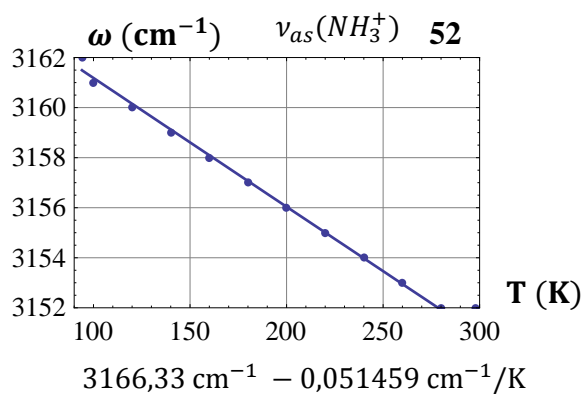


Fig. 3.27 (b): Números de onda vs temperatura para modos infravermelho da L-valina no intervalo entre 3152 e 3162 cm<sup>-1</sup>.

Tabela 3.3. Modos de vibração, identificação e regressão linear

IR $\omega(\text{cm}^{-1})$ (298 K)	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$	Identificação
52,2	53,80	-0,0068	<i>rede</i>
57,35	59,01	-0,0051	“
60	67,76	-0,0272	“
73,26	81,13	-0,0263	“
85,5	85,72	-0,0008	“
90,9	90,9	0	“
94,8	94,07	+0,0021	“
97,35	98,56	-0,0039	“
102,75	102,72	-0,0002	“
102,75	105,65	-0,01229	“
108,8	109,22	-0,0014	“
114,3	115,96	-0,0056	“
118,8	119,13	-0,0010	“
124,7	124,86	-0,0006	“
129,85	129,79	-0,00022	“
137	137	0	“
142,8	142,06	+0,0025	“
146,1	150,31	-0,0152	“
155,4	154,23	-0,0006	“
155	155,67	-0,0027	“
160	170,67	-0,0385	“
164,2	166,91	-0,0117	“
168,3	167,65	+0,0025	“
179,7	179,7	0	“
184,8	187,70	-0,0086	$\tau(CO_2^-)$
190,25	192,99	-0,010288	
195,2*	196,44	-0,0056	

Tabela 3.3 (Continuação)

IR $\omega(\text{cm}^{-1})$ (298 K)	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$	Identificação
200	201,47	-0,0051	
205,75	205,33	+0,0015	
211,5	216,35	-0,0198199	$\tau(\text{CH})$
218	215,34	+0,011311	$\tau(\text{CO}_2^-)$
224,45	225,47	-0,0043	
229,45	229,61	-0,0006	
234,65	240,71	-0,0211	
251	251	0	
256	256	0	
264	264	0	
269*	269	0	
275,8	277,68	-0,0064	
280,5	279,60	+0,0032	
284,4	283,71	+0,0025	
295,28	301,35	-0,0190	$\tau(\text{CH}_3)$
305,3	305,92	-0,0027	
312,6	312,6	0	
317	317	0	
321,6	321,6	0	
325,55	325,73	-0,0008	
332,9	333,91	-0,0038	$\delta(\text{NCC})$
336,08	341,34	-0,0175	
357	357	0	$\delta(\text{sck})$
361	361	0	
376,22	379,05	-0,0093	$\delta(\text{sck})$
396	396,84	-0,0031	$\delta(\text{sck})$
402,8	406,86	-0,0127	
428,72	432,13	-0,0114	
440,35	440,00	+0,0012	
471,4	470,90	-0,0017	$\tau(\text{NH}_3^+)$
496,3*	506,19	-0,0459	$\tau(\text{NH}_3^+)$
504,1*	551,57	-0,0531	
540,5	548,28	-0,0237	$r(\text{CO}_2^-)$
545,1	550,68	-0,017482	$r(\text{CO}_2^-)$
665,1	666,60	-0,00468	$\delta(\text{CO}_2^-)$
716,32	718,52	-0,00743	$w(\text{CO}_2^-)$
753,03	754,3	-0,004193	$w(\text{CO}_2^-)$
775,9	776,57	-0,002197	$\delta(\text{CO}_2^-)$
800	800	0	
824,1	824,97	-0,002765	
849,35	850,23	-0,002522	
889,75	894,02	-0,01435	$\nu(\text{CC})$
901,85	905,95	-0,013269	$\nu(\text{CC})$

Tabela 3.3 (Continuação)

IR $\omega(\text{cm}^{-1})$ (298 K)	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{K})$	Identificação
923,4	918,874	+0,015102	$\nu(\text{CC})$
931,9	929,73	+0,007350	$\nu(\text{CC})$
948,7	949,258	-0,001809	$\nu(\text{CC})$
964,5	964,5	0	$\nu(\text{CC})$
1028	1034,22	-0,022323	$\nu(\text{CN})$
1034	1040,76	-0,022546	$\nu(\text{CN})$
1065,55	1065,55	0	$\nu(\text{CN})$
1105,5	1105,5	0	$r(\text{NH}_3^+)$
1125	1125	0	$r(\text{NH}_3^+)$
1140	1151	-0,036005	$r(\text{NH}_3^+)$
1169,8	1171,13	-0,004316	$r(\text{NH}_3^+)$
1178,6	1180,71	-0,006842	$r(\text{NH}_3^+)$
1190,8	1191,66	-0,002954	$r(\text{NH}_3^+)$
1259	1259	0	
1270,7	1272,71	-0,006868	$tw(\text{CH}_2)$
1319,65	1320,05	-0,001073	$\delta(\text{CH})/\delta(\text{CH}_3)$
1329,4	1328,94	+0,001832	$\delta(\text{CH})/\delta(\text{CH}_3)$
1342,5	1344,39	-0,007064	
1351,35	1351,26	+0,000327	$\delta(\text{CH})/\delta(\text{CH}_3)$
1358	1358	0	
1371,5	1371,5	0	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1386,5	1386,5	0	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1396,3	1399,59	-0,010864	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
1417	1417	0	
1425,7	1430,43	-0,015351	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
1444	1444	0	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
1457	1454,25	+0,009792	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
1472,5	1475,2	-0,008829	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
1508,3	1507,54	+0,002673	$\nu(\text{CO}_2^-)$
1566,95	1568,06	-0,004048	$\nu(\text{CO}_2^-)$
1586,85	1589,09	-0,007476	$\nu(\text{CO}_2^-)$
1612,6	1617,4	-0,015834	$\delta(\text{NH}_2)$
1631	1636,02	-0,017865	$\delta(\text{NH}_3^+)$
1661,5	1667,13	-0,019436	$\delta(\text{NH}_3^+)$
2806	2806	0	
2882	2882	0	$\nu(\text{CH})$
2944	2994	0	
2957	2947,96	+0,0344639	$\nu(\text{CH})$
2968	2968	0	$\nu(\text{CH})$
2977,5	2977,5	0	$\nu(\text{CH})$
2987	2987	0	
3058	3058	0	
3151	3166,33	-0,051459	$\nu_{as}(\text{NH}_3^+)$

Um primeiro aspecto que pode ser estabelecido após a discussão dos modos da L-valina ativos no infravermelho na região de infravermelho médio é que se tivéssemos que inferir a ocorrência de transição de fase já estabelecida pelas espectroscopias Raman e espalhamento inelástico de nêutrons apenas olhando os modos desta região, seria impossível. De fato, as mudanças observadas na região acima de  $500\text{ cm}^{-1}$  são discretas. Em outras palavras, o estudo da região do infravermelho distante, onde ocorrem grandes mudanças nos espectros da L-valina, são fundamentais para se observar e entender a transição de fase sofrida pelo cristal do referido aminoácido. Isto sugere que em estudos futuros nessa classe de materiais seja utilizada a técnica de infravermelho distante com mais frequência. Um segundo aspecto diz respeito a uma possível correlação entre o comportamento vibracional da L-valina e sua estrutura. Este ponto requer uma atenção especial, haja visto que a célula unitária, além de possuir uma complexa rede de ligações de hidrogênio, possui moléculas com duas diferentes conformações. Essas conformações, como já vimos, são denominadas de *gauche I* (moléculas do tipo A) e *trans* (moléculas do tipo B). Entretanto, talvez o aspecto mais importante esteja ligado às ligações de hidrogênio. Consideremos então que as moléculas A possuem os átomos numerados como C(1)O(1)O(2)N(1)C(3)C(4)C(5), enquanto que as moléculas B possuam átomos assim numerados: C(11)O(11)O(12)C(12)N(11)C(13)C(14)C(15) . Então, as possíveis ligações de hidrogênio com suas respectivas distâncias são descritas pelas relações a seguir [A14]:

$$\begin{aligned}
 & \text{N(1)...O(2)- } 2,870 \text{ \AA} \\
 & \text{N(1)...O(11)- } 2,795 \text{ \AA} \\
 & \text{N(1)...O(11)- } 2,859 \text{ \AA (de uma segunda molécula)} \\
 & \text{N(1)...O(12)- } 3,194 \text{ \AA} \\
 & \text{N(1)...O(12)- } 2,881 \text{ \AA} \\
 & \text{N(1)...O(1)- } 2,780 \text{ \AA} \\
 & \text{N(1)...O(2)- } 2,917 \text{ \AA} \\
 & \text{N(1)...O(1)- } 3,068 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Isso significa que a dimensão média das ligações de hidrogênio na célula unitária da L-valina é de  $2,921 \text{ \AA}$ .

Neste ponto vale a pena comparar este resultado com as dimensões médias das ligações de hidrogênio ( $\bar{d}_{LH}$ ) em alguns outros cristais de aminoácidos. Por exemplo, na L-

alanina,  $\bar{d}_{LH} = 2.83 \text{ \AA}$ ; na L-treonina,  $\bar{d}_{LH} = 2.86 \text{ \AA}$ ; na taurina,  $\bar{d}_{LH} = 2.90 \text{ \AA}$ . A comparação com estes três cristais, em particular, é interessante porque um estudo recente mostrou que o comportamento da vibração de torção do  $\text{NH}_3^+$  com a pressão possui uma correlação com os  $\bar{d}_{LH}$  dos três aminoácidos [A18].

Retornando ao problema da L-valina e comparando-se o seu  $\bar{d}_{LH}$  com os da L-alanina, L-treonina e taurina, percebe-se que ele possui um maior valor. Uma vez que também a L-treonina e a taurina possuem maiores dimensões médias das ligações de hidrogênio e os três apresentam transições de fase a baixas temperaturas, fica-se a sugestão de que grandes valores de comprimentos de ligações de hidrogênio potencializam a ocorrência de transições de fase. Obviamente, tal correlação demandará estudos adicionais para se chegar a uma generalização. Além disso, a L-alanina possui um comportamento bastante peculiar a baixas temperaturas, não se podendo afirmar categoricamente que ela não sofra transição de fase. Mais adiante essa discussão será retomada.

1 Observe que mesmo os picos de baixa intensidade são levados em consideração. As convenções *f* para fraco, *m* (médio), *F* (forte), *m* (muito) serão utilizadas para descrever a intensidade; enquanto que *e* para estreito(a) e *a* (amplo(a) ou larga(o)) serão utilizadas para a largura da banda; *e.g.* um pico *mF* e *a* (muito forte e amplo).

2 A curva  $\omega$  vs  $T$  tem comportamento exponencial a temperaturas abaixo de  $\sim 100$  K, enquanto que acima dessa temperatura o comportamento linear é dominante. Assim, utilizamos regressão linear em vez de exponencial.

3 O deslocamento ao qual nos referimos é a diferença entre o valor máximo do número de onda e o valor mínimo na evolução espectral com a temperatura. Shifts menores que  $2 \text{ cm}^{-1}$  são comparáveis à resolução do instrumento de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Resolução se refere à medida da capacidade de se distinguirem picos, de se resolverem. Na teoria da difração por uma abertura circular, tomando como critério (o de Rayleigh) a coincidência entre vale de uma onda e pico da outra, serão distinguidas (resolvidas) se satisfizerem  $\Delta\theta = \arcsen(1,22 \lambda/a)$  onde  $a$  é o diâmetro da abertura e  $\lambda$  é a luz que se quer resolver.

4 Importante saber que dispendo de espectros de outros aminoácidos pode-se comparar imediatamente e capturar as similaridades. Entenda-se que nem sempre o espectro com mais picos aponta para a molécula mais complexa, menos simétrica. Quando chegamos a dezenas de átomos por molécula, pode ocorrer que moléculas mais “simples” exibam espectros mais ricos. O fato é que a quantidade de picos é bastante elevada, e pode ocorrer que alguns poucos picos se sobreponham fortemente em intensidade a outros vários, simplificando, muitas vezes, os espectros que teoricamente deveriam ter muitos picos. Duas casas de precisão após a vírgula pode parecer muito, mas a segunda casa é um algarismo duvidoso. Eventualmente não teremos tal precisão, dadas as características do pico, por ser muito largo e pouco intenso perde-se tal precisão. Ficará claro quando a precisão tem sentido e quando ela não é possível, adotando-se uma precisão menor. Tal situação é consequência do tratamento dos dados adotado.

5 É interessante sempre manter em mente a diferença entre degenerescência essencial e degenerescência acidental. A primeira é uma exigência (consequência) da simetria, enquanto a segunda é mera coincidência que os instrumentos não são, muitas vezes, capazes de resolver (distinguir, dada a grande proximidade entre os valores).

# CAPÍTULO 4: ESPECTROSCOPIA RAMAN NO ÁCIDO L-GLUTÂMICO FASE $\beta$

## 4.1. O ácido L-glutâmico

O ácido L-glutâmico é um dos vinte aminoácidos protéicos que pode se cristalizar em dois polimorfos: forma  $\alpha$  e forma  $\beta$ . De acordo com a literatura, na forma  $\alpha$  os cristais se apresentam com a topologia prismática, enquanto que a forma  $\beta$  os cristais são crescidos em forma de agulhas ou placas [T4]. Ambos polimorfos são encontrados com uma estrutura ortorrômbica, com a simetria do grupo espacial dada por  $P2_12_12_1$  ( $D_2^4$ ). Neste capítulo estaremos restritos à forma  $\beta$  do material.

A forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico, que se cristaliza na estrutura ortorrômbica  $P2_12_12_1$ , possui parâmetros da célula unitária  $a = 5,159 \text{ \AA}$ ,  $b = 17,30 \text{ \AA}$  e  $c = 6,948 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ . A molécula, como ocorre com a maioria dos aminoácidos, encontra-se na forma zwitteriônica, e nenhuma ligação de hidrogênio intramolecular foi encontrada [A13]. É interessante também ressaltar que o átomo de hidrogênio envolvido em uma forte ligação de hidrogênio entre dois grupos carboxílicos em moléculas adjacentes está unido covalentemente a um grupo carboxílico pertencente à cadeia lateral do aminoácido. De fato, esta ligação forma cadeias ao longo da direção  $b$  [A13].

Consideremos a molécula de ácido L-glutâmico na forma  $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{HC}^\alpha - \text{H}^{\beta_1}\text{H}^{\beta_2}\text{C}^\beta - \text{H}^{\gamma_1}\text{H}^{\gamma_2}\text{C}^\gamma - \text{C}^\delta\text{O}^{\epsilon_1}\text{O}^{\epsilon_2}\text{H}^{\epsilon_2}$  (Fig. 4.1). Um aspecto interessante a se destacar é o fato de que a distância  $\text{C}^\delta - \text{O}^{\epsilon_1}$  é de  $1,219 \text{ \AA}$ , enquanto que a distância  $\text{C}^\delta - \text{O}^{\epsilon_2}$  é de  $1,313 \text{ \AA}$ . Isso significa que  $\text{C}^\delta\text{O}^{\epsilon_1}$  estão unidos por uma ligação dupla  $\text{C} = \text{O}$ , enquanto que  $\text{C}^\delta\text{O}^{\epsilon_2}$  estão unidos por uma ligação simples. Adicionalmente as distâncias  $\text{C} - \text{O}^1$  e  $\text{C} - \text{O}^2$  do grupo carboxílico que está ligado ao carbono alfa possuem valores de  $1,263 \text{ \AA}$  e  $1,243 \text{ \AA}$ , que são intermediários entre as ligações duplas e simples do outro grupo carboxílico [A13]. No que diz respeito às ligações de hidrogênio propriamente ditas suas dimensões são como descritas a seguir: (i) distância  $\text{N} \cdots \text{O}$  na ligação  $\text{N} - \text{H}^1 \cdots \text{O}^2 - \text{C}$ :  $2,868 \text{ \AA}$ ; (ii) distância  $\text{N} \cdots \text{O}$  na ligação  $\text{N} - \text{H}^2 \cdots \text{O}^2 - \text{C}$ :  $2,888 \text{ \AA}$ ; (iii) distância  $\text{N} \cdots \text{O}$  na ligação  $\text{N} - \text{H}^3 \cdots \text{O}^{\epsilon_1} - \text{C}^\delta$ :  $2,919 \text{ \AA}$ ; (iv) distância  $\text{O} \cdots \text{O}$  na ligação  $\text{O}^{\epsilon_2} - \text{H}^{\epsilon_2} \cdots \text{O}^1 -$

C: 2,519 Å; Se levarmos em conta todas estas quatro possibilidades de ligações a dimensão média das ligações de hidrogênio é 2,7985 Å. Este valor é bem pequeno se comparado às dimensões das ligações de hidrogênio em outros cristais de aminoácidos.

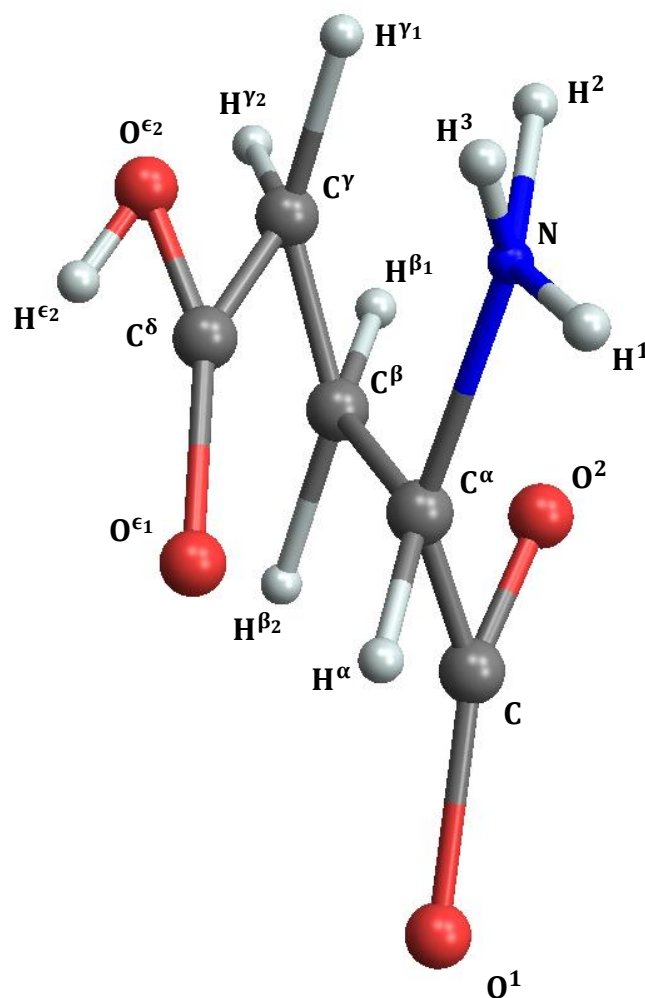


Figura 4.1 Ácido L-glutâmico [esquemático]

É importante destacar que alguns estudos já abordaram certas propriedades dos dois polimorfos. A forma  $\beta$  foi estudada sob condições de altas temperaturas através da espectroscopia Raman não-polarizada [D13]. Deste estudo não foram observadas modificações que pudessem ser associadas a transições de fase. Além disso, experimentos de análise térmica no mesmo estudo apontam para a estabilidade da estrutura a altas temperaturas.

Um segundo estudo foi realizado onde, através da espectroscopia vibracional, apresentou-se alguns espectros Raman polarizados das fases  $\alpha$  e  $\beta$  na região entre 0 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ ; um estudo comparativo das duas fases com policristais; uma análise da forma  $\beta$

submetida a altas pressões [T4]. Nesta última análise inferiu-se que o cristal de ácido L-glutâmico (forma  $\beta$ ) apresenta quatro transições de fase, enquanto que a fase  $\alpha$  apresenta três transições de fase até pressões de 20 GPa.

No presente estudo analisaremos o comportamento de um cristal de ácido L-glutâmico (forma  $\beta$ ) submetido a baixas temperaturas. Com este estudo espera-se complementar os resultados já existentes na literatura, fornecendo-se uma visão geral do comportamento do material sob esta variável termodinâmica.

#### 4.2. Espectroscopia Raman do ácido L-glutâmico à temperatura ambiente:

Nesta seção faremos a análise dos espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico em diversas geometrias de espalhamento. Todos os experimentos foram realizados com a linha de excitação 532 nm com 150 mW de potência de saída, utilizando-se 4 acumulações de 30 s no espectrômetro T64000 da Jobin-Yvon e focalizando a amostra com uma lente de 50 X. As características do cristal são como se segue:  $x_1 = 10$  mm,  $x_2 = 3$  mm e  $x_3 = 1$  mm. Baseado nestas dimensões definimos as direções X, Y e Z, conforme representado pela Figura 4.2.

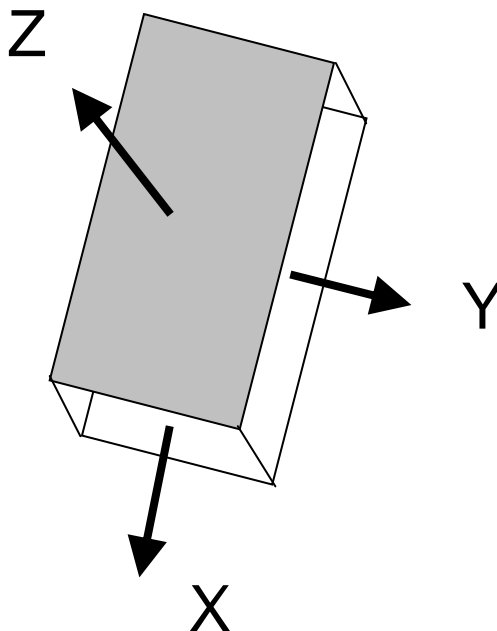


Figura 4.2: Representação de um cristal de ácido L-glutâmico na forma  $\beta$  e definição dos eixos que foi utilizada para a especificação das várias geometrias de espalhamento.

As quatro moléculas do ácido L-glutâmico na célula unitária produzem 228 modos normais de vibração. Dada a ausência de simetria na molécula, somente na operação identidade é que átomos (228) permanecem em suas posições, contribuindo para o caractere total (última linha da tabela 4.1). É fácil ver que tais modos estão distribuídos conforme:

$$\Gamma_{\text{tot.}} = 57A + 57(B_1 + B_2 + B_3)$$

Da tabela temos os modos acústicos ( $T_x$ ,  $T_y$  e  $T_z$ ):

$$\Gamma_{\text{ac.}} = B_1 + B_2 + B_3$$

Os quais descontamos do total, resultando os modos ópticos:

$$\Gamma_{\text{opt.}} = 57A + 56(B_1 + B_2 + B_3)$$

Observe que os modos de simetrias  $B_1$ ,  $B_2$  e  $B_3$  são ativos no infravermelho ( $T_x$ ,  $T_y$  e  $T_z$ ) e no Raman ( $\alpha_{xy}^z$ ,  $\alpha_{xz}^y$ ,  $\alpha_{yz}^x$ ), e os modos com simetria A ( $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$ ) são ativos apenas no Raman.

Tabela 4.1. Tabela de caracteres do grupo  $D_2$

$D_2$	$E$	$C_2^z$	$C_2^y$	$C_2^x$	regras de seleção	
$A$	1	1	1	1		$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz},$
$B_1$	1	1	-1	-1	$T_z; R_z$	$\alpha_{xy}^z$
$B_2$	1	-1	1	-1	$T_y; R_y$	$\alpha_{xz}^y$
$B_3$	1	-1	-1	1	$T_x; R_x$	$\alpha_{yz}^x$
$\Gamma_{\text{tot.}}$	228	0	0	0		

Faremos uma breve discussão a respeito dos modos normais de vibração da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico. Como veremos, os modos que aparecem nas geometrias de espalhamento  $Z(XY)Z$  e  $Z(YX)Z$  são iguais, como esperado (o tensor de polarizabilidade é simétrico), assim como são iguais os modos que aparecem nos pares de geometrias de espalhamento  $Y(XZ)Y / Y(ZX)Y$  e  $X(YZ)X / X(ZY)X$ . Observe-se ainda que todos os espectros contêm a respectiva representação irredutível correspondente, concordando com a tabela 4.1.

Nas Figuras 4.3 a 4.5 apresentamos os espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico para as regiões espectrais entre 20 e 100  $\text{cm}^{-1}$ . As geometrias de espalhamento analisadas são como se segue: Figura 4.3, ( $Z(XX)Z$ ,  $Z(YY)Z$ ,  $Z(XY)Z$ ,  $Z(YX)Z$ ); Figura

4.4, (Y(XX)Y, Y(ZZ)Y, Y(XZ)Y, Y(ZX)Y); Figura 4.5, (X(YY)X, X(ZZ)X, X(YZ)X, X(ZY)X). A identificação das bandas foi baseada, principalmente, nos trabalhos das Refs; [A20, A19, T4]. Desta maneira, classificamos genericamente os modos com números de onda menor do que  $150 \text{ cm}^{-1}$  como modos da rede. Esta identificação é mais ou menos aceita para todos os tipos de cristais de aminoácidos. Os modos com números de onda em torno de 150 e  $171 \text{ cm}^{-1}$  (este último observado em uma única geometria de espalhamento) foram classificados como torção do esqueleto da molécula,  $\tau(\text{skel})$ .

Os modos observados em 186 e  $201 \text{ cm}^{-1}$  foram classificados como torção do  $\text{CO}_2^-$ ,  $\tau(\text{CO}_2^-)$ . Tal modo é importante porque permite auxiliar o entendimento do comportamento do cristal em relação às ligações de hidrogênio. Por exemplo, a análise da referida banda num cristal de L-alanina parcialmente deuterada, juntamente com medidas de espalhamento de nêutrons, permitiu se obter uma visão mais completa a respeito de uma anomalia no cristal a baixas temperaturas.

No trabalho da Ref. [A20], todas as bandas entre 234 e  $400 \text{ cm}^{-1}$  foram classificadas como deformação do esqueleto,  $\delta(\text{skel})$ . Entretanto, no trabalho da Ref. [A19], realizado três anos depois e utilizando isótopos de hidrogênio e de nitrogênio, o modo em  $324 \text{ cm}^{-1}$  foi identificado como uma torção do esqueleto,  $\tau(\text{skel})$ . É importante destacar que entre as nove geometrias de espalhamento analisadas, apenas em duas delas aparecem esta vibração, assim mesmo com intensidades bastante reduzidas.

As bandas observadas em torno de  $465 \text{ cm}^{-1}$  em algumas geometrias de espalhamento, todas com baixa intensidade, foram associadas com uma vibração de torção do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\tau(\text{NH}_3^+)$ . Este resultado está de acordo com o que já foi observado em outros cristais de aminoácidos, isto é, a banda  $\tau(\text{NH}_3^+)$  aparecendo com baixa intensidade. De fato, há cristais em que esta banda nem aparece ou aparece de uma forma não muito clara, como é o caso da L-leucina [A6].

Baseado na Ref. [A19] podemos associar a banda em torno de  $500 \text{ cm}^{-1}$  à vibração  $\delta(\text{skel})$ , enquanto a banda em torno de  $540 \text{ cm}^{-1}$  pode ser associada a uma vibração de deformação fora do plano  $g(\text{HOCC})$ . Por outro lado, a banda observada em  $577 \text{ cm}^{-1}$  foi associada a uma deformação do grupo  $\text{CO}_2^-$ ,  $\delta(\text{CO}_2^-)$ .

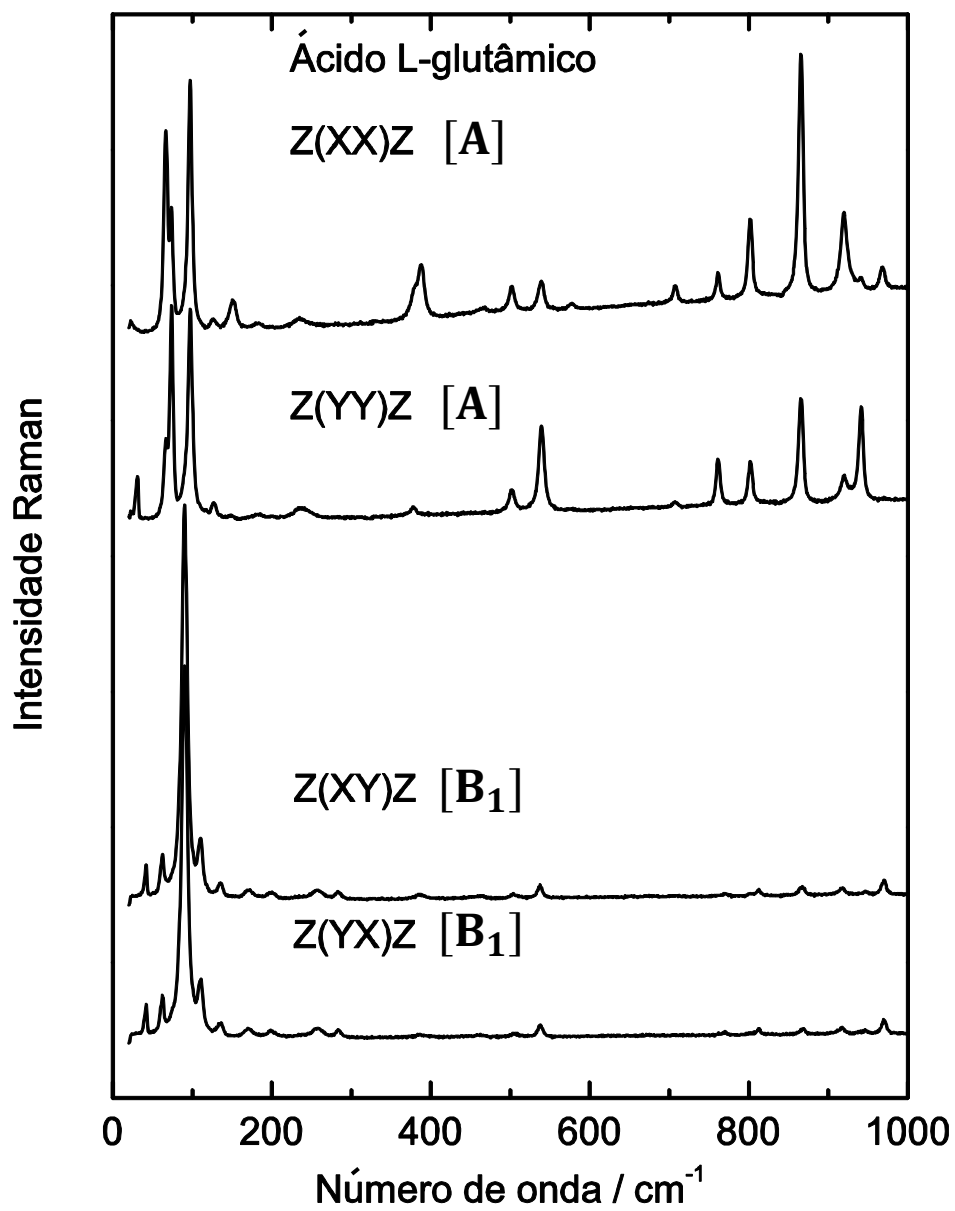


Figura 4.3: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento (Z(XX)Z, Z(YY)Z, Z(XY)Z, Z(YX)Z) na região espectral entre 20 e 1000 cm<sup>-1</sup>.

No que diz respeito aos modos entre 700 e 800  $\text{cm}^{-1}$  temos a seguinte identificação: no trabalho da Ref. [A20] as bandas em aproximadamente 712 e 759  $\text{cm}^{-1}$  foram associadas a vibrações do tipo *rocking* do  $\text{CH}_2$ ,  $r(\text{CH}_2)$ ; entretanto, no trabalho mais recente da Ref. [A19] a banda de menor energia foi associada a uma deformação do  $\text{CO}_2$ , enquanto que a outra banda foi associada a uma vibração fora do plano  $\text{OCO}$ ,  $\gamma(\text{OCO})$ . Devido à segunda referência ser mais recente do que a outra, utilizaremos a mais nova para fazer a identificação das duas bandas. Finalmente, as bandas em aproximadamente 802 e 866  $\text{cm}^{-1}$  foram associadas a vibrações do tipo *rocking* do  $\text{CH}_2$ ,  $r(\text{CH}_2)$ .

A região entre aproximadamente 900 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  é onde são encontradas as bandas associadas aos estiramentos do  $\text{CC}$ ,  $\nu(\text{CC})$ , e aos estiramentos do  $\text{CN}$ ,  $\nu(\text{CN})$ , nos cristais de aminoácidos. De fato, na L-arginina clorohidrato monohidratada, foram observadas bandas associadas ao  $\nu(\text{CN})$  entre 1030 e 1060  $\text{cm}^{-1}$  [A7]. Na L-valina bandas entre 900 e 960  $\text{cm}^{-1}$  foram associadas a vibrações do tipo  $\nu(\text{CC})$ , e bandas observadas entre 1029 e 1068  $\text{cm}^{-1}$  foram associadas a vibrações do tipo  $\nu(\text{CN})$  [A8]. Na L-isoleucina, por sua vez, as vibrações entre 872 e 1018  $\text{cm}^{-1}$  foram associadas ao  $\nu(\text{CC})$ , enquanto que as vibrações do tipo  $\nu(\text{CN})$  foram associadas com modos observados entre 1030 e 1090  $\text{cm}^{-1}$  [A9]. Baseado nestes resultados classificaram-se as bandas em 920, 970 e 1060  $\text{cm}^{-1}$  como  $\nu(\text{CC})$ . Já a banda em aproximadamente 943  $\text{cm}^{-1}$  foi classificada como uma vibração fora do plano do  $\text{OH}$ ,  $\gamma(\text{OH})$ , para ficar em acordo com o trabalho da Ref. [A19].

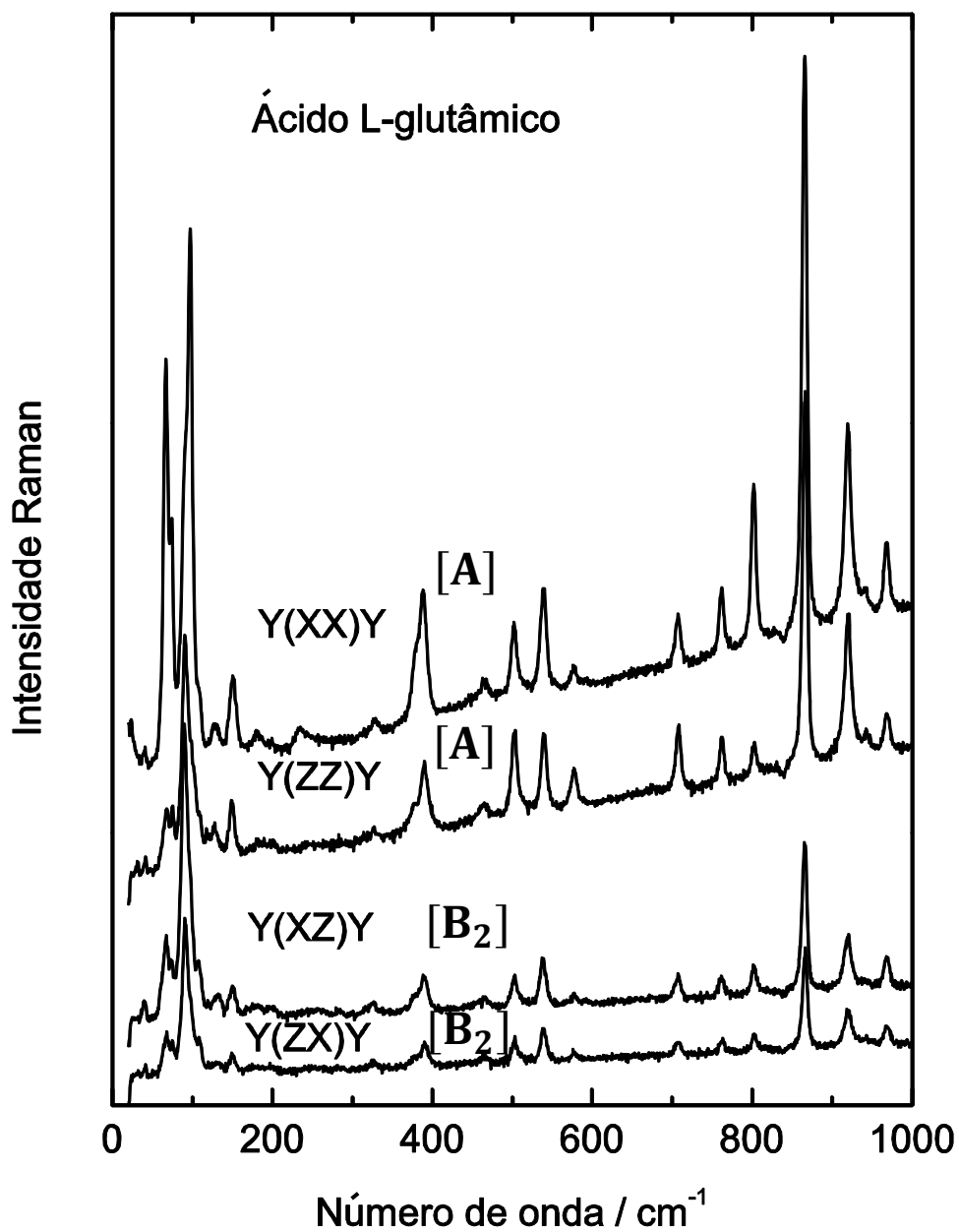


Figura 4.4: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento (Y(XX)Y, Y(ZZ)Y, Y(XZ)Y, Y(ZX)Y) na região espectral entre 20 e 1000 cm<sup>-1</sup>.

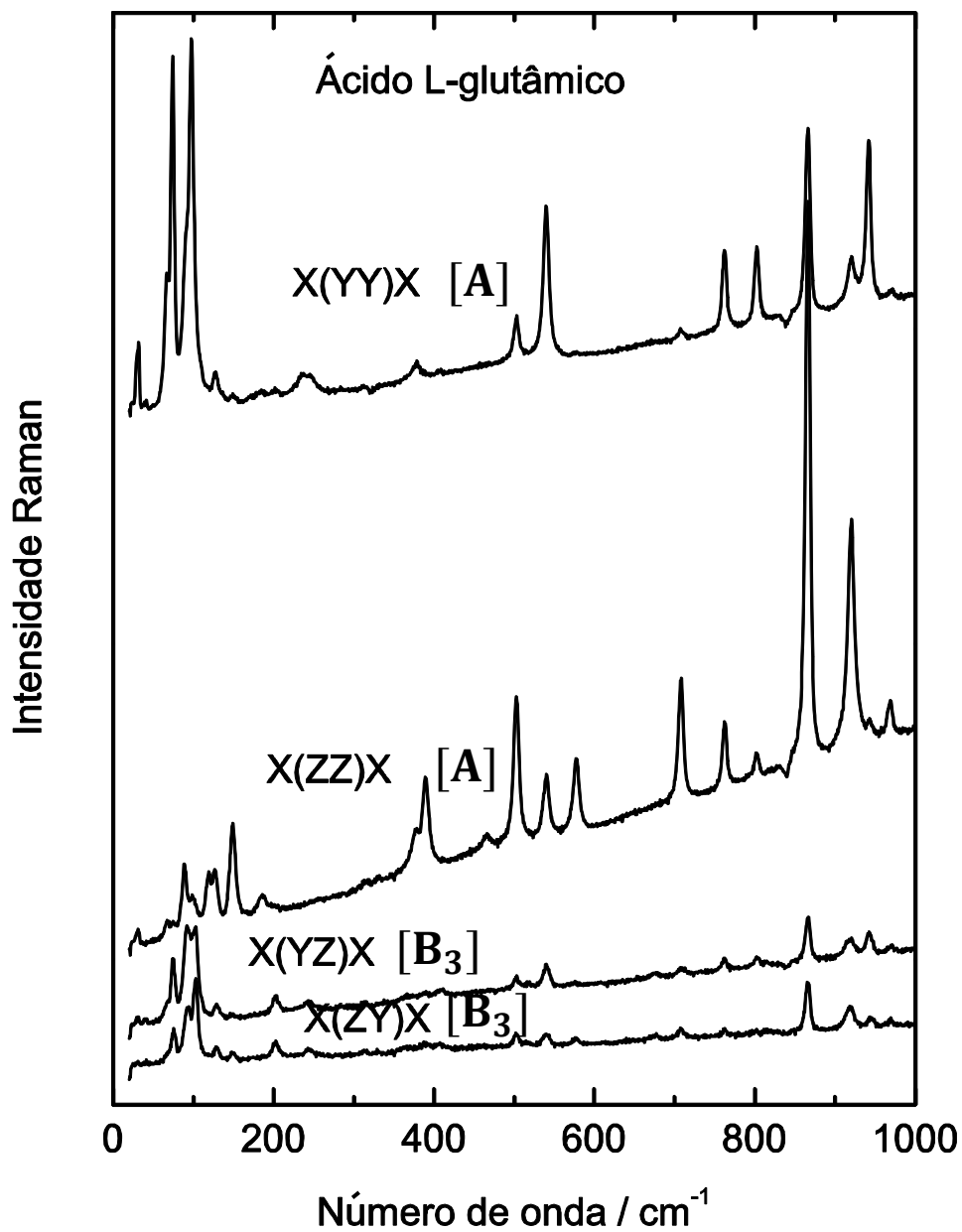


Figura 4.5: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento (X(YY)X, X(ZZ)X, X(YZ)X, X(ZY)X) na região espectral entre 20 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Nas Figuras 4.6 a 4.8 apresentamos os espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico para as regiões espectrais entre 1000 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ . As geometrias de espalhamento estão distribuídas como se segue: Figura 4.6, (Z(XX)Z, Z(YY)Z, Z(XY)Z, Z(YX)Z); Figura 4.7, (Y(XX)Y, Y(ZZ)Y, Y(XZ)Y, Y(ZX)Y); Figura 4.8, (X(YY)X, X(ZZ)X, X(YZ)X, X(ZY)X).

A banda em torno de 1085  $\text{cm}^{-1}$  foi associada ao estiramento CN,  $\nu(\text{CN})$ , conforme Ref. [A19]. É interessante destacar que esta banda é altamente sensível à geometria de espalhamento, haja vista que na geometria de espalhamento totalmente simétrica Z(XX)Z, que apresenta picos bastante intensos, a referida banda não está presente.

Os próximos modos normais de vibração, encontrados com números de onda de 1136 e 1148  $\text{cm}^{-1}$  foram classificados tentativamente como *rocking* do  $\text{NH}_3^+$ ,  $r(\text{NH}_3^+)$ . É de se destacar que na L-valina, duas vibrações com exatamente estes números de onda foram classificadas como  $r(\text{NH}_3^+)$ .

Uma vibração em torno de 1215  $\text{cm}^{-1}$  foi associada pelos autores da Ref. [A19] a um *twisting* do  $\text{CH}_2$ ,  $t(\text{CH}_2)$ . Como consequência, tentativamente esta vibração foi classificada no material aqui estudado como  $t(\text{CH}_2)$ .

A seguir é observado um pico de baixa intensidade apenas em duas geometrias de espalhamento, Z(XX)Z, em 1254  $\text{cm}^{-1}$  e Y(XX)Y, em 1253  $\text{cm}^{-1}$ . No trabalho da Ref. [A20] uma banda em 1243  $\text{cm}^{-1}$  foi associada a um *twisting* do  $\text{CH}_2$ . O trabalho da Ref. [A19], entretanto, aponta que uma banda em  $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$  deve estar associada a uma vibração do tipo *wagging* do  $\text{CH}_2$ ,  $w(\text{CH}_2)$ . De qualquer forma, este modo deve estar relacionado ao grupo  $\text{CH}_2$ , mas o classificamos tentativamente como  $w(\text{CH}_2)$ .

As bandas em aproximadamente 1310 e 1350  $\text{cm}^{-1}$  foram classificadas tentativamente como dobramento do CH,  $\delta(\text{CH})$ , conforme sugestão da Ref. [A19]. Foi também observada uma banda em torno de 1376  $\text{cm}^{-1}$  que foi classificada como uma vibração mista de estiramento CO,  $\nu(\text{CO})$ , e deformação do OH,  $\delta(\text{OH})$ , isto é,  $\nu(\text{CO}) + \delta(\text{OH})$ . Esta classificação também está baseada na pesquisa da Ref. [A19].

Continuando a análise chegamos ao modo observado em aproximadamente 1405  $\text{cm}^{-1}$  que foi classificado como uma vibração de estiramento antissimétrico do  $\text{CO}_2^-$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ . O modo em torno de 1436  $\text{cm}^{-1}$ , que similarmente ao modo anterior foi observado em todas as geometrias de espalhamento, foi classificado como dobramento do  $\text{CH}_2$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ .

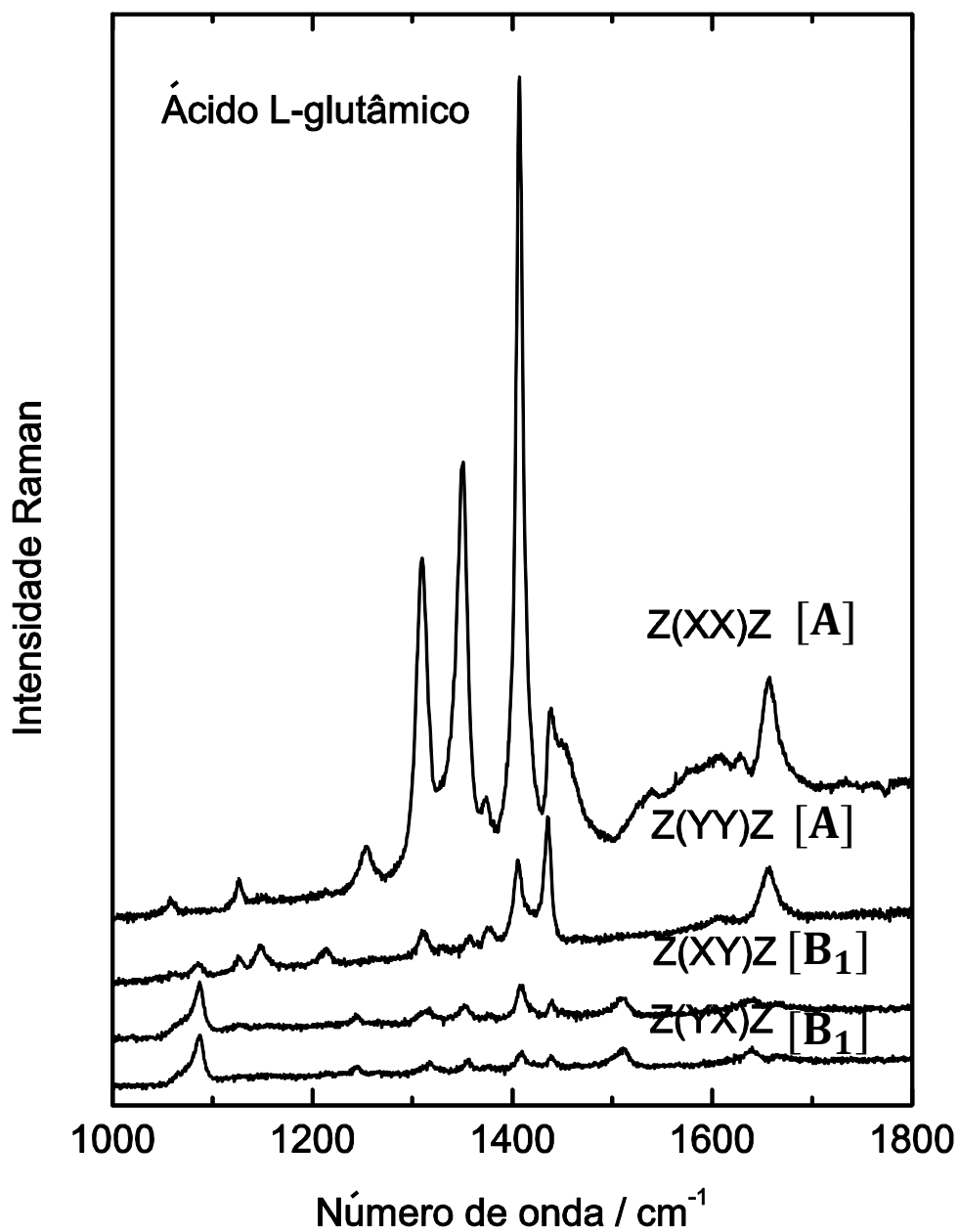


Figura 4.6: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento ( $Z(XX)Z$ ,  $Z(YY)Z$ ,  $Z(XY)Z$ ,  $Z(YX)Z$ ) na região espectral entre 1000 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

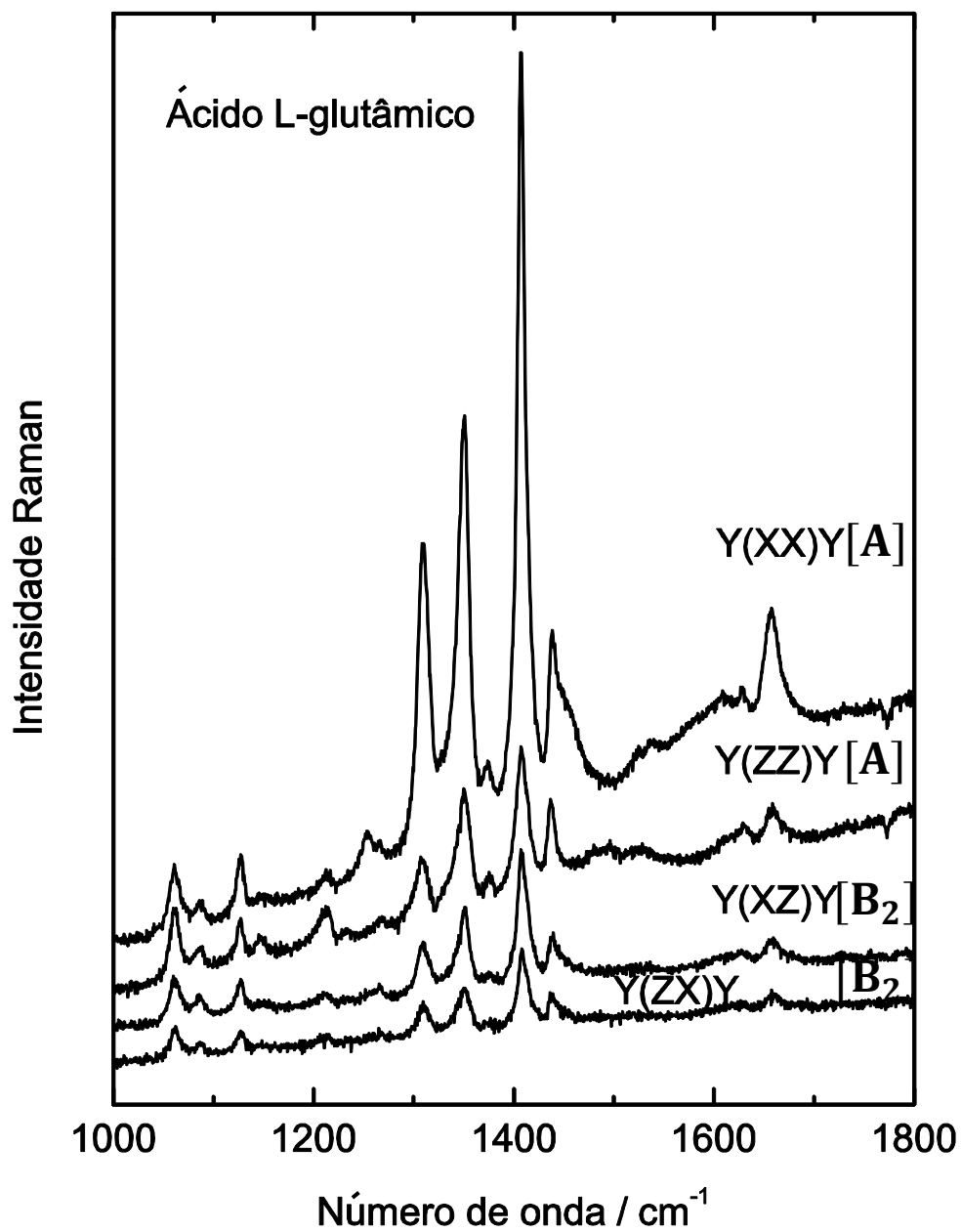


Figura 4.7: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento (Y(XX)Y, Y(ZZ)Y, Y(XZ)Y, Y(ZX)Y) na região espectral entre 1000 e 1800 cm<sup>-1</sup>.

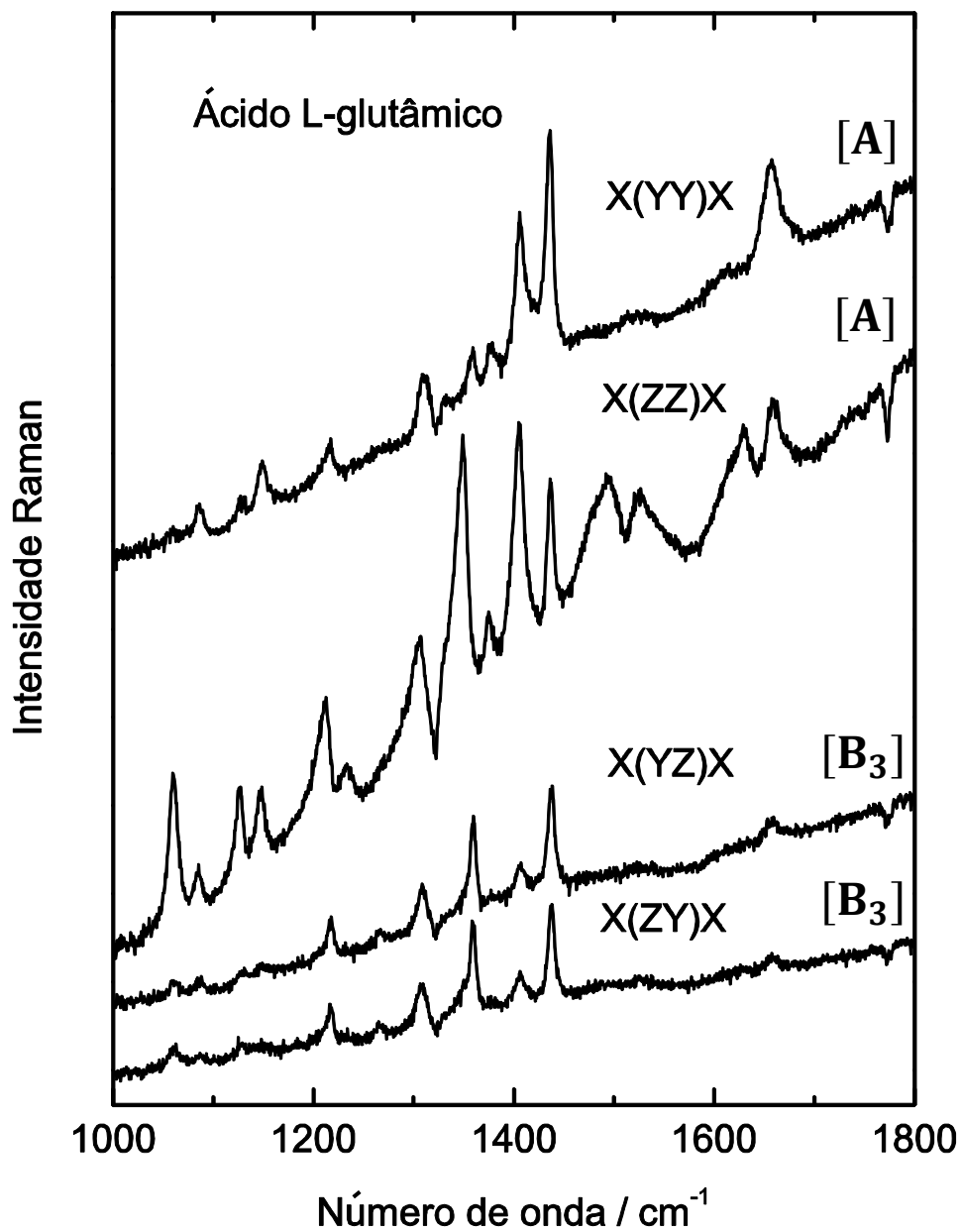


Figura 4.8: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento (X(Y $\bar{Y}$ )X, X(Z $\bar{Z}$ )X, X(Y $\bar{Z}$ )X, X(Z $\bar{Y}$ )X) na região espectral entre 1000 e 1800 cm<sup>-1</sup>.

É interessante ainda destacar que estranhamente apareceu uma banda em  $1453\text{ cm}^{-1}$  (na geometria  $Z(\text{XX})Z$ ) e em  $1454\text{ cm}^{-1}$  (em  $Y(\text{XX})Y$ ); de fato, nos trabalhos anteriores [A20, A19], não aparece nenhuma menção a esta banda. Por outro lado, a banda observada em  $1510\text{ cm}^{-1}$ , em  $Z(\text{XY})Z$ , e em  $1496$  e em  $1525\text{ cm}^{-1}$  foram tentativamente associados a um dobramento simétrico do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\delta_s(\text{NH}_3^+)$ , enquanto que a banda em  $1628\text{ cm}^{-1}$  foi classificada como um dobramento antissimétrico  $\delta_a(\text{NH}_3^+)$ . Finalmente, em aproximadamente  $1657\text{ cm}^{-1}$  foi observada uma banda que foi classificada como estiramento da unidade  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

As Figuras 4.9 a 4.11 apresentam os espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico para as regiões espectrais entre  $2600$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$ . As geometrias de espalhamento estão distribuídas da seguinte maneira: Figura 4.9, ( $Z(\text{XX})Z$ ,  $Z(\text{YY})Z$ ,  $Z(\text{XY})Z$ ,  $Z(\text{YX})Z$ ); Figura 4.10, ( $Y(\text{XX})Y$ ,  $Y(\text{ZZ})Y$ ,  $Y(\text{XZ})Y$ ,  $Y(\text{ZX})Y$ ); Figura 4.11, ( $X(\text{YY})X$ ,  $X(\text{ZZ})X$ ,  $X(\text{YZ})X$ ,  $X(\text{ZY})X$ ). As bandas observadas em aproximadamente  $2735$ ,  $2800$  e  $2860\text{ cm}^{-1}$  foram associadas a modos de combinação e/ou *overtones*.

Acima de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , como é conhecido com outros cristais de aminoácidos, aparecem nos espectros Raman bandas que são associadas aos estiramentos das unidades  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{NH}_3^+$ . Baseado principalmente no trabalho da Ref. [A19] a banda em  $\sim 2934\text{ cm}^{-1}$  foi associada a um estiramento simétrico do  $\text{CH}_2$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , enquanto que as bandas em  $2961$  e  $2971\text{ cm}^{-1}$  foram associadas também a estiramentos da unidade  $\text{CH}_2$ . Uma banda observada com um número de onda ligeiramente maior, em aproximadamente  $2992\text{ cm}^{-1}$ , foi associada a um estiramento  $\text{CH}$ ,  $\nu(\text{CH})$  e a banda em  $3018\text{ cm}^{-1}$  foi identificada com estiramento antissimétrico do  $\text{CH}_2$ ,  $\nu_a(\text{CH}_2)$ . Para encerrar esta discussão da classificação das bandas da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico, encontrou-se uma banda em cerca de  $3075\text{ cm}^{-1}$ , que foi associada ao estiramento simétrico da unidade  $\text{NH}_3^+$ ,  $\nu_s(\text{NH}_3^+)$ . O modo de estiramento antissimétrico, que aparece apenas na geometria de espalhamento  $Z(\text{XY})Z$ , apresenta-se com uma baixíssima intensidade.

Como resumo de todo a discussão relativa aos modos normais de vibração da fase  $\beta$  do cristal de ácido L-glutâmico, na Tabela 4.2 são apresentados os números de onda de todas as bandas observadas nos espectros Raman apresentados, bem como uma classificação tentativa dos referidos modos de vibração.

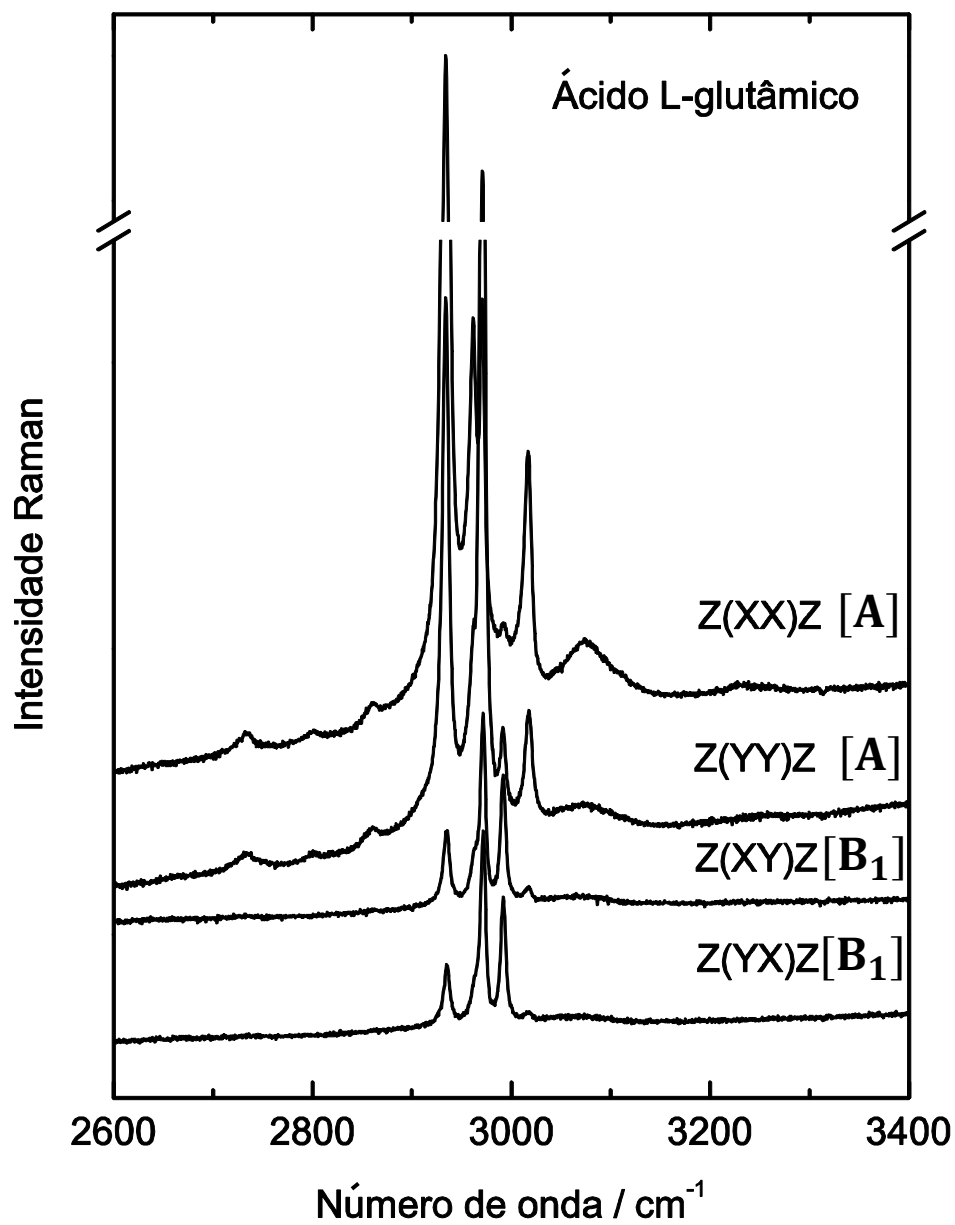


Figura 4.9: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento ( $Z(XX)Z$ ,  $Z(YY)Z$ ,  $Z(XY)Z$ ,  $Z(YX)Z$ ) na região espectral entre 2600 e 3400  $\text{cm}^{-1}$ .

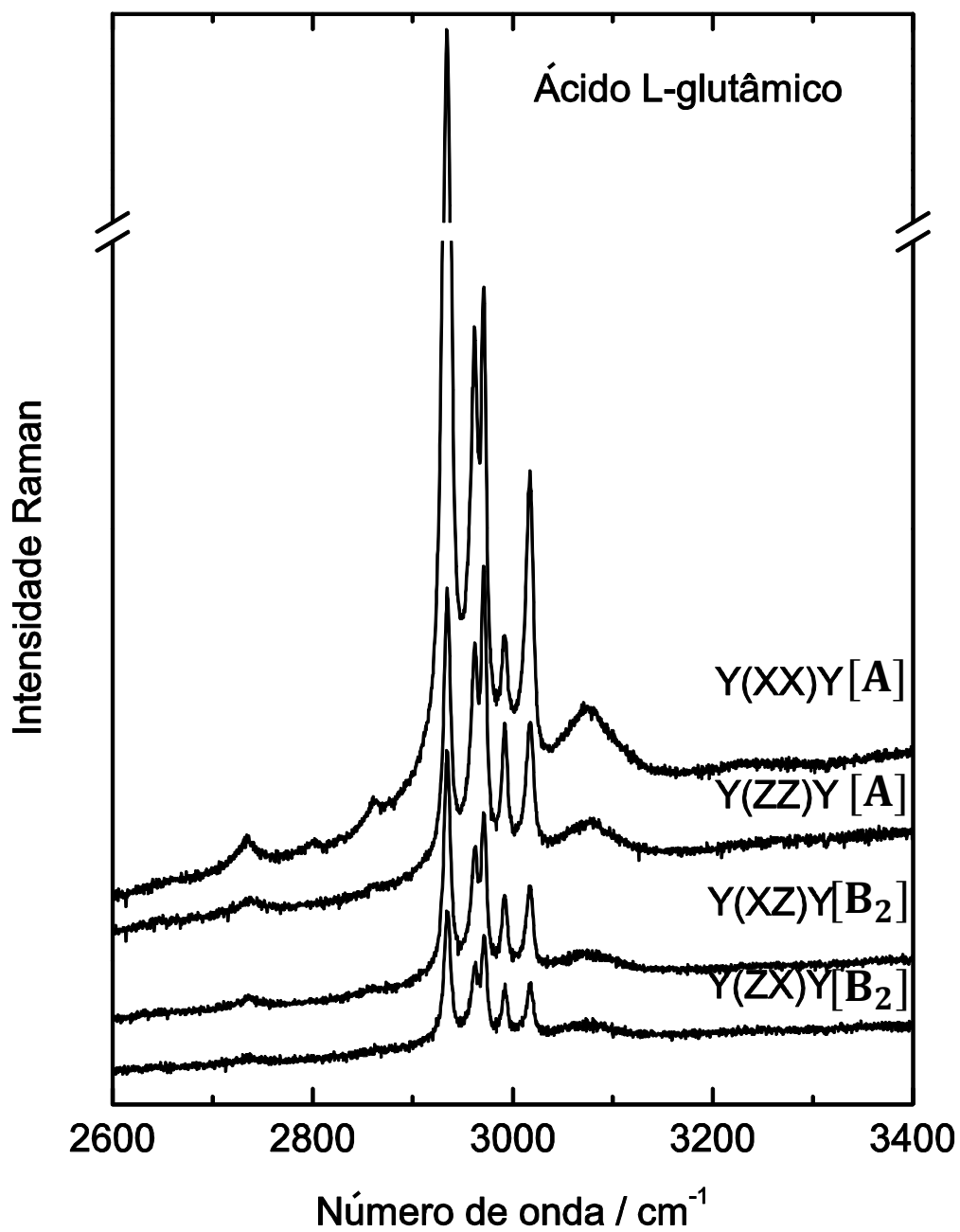


Figura 4.10: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento (Y(XX)Y, Y(ZZ)Y, Y(XZ)Y, Y(ZX)Y) na região espectral entre 2600 e 3400 cm<sup>-1</sup>.

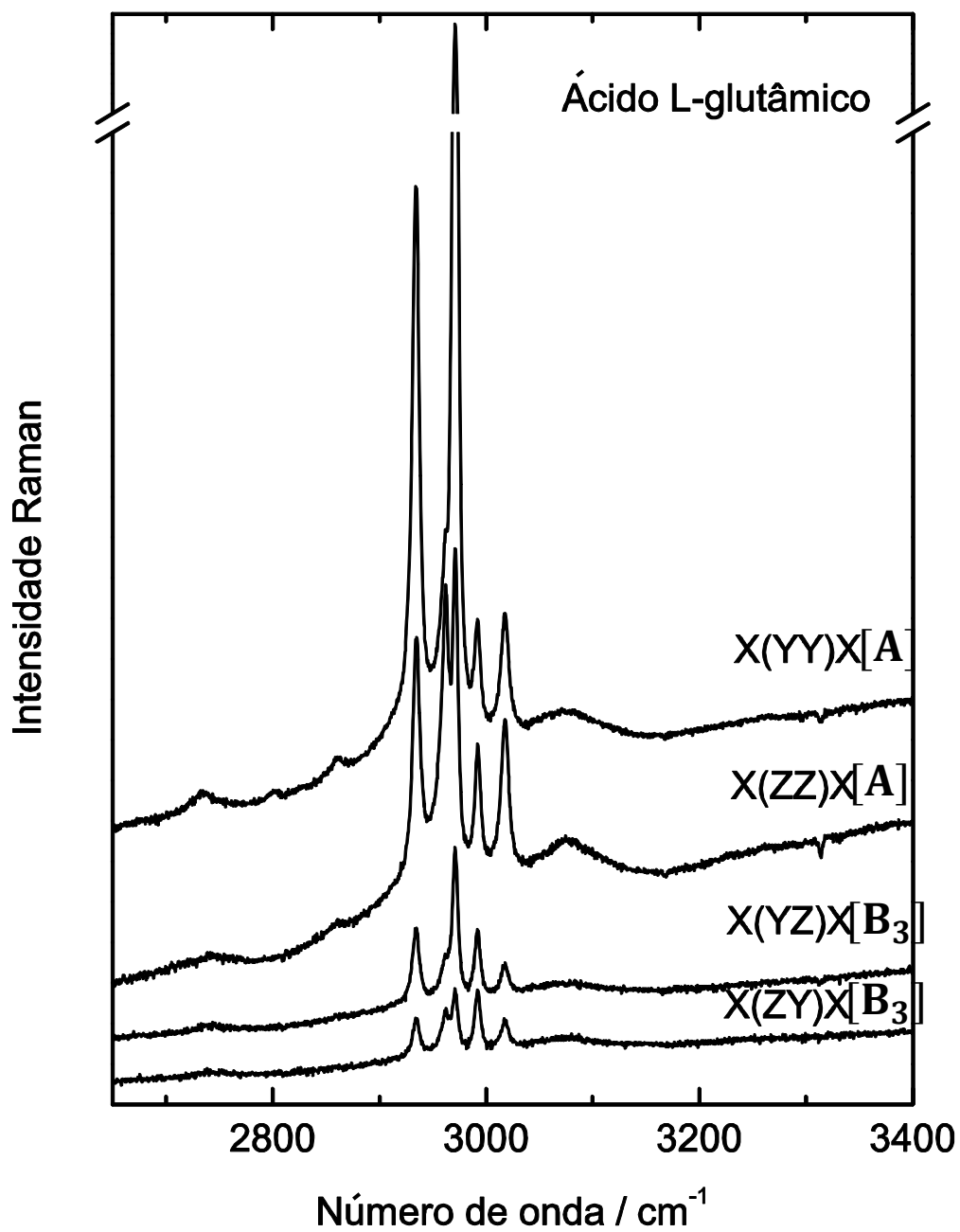


Figura 4.11: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico para quatro diferentes geometrias de espalhamento (X(YY)X, X(ZZ)X, X(YZ)X, X(ZY)X) na região espectral entre 2600 e 3400 cm<sup>-1</sup>.

Tabela 4.2: Número de onda de todas as bandas observadas nos espectros Raman do ácido L-glutâmico na forma  $\beta$  em nove diferentes geometrias de espalhamento e sua identificação tentativa.

Z(XX)Z	Z(YY)Z	Z(XY)Z	Y(XX)Y	Y(ZZ)Y	Y(XZ)Y	X(YY)X	X(ZZ)X	X(YZ)X	Identificação
-	30	-	-	-	-	-	-	-	rede
		41	39	41	40	40	-	-	rede
67	67	62	67	67	67	68	67	66	rede
73	74	-	73	75	74	73	74	74	rede
-	-	90	89	90	90	91	89	92	rede
97	97	-	96	98	97	97	98	102	rede
-	-	110	107	109	108	-	118	-	rede
125	125	-	128	128	130	127	126	128	rede
-	-	134	-	-	-	-	-	-	
151	-	-	151	149	151	149	150	148	$\tau$ (skel)
182	180	174	180	-	-	183	186	-	$\tau$ (CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )
-	-	199	-	-	-	201	-	202	$\tau$ (CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )
234	238	-	234	-	-	240	-	243	$\delta$ (skel)
-	-	-	327	-	325	-	-	-	$\tau$ (skel)
380	378	-	381	378	383	377	377	-	$\delta$ (skel)
388	378	-	381	378	383	377	377	-	$\delta$ (skel)
-	-	-	465	461	464	-	467	-	$\tau$ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
501	502	503	501	502	501	502	501	500	$\delta$ (skel)
538	539	538	538	538	537	538	539	540	$\gamma$ (HOCC)
-	-	-	576	577	576	-	577	-	$\delta$ (CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )
708	707	-	707	707	707	708	708	707	
760	761	770	761	761	762	760	762	761	$\gamma$ (OCO <sup>-</sup> )
801	801	-	801	802	801	801	802	802	$r$ (CH <sub>2</sub> )
865	865	867	865	866	865	866	866	866	$r$ (CH <sub>2</sub> )
920	920	917	920	919	919	920	920	919	$\nu$ (CC)
941	941	946	941	943	-	941	943	943	$\gamma$ (OH)
968	-	970	968	968	968	967	967	970	$\nu$ (CC)
1057	-	1062	1062	1061	1062	-	1060	1060	$\nu$ (CC)
-	1085	1086	1085	1086	1086	1085	1084	1086	$\nu$ (CN)
1127	1126	-	1127	1128	1128	1126	1127	-	$r$ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
-	1148	-	-	1147	-	1148	1148	1149	$r$ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
-	-	-	1211	1211	1211	1213	1210	1215	$t$ (CH <sub>2</sub> )
1254	-	-	1253	-	-	-	-	-	$\omega$ (CH <sub>2</sub> )
1310	1310	1314	1310	1309	1309	1310	1306	1308	$\delta$ (CH)

Tabela 4.2. (Continuação)

Z(XX)Z	Z(YY)Z	Z(XY)Z	Y(XX)Y	Y(ZZ)Y	Y(XZ)Y	X(YY)X	X(ZZ)X	X(YZ)X	Identificação
1350	1357	1353	1350	1351	1351	1357	1350	1358	$\delta(\text{CH})$
1373	1377	-	1373	1375	-	1378	1376	-	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{OH})$
1407	1406	1409	1408	1408	1409	1406	1405	1407	$\nu_a(\text{CO}_2^-)$
1439	1436	1439	1439	1437	1439	1436	1437	1437	$\delta(\text{CH}_2)$
1453	-	-	1454	-	-	-	-	-	
-	-	1510	-	-	-	-	-	1496/ 1525	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$
1628	-	-	1628	1630	1630	-	1628	-	$\delta_a(\text{NH}_3^+)$
1657	1657	-	1658	1659	1658	1658	1659	1659	$\nu(\text{C}=\text{O})$
2734	2733	-	2735	2735	2737	2734	2740	-	Combinação
2800	2802	-	2801	-	-	2801	-	-	Combinação
2860	2861	-	2862	-	-	2861	2860	-	Combinação
2934	2934	2935	2934	2935	2934	2934	2935	2934	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2961	2961	2963	2962	2962	2962	2961	2962	2961	$\nu(\text{CH}_2)$
2970	2971	2972	2971	2971	2971	2971	2971	2971	$\nu(\text{CH}_2)$
2992	2991	2992	2992	2992	2992	2992	2992	2992	$\nu(\text{CH})$
3016	3017	3017	3016	3018	3017	3018	3018	3018	$\nu_a(\text{CH}_2)$
3075	3074	-	3074	3077	3076	3077	3076	-	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$
3212	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$

# CAPÍTULO 5: ESPECTROSCOPIA RAMAN NO ÁCIDO L-GLUTÂMICO FASE $\beta$ SOB BAIXAS TEMPERATURAS

## 5.1 Intervalo 50 – 200 $\text{cm}^{-1}$

No capítulo anterior apresentou-se uma descrição dos modos normais de vibração da fase  $\beta$  do ácido L-glutâmico. Embora um estudo com pressão tenha sido realizado, conforme já comentado no capítulo anterior, nenhum estudo foi efetivado na referida forma polimórfica do aminoácido a baixas temperaturas. Com o objetivo de preencher esta lacuna, no presente capítulo apresentamos um estudo de espectroscopia Raman no intervalo de temperatura entre 18 e 293 K.

Na descrição a seguir será utilizada a mesma convenção para os eixos que foi adotada no capítulo anterior (ver Figura 4.2). Desta forma, serão discutidos os espectros Raman nas geometrias de espalhamento  $Z(\text{XX})Z$  e  $Z(\text{YY})Z$ . Como também comentado no capítulo anterior, o cristal de ácido L-glutâmico na fase  $\beta$  cristaliza-se numa simetria ortorrômbica com grupo espacial  $P2_12_12_1$ , o que significa que as duas geometrias de espalhamento correspondem à representação totalmente simétrica  $A$ . As medidas aqui apresentadas correspondem a experimentos nos quais as amostras foram resfriadas. Observe-se que nos espectros não encontraremos a letra “A”, da representação (estando ela implícita).

A Figura 5.1 apresenta espectros Raman da forma  $\beta$  do cristal de ácido L-glutâmico em função da temperatura para a região espectral entre 20 e 200  $\text{cm}^{-1}$ . Como comentado anteriormente, são esperados serem observados modos externos do cristal, o que pode fornecer informações importantes sobre a estabilidade da estrutura. Fazendo-se uma análise do número de modos nesta região, nota-se que o mesmo permanece constante em todo o intervalo de temperatura analisado, significando que, pelo menos do ponto de vista dos espectros nesta geometria de espalhamento, o cristal mantém-se na mesma estrutura tanto em  $T = 293$  K quanto em  $T = 18$  K.

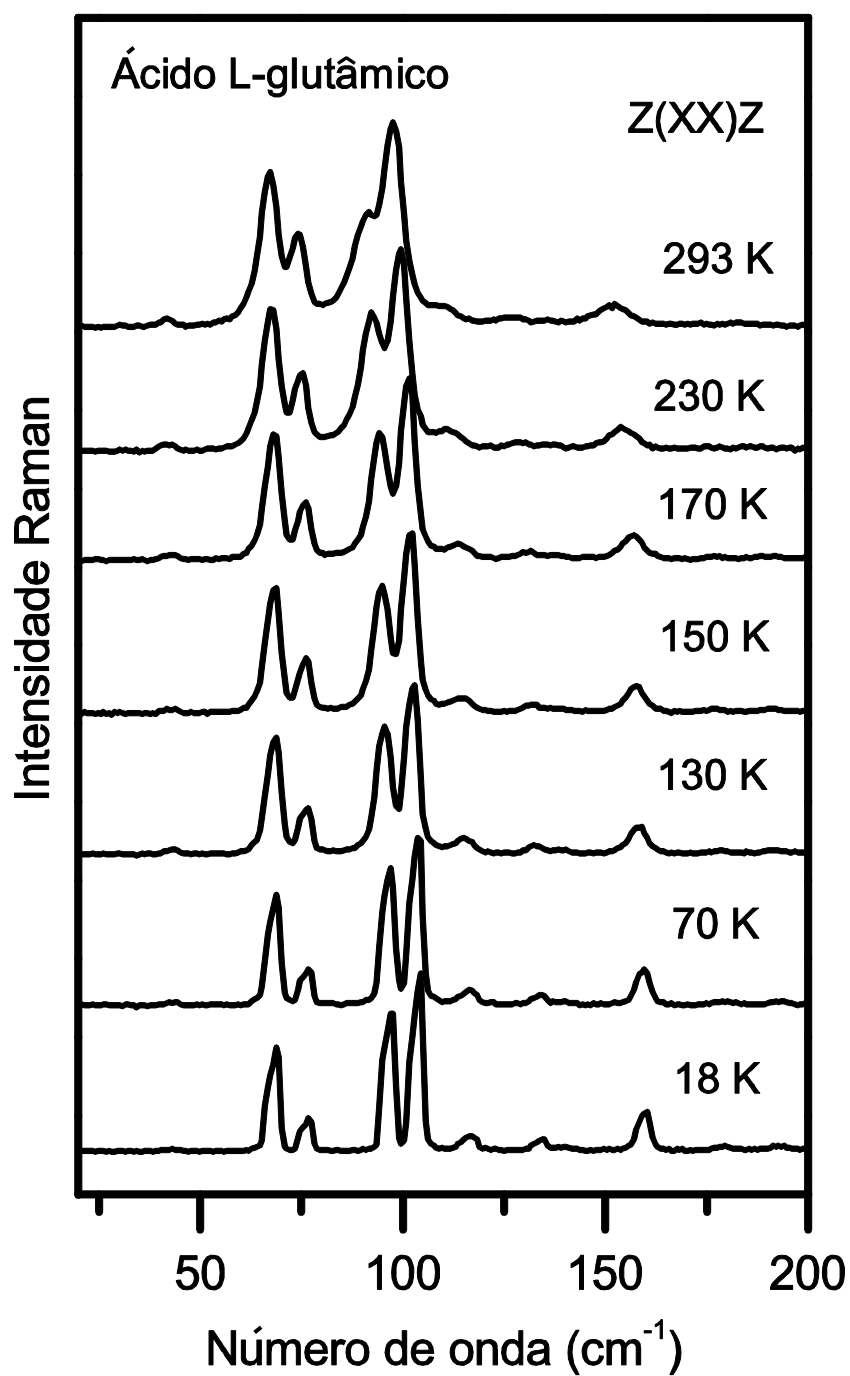


Figura 5.1: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z na região espectral 20 – 200  $\text{cm}^{-1}$  para diversas temperaturas.

Eventualmente, mesmo o número de modos permanecendo constante, podem acontecer modificações nos seus números de onda como uma descontinuidade, por exemplo, o que indicaria a ocorrência de uma transição de fase. Para se entender se há ou não descontinuidades nos números de onda dos modos na região espectral entre 20 e 200  $\text{cm}^{-1}$ , fez-se um gráfico dos números de onda em função da temperatura (Figura 5.2). Tal figura mostra com clareza a inexistência de descontinuidades, indicando a estabilidade da estrutura cristalina do ácido L-glutâmico.

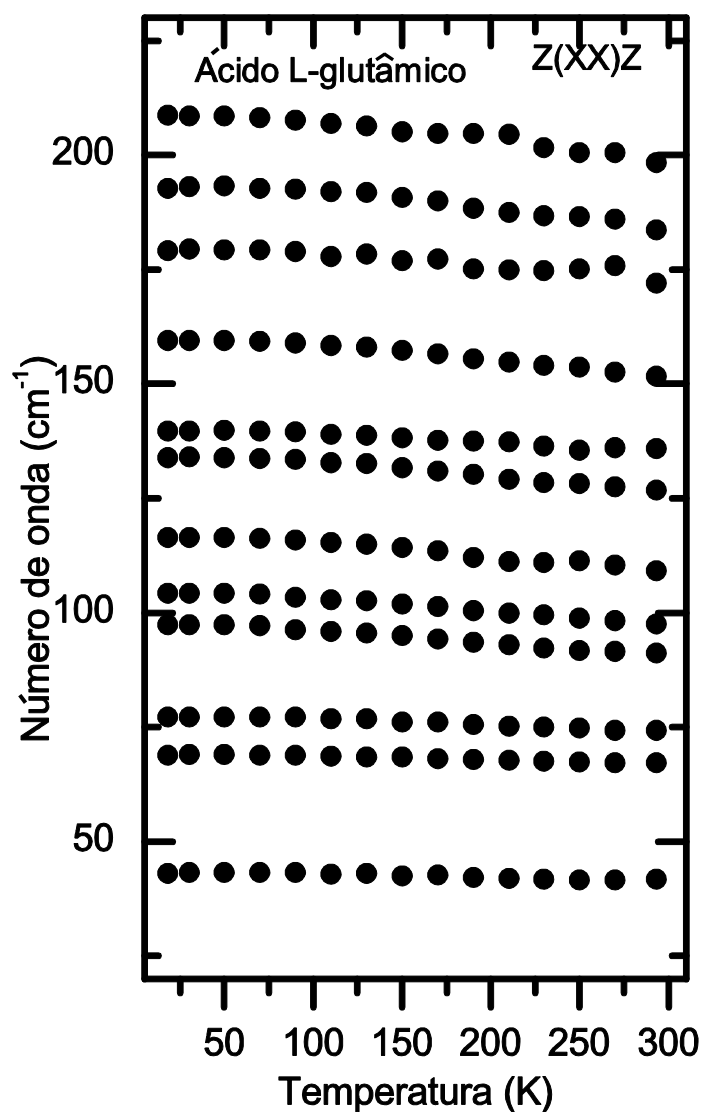


Figura 5.2: Número de onda vs pressão na região espectral 20 – 220  $\text{cm}^{-1}$  para a forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z.

A Figura 5.3 apresenta a evolução com a temperatura dos espectros Raman do ácido L-glutâmico, forma  $\beta$ , na região espectral entre 20 e 200  $\text{cm}^{-1}$  para a geometria de espalhamento Z(YY)Z. Novamente, como ocorre com os espectros da geometria de espalhamento Z(XX)Z, é possível notar o não desaparecimento ou aparecimento de bandas novas, o que significa que o número de modos normais de vibração nesta região espectral é constante. Entretanto, nos espectros aqui apresentados acontece um efeito mais visível do que nos espectros da outra geometria de espalhamento, qual seja, a mudança de intensidades relativas de algumas bandas Raman.

Considerem-se as duas bandas observadas entre aproximadamente 80 e 100  $\text{cm}^{-1}$  no espectro registrado em 293 K. A banda de maior número de onda possui uma maior intensidade à temperatura ambiente, mas à medida que ocorre o resfriamento, a banda de menor número de onda aumenta de intensidade. Quando a temperatura atinge 18 K, a banda de menor número de onda encontra-se com maior intensidade do que a banda de maior número de onda. Como entender esta variação de intensidades das duas bandas?

A intensidade dos picos que aparecem nos espectros Raman é devida a diversos fatores e, por causa disso, é de difícil interpretação. Em outras palavras, inferir a ocorrência de fenômenos físicos a partir da intensidade de bandas Raman pode ser uma tarefa bem complicada. Isso porque uma descrição das intensidades Raman requer um tratamento via mecânica quântica através do uso de teoria de perturbação de segunda ordem. Usando esta teoria pode-se mostrar que as componentes do tensor polarizabilidade podem ser escritas como [L1]:

$$\alpha_{\rho\sigma} = \left(\frac{2\pi}{h}\right) \sum \left\{ \frac{[\langle f|\mathbf{p}_\rho|r\rangle\langle f|\mathbf{p}_\sigma|r\rangle]}{[\omega_r - \omega_i - \omega_l - i\Gamma_r]} + \frac{[\langle f|\mathbf{p}_\rho|r\rangle\langle f|\mathbf{p}_\sigma|r\rangle]}{[\omega_r - \omega_i + \omega_l + i\Gamma_r]} \right\} \quad (5.1)$$

onde  $h$  é a constante de Planck;  $\mathbf{p}_\rho\mathbf{p}_\sigma$  são as componente  $\rho$  e  $\sigma$  do operador momento de dipolo elétrico;  $|i\rangle$  e  $|f\rangle$  correspondem a funções de onda para os estados não perturbados iniciais e finais;  $\omega_r r = 2\pi E_r/h$ , com  $E_r$  sendo a energia do estado  $r$ ;  $\Gamma_r$  definida como a largura do nível  $r$ , que está relacionada ao tempo de vida do referido estado pela expressão  $\tau_r = h/4\pi\Gamma_r$ . A intensidade de uma banda Raman, na verdade, é proporcional à componente da polarizabilidade, de tal forma que podemos escrever:

$$I \sim |\alpha_{\rho\sigma}|^2 \cdot |E_\sigma|^2 \quad (5.2)$$

onde  $|E_{\sigma}|$  é o módulo do campo elétrico incidente. A dificuldade surge na determinação das funções de onda, das energias e tempo de vida dos estados do sistema (ver eq. 5.1) do qual o espectro Raman está sendo obtido. Entretanto, é possível fazer-se uma série de simplificações, como separar a função de onda em uma parte eletrônica e uma parte nuclear, entre outras [L1].

Os dois picos que aparecem entre 80 e 100  $\text{cm}^{-1}$  na Figura 5.3 que mudam de intensidade, pela localização, podem ser associados a modos externos. Tal comportamento de mudança de intensidade de picos na região de baixos números de onda já foi observado em outros cristais de aminoácidos. Por exemplo, num estudo realizado com o clorohidrato de L-histidina monohidratada registrou-se que duas bandas de frequências em torno de 140  $\text{cm}^{-1}$  mudam de intensidade quando a temperatura é baixada de 297 para 60 K [A11]. Esta mudança foi interpretada como devido a um ordenamento das moléculas na célula unitária, acompanhada de uma posterior mudança de fase do cristal. Obviamente, a mudança verificada com o clorohidrato de L-histidina monohidratada não pode ser comparada diretamente com a observada no ácido L-glutâmico na forma  $\beta$ , uma vez que nesse último, pelo menos até este ponto da discussão, não apresenta indício de transição de fase. Similarmente, na L-leucina verificou-se que a baixas temperaturas uma banda em aproximadamente 68  $\text{cm}^{-1}$  muda de intensidade em relação a uma banda vizinha durante o processo de resfriamento da amostra cristalina [A12]. Nesse caso, também, não se pode fazer uma analogia direta com o ácido L-glutâmico, visto que a L-leucina sofre uma transição de fase a baixas temperaturas enquanto o outro material, não. Entretanto, no estudo de espalhamento Raman apresentado com a L-leucina também foram mostradas medidas de espalhamento de nêutrons que indicaram fortes mudanças conformacionais nos grupamentos  $\text{CH}_2$  da molécula de aminoácido durante o resfriamento.

Baseado na discussão anterior, é possível sugerir na presente Tese que a variação da intensidade das bandas Raman no ácido L-glutâmico a baixas temperaturas se deve a uma mudança conformacional das moléculas do aminoácido na célula unitária.

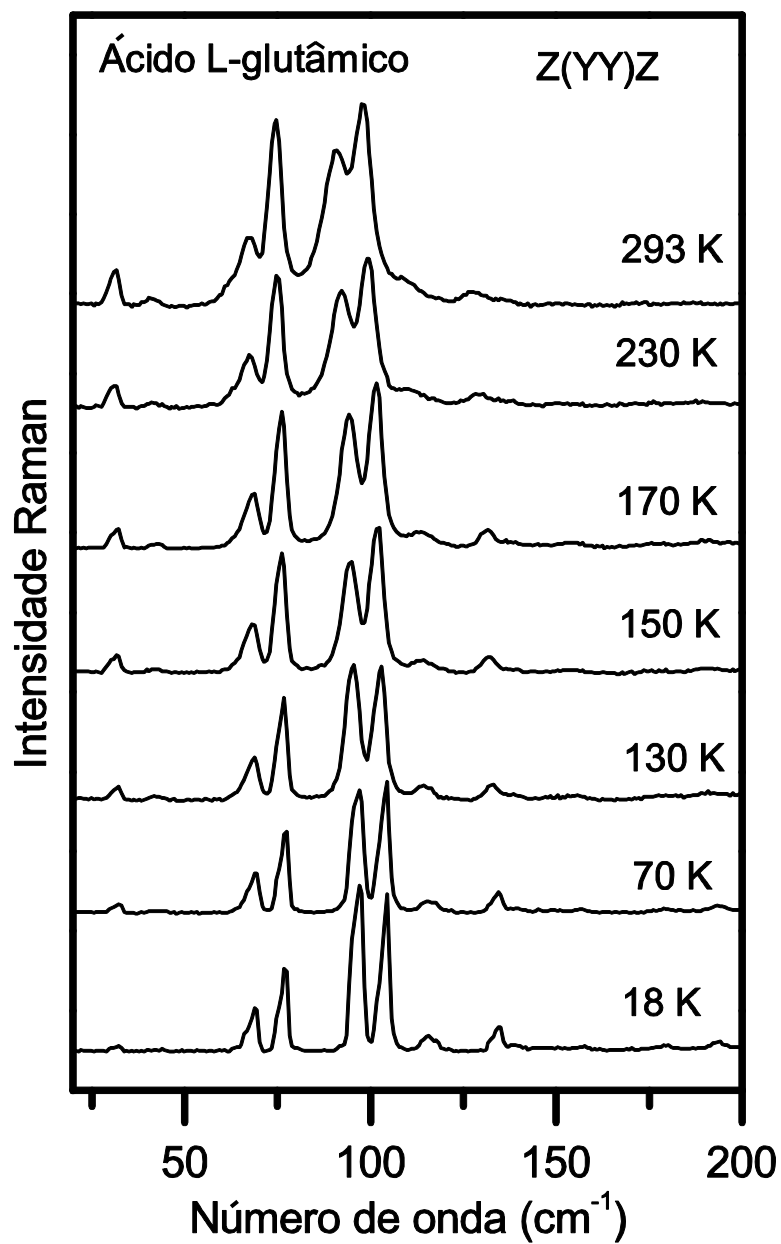


Figura 5.3: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YYX)Z na região espectral 20 – 200 cm<sup>-1</sup> para diversas temperaturas.

Um gráfico do número de onda dos modos Raman que aparecem no espectro da geometria Z(YY)Z no intervalo 25 – 200  $\text{cm}^{-1}$  em função da temperatura é apresentado na Figura 5.4. Observa-se, assim como na outra geometria, que o comportamento de todos os modos aponta para a estabilidade da estrutura à baixas temperaturas, apesar de alguns deles apresentarem sutis variações em alguns pequenos intervalos de temperatura.

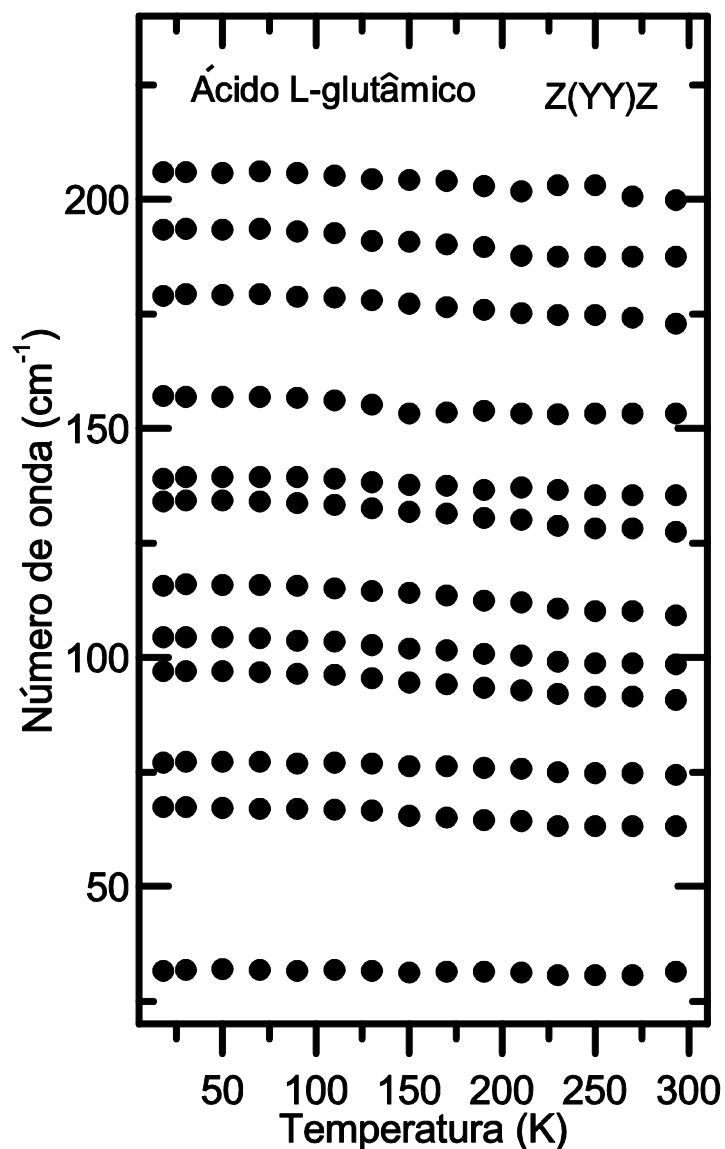


Figura 5.4: Número de onda vs pressão na região espectral 20 – 220  $\text{cm}^{-1}$  para a forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YY)Z.

## 5.2 Intervalo 200 – 600 cm<sup>-1</sup>

Será analisado, a seguir, o comportamento das bandas que aparecem no espectro Raman do ácido L-glutâmico na geometria Z(XX)Z na região espectral 200 – 600 cm<sup>-1</sup> (Figura 5.5). Numa análise rápida percebe-se que as intensidades relativas permanecem aproximadamente constantes. Além disso, bandas que possuem baixa intensidade, com a diminuição da temperatura, tornam-se mais visíveis como era esperado. Por causa da diminuição da largura de linha durante o resfriamento observa-se também que as duas bandas próximas de 400 cm<sup>-1</sup> tornam-se distinguíveis a baixa temperatura, enquanto que na temperatura ambiente estão juntas.

Destaca-se ainda que a banda próxima a 500 cm<sup>-1</sup> no espectro registrado em T = 293 K possui uma largura de linha relativamente grande de tal modo que no intervalo 293 – 290 K ela foi ajustada por intermédio de duas funções lorentzianas. Tal fato é melhor observado na Figura 5.6, onde o número de onda das bandas que aparecem nos espectros da Figura 5.5 são graficados em função da temperatura: claramente nota-se a presença dos dois picos.

Apesar de haver a separação de uma banda que pode estar associada a uma vibração do esqueleto da molécula,  $\delta(\text{skel})$ , como assinalado no capítulo anterior, este fato não deve ser correlacionado com uma transição de fase. Conforme relatos de estudos de outros cristais de aminoácidos, a separação de bandas indica a ocorrência de uma transição de fase quando as mesmas estão relacionadas a modos externos, o que não é o caso da banda  $\delta(\text{skel})$ .

Outro efeito digno de nota relativo às bandas que aparecem na região espectral 200 – 600 cm<sup>-1</sup> na geometria de espalhamento Z(YY)Z é o grande desvio  $d\omega/dT$  no intervalo de temperatura analisado. Além disso, observa-se claramente que o comportamento do número de onda da referida banda não é linear. A justificativa para este comportamento pode ser entendida lembrando-se que a mesma está associada a uma vibração de torção do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\tau(\text{NH}_3^+)$ . A unidade  $\text{NH}_3^+$  está envolvida em ligações de hidrogênio com grupos carboxílicos de moléculas vizinhas e estas ligações possuem a característica de introduzir um efeito de não-linearidade no comportamento dos números de onda dos modos normais de vibração a eles associados. Assim, quando se modifica a temperatura, o comportamento não-linear do número de onda ocorre exatamente pelo fato da ligação de hidrogênio estar desempenhando um papel importante.

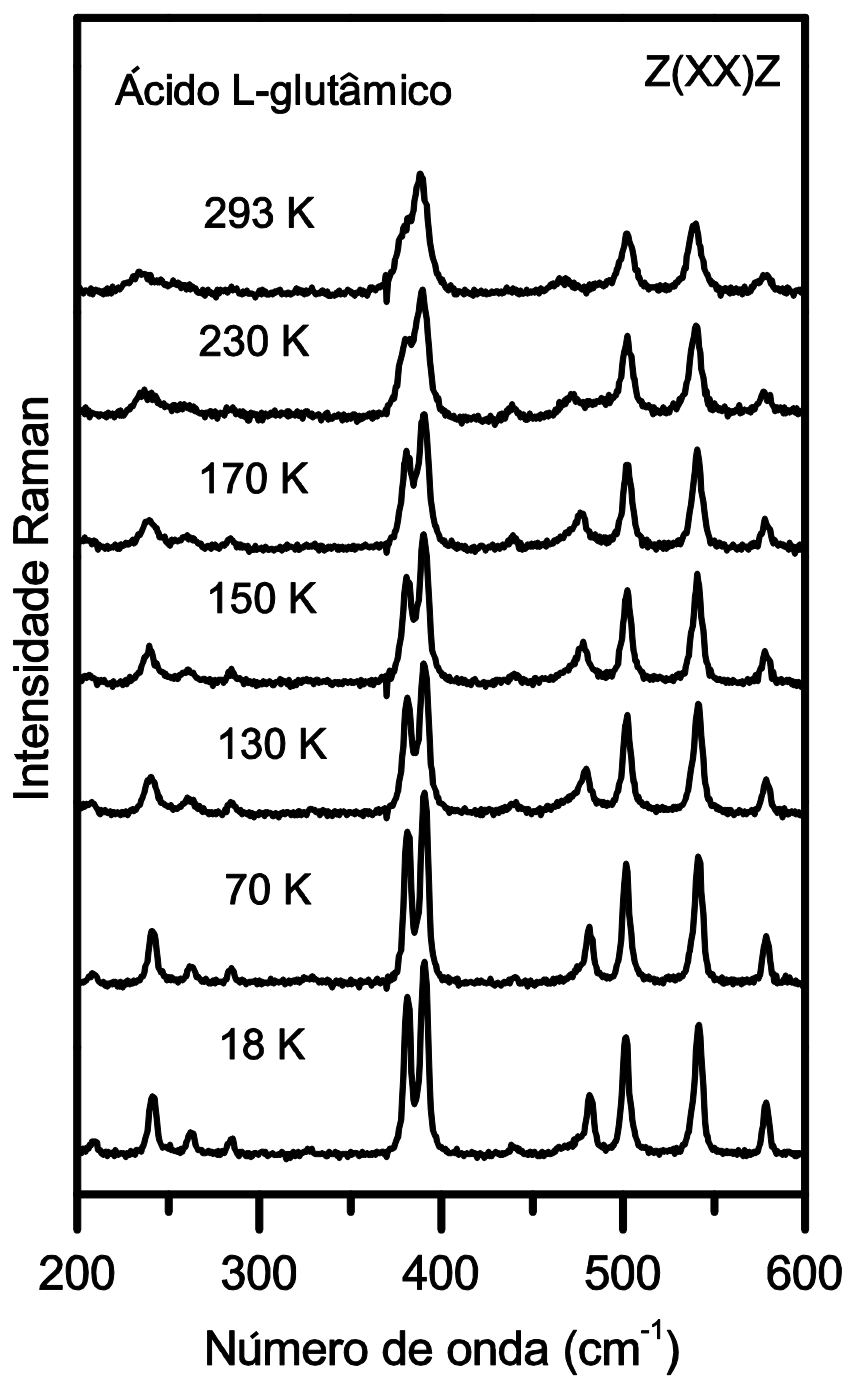


Figura 5.5: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z na região espectral 200 – 600  $\text{cm}^{-1}$  para diversas temperaturas.

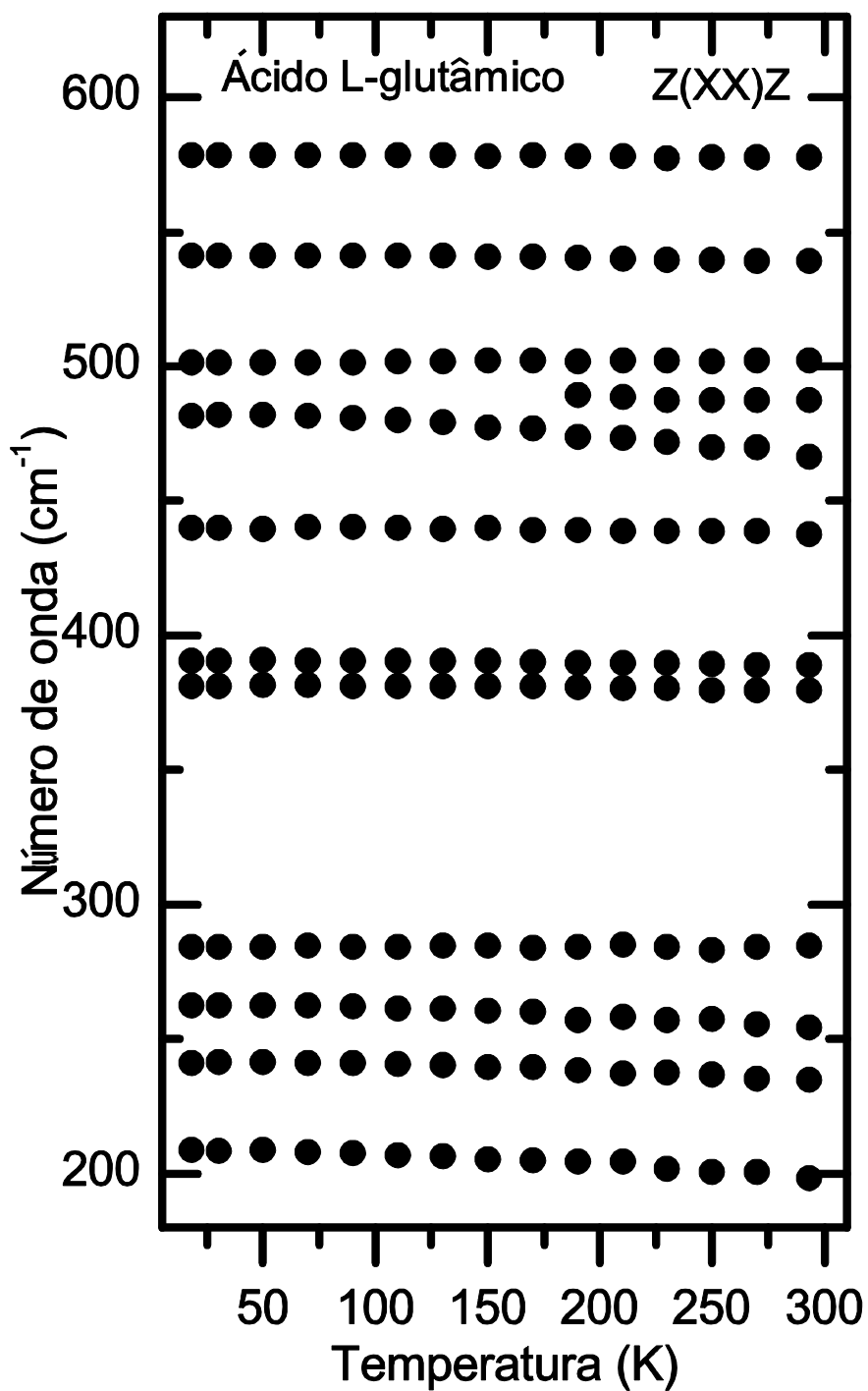


Figura 5.6: Número de onda vs pressão na região espectral  $200 - 620 \text{ cm}^{-1}$  para a forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z.

A Figura 5.7 apresenta os espectros Raman do ácido L-glutâmico, forma  $\beta$ , na região espectral entre 200 e 600  $\text{cm}^{-1}$  na geometria de espalhamento Z(YY)Z para diversas temperaturas. Comparando-se com os espectros da outra geometria de espalhamento, percebe-se que as intensidades das bandas que aparecem nesta região são menores do que a intensidade das bandas que aparecem na outra região.

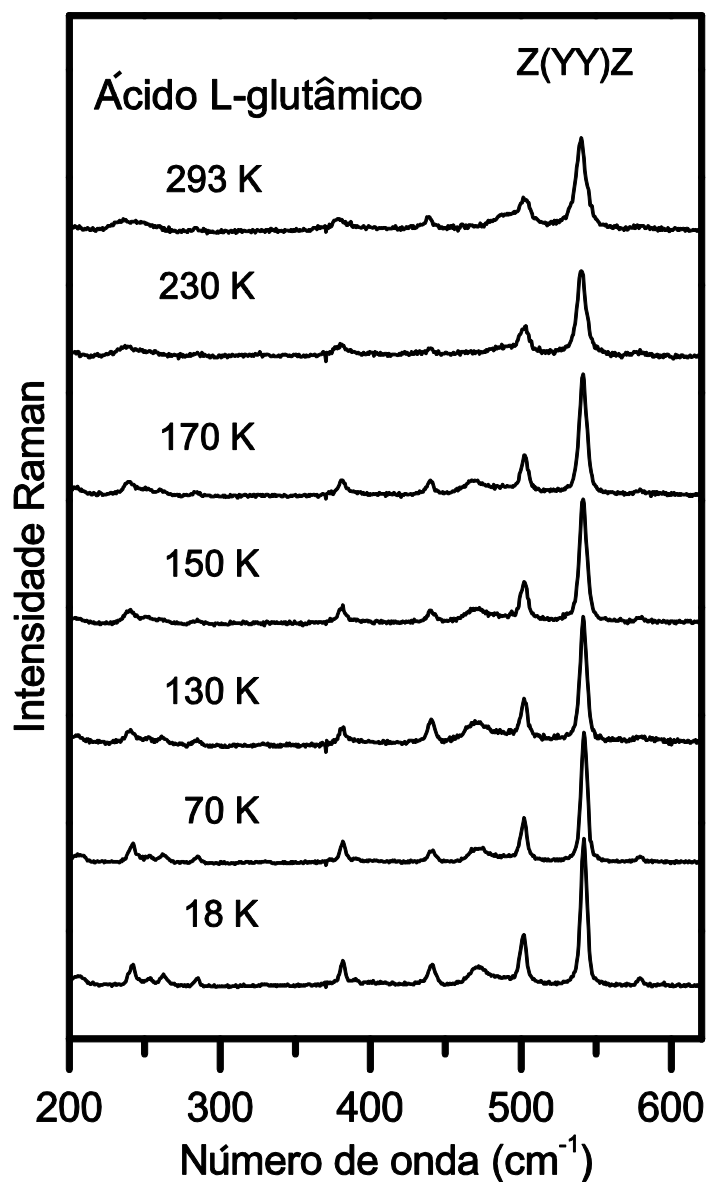


Figura 5.7: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YY)Z na região espectral 200 – 600  $\text{cm}^{-1}$  para diversas temperaturas.

A Figura 5.8 apresenta os números de onda dos modos do ácido L-glutâmico que aparecem na geometria de espalhamento Z(YY)Z na região entre 200 e 600  $\text{cm}^{-1}$ . Observam-se dois comportamentos não-lineares, para modos próximos de 400 e 500  $\text{cm}^{-1}$ , que podem estar relacionados ao fato das bandas possuírem baixa intensidade, o que dificulta o ajuste por curvas do tipo lorentzianas.

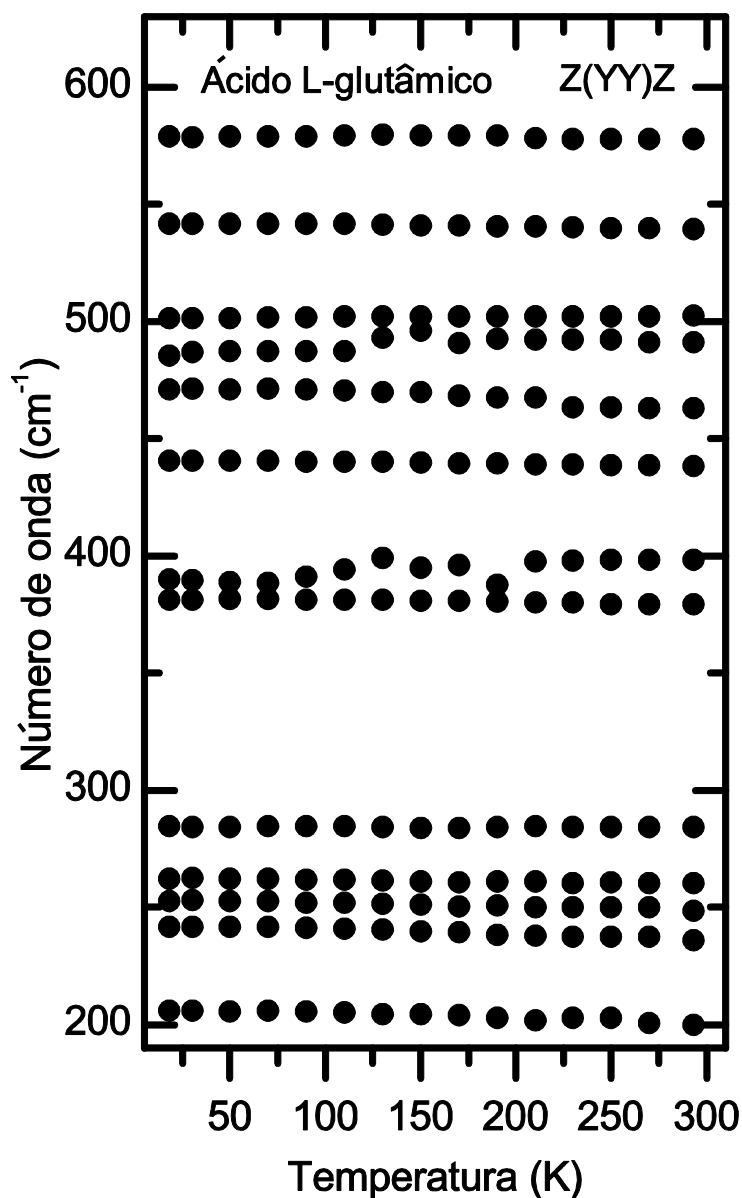


Figura 5.8: Número de onda vs pressão na região espectral 200 – 600  $\text{cm}^{-1}$  para a forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YY)Z.

### 5.3 Intervalo 600 – 1200 $\text{cm}^{-1}$

A região espectral 600 – 1200  $\text{cm}^{-1}$  para o ácido L-glutâmico na geometria Z(XX)Z em diversas temperaturas é apresentada na Figura 5.9. Nesta região são esperados serem observadas bandas relacionadas aos estiramentos CC e aos estiramentos CN. De forma geral, os modos nesta região são bem comportados. Entretanto, em baixas temperaturas observa-se a separação de uma banda próxima a 930  $\text{cm}^{-1}$ .

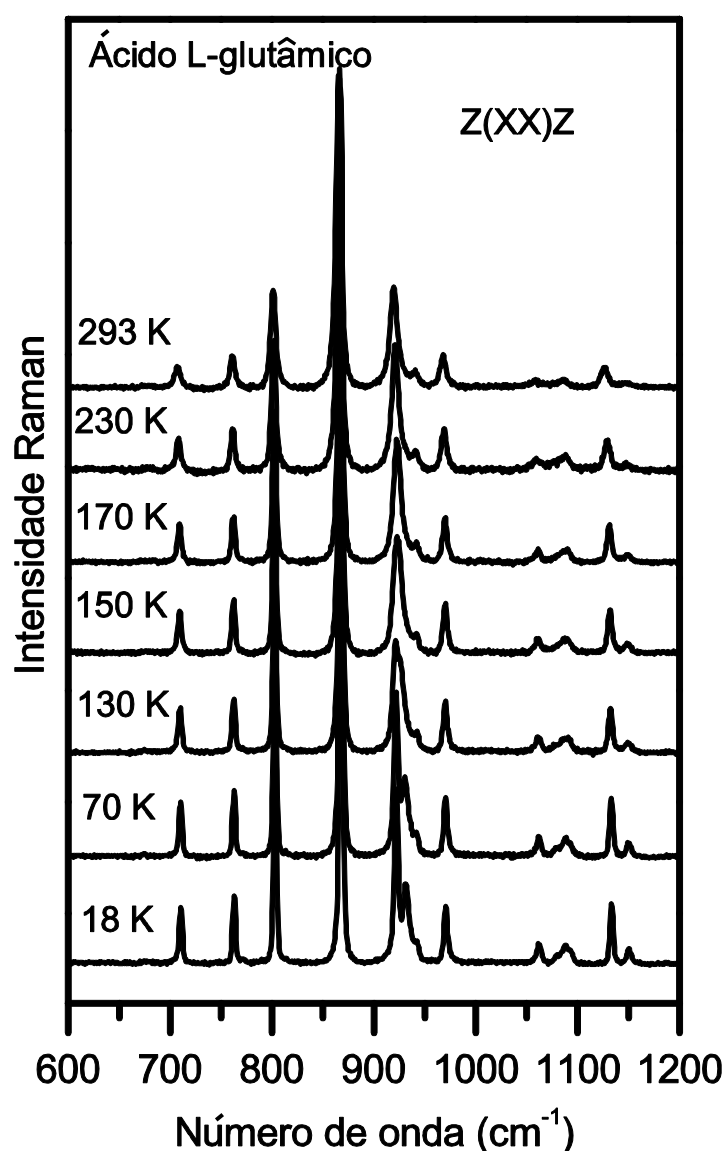


Figura 5.9: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z na região espectral 600 – 1200  $\text{cm}^{-1}$  para diversas temperaturas.

Esta separação pode ser melhor apreciada no gráfico da Figura 5.10 onde os números de onda dos modos que aparecem entre 600 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  são graficadas em função da temperatura. Claramente observa-se deste gráfico a existência de três bandas abaixo de 130 K. Isso pode ser interpretado como um novo ambiente para o esqueleto da estrutura, já que a vibração CC está relacionada com esta parte da molécula. Entretanto, lembramos que nenhuma modificação foi observada na região dos modos externos e, portanto, a mudança aqui observada não pode ser associado a uma transição de fase do cristal.

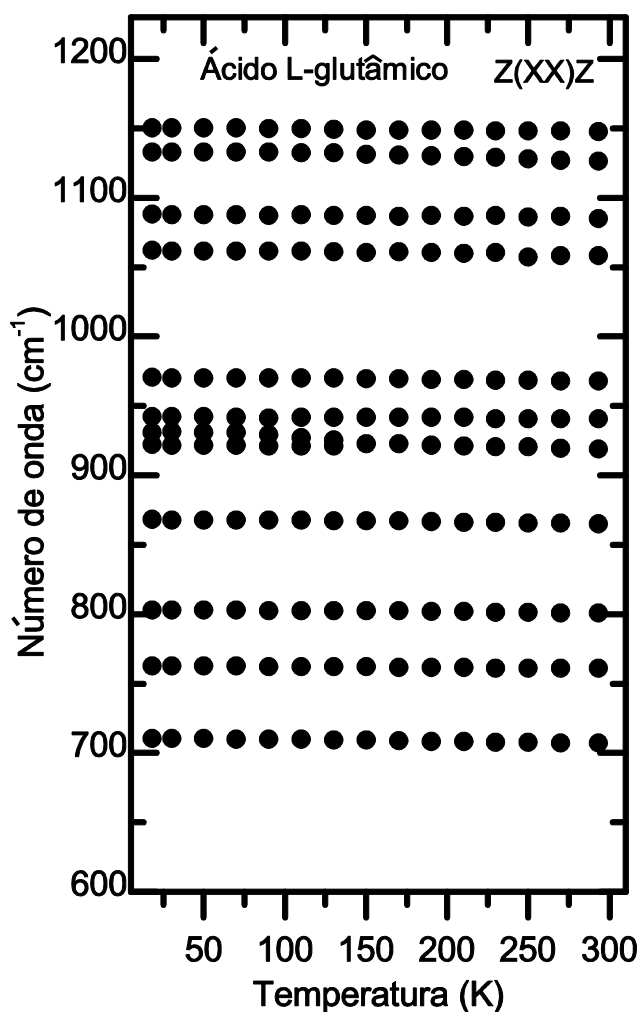


Figura 5.10: Número de onda vs pressão na região espectral 600 – 1200  $\text{cm}^{-1}$  para a forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z.

Continuando a análise da região espectral entre 600 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , na Figura 5.11 é apresentada a evolução dos espectros Raman do ácido L-glutâmico, desta feita na geometria de espalhamento Z(YY)Z. Como na outra geometria de espalhamento, não são observadas grandes modificações nos espectros quando a temperatura é diminuída, apenas a diminuição das larguras de linha e aumento das intensidades, como é esperado nestas situações.

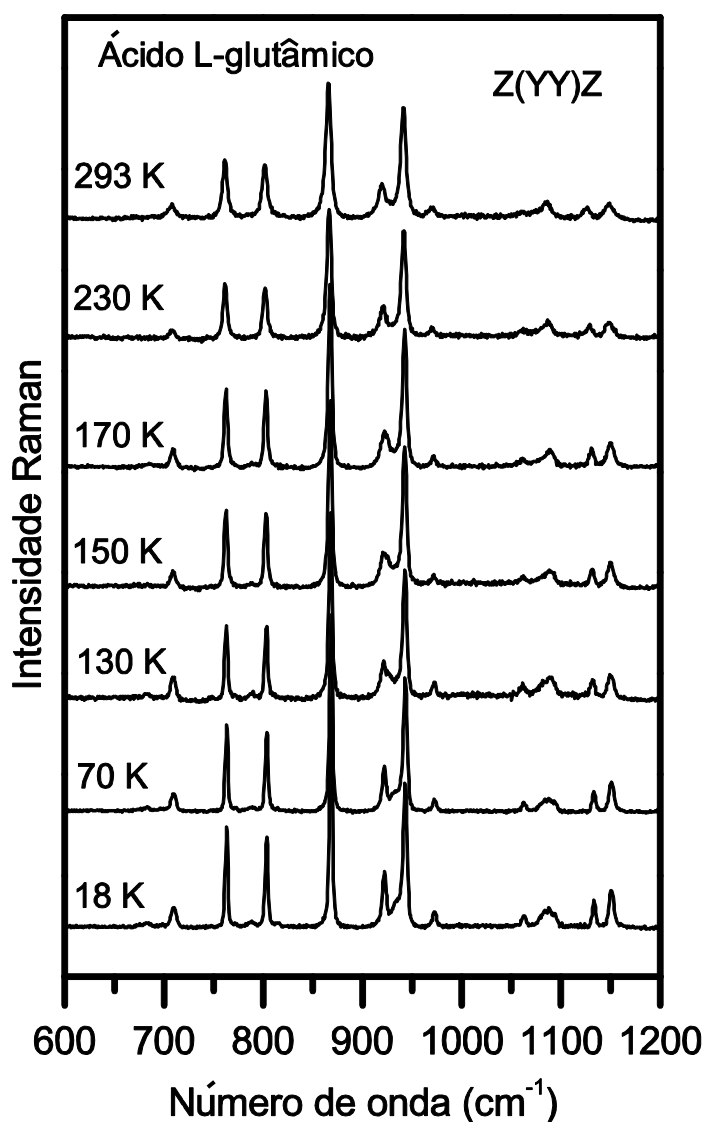


Figura 5.11: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YY)Z na região espectral 600 – 1200  $\text{cm}^{-1}$  para diversas temperaturas.

A Figura 5.12 apresenta a evolução das frequências dos modos Raman do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YY)Z na região espectral entre 600 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>1</sup> Observa-se, em particular, que duas bandas aparentemente se juntam em uma única banda a baixas temperaturas. Mas, levando-se em conta que as respectivas bandas são de baixa intensidade, é possível que o ajuste por mais bandas a altas temperaturas seja consequência da imprecisão no ajuste.

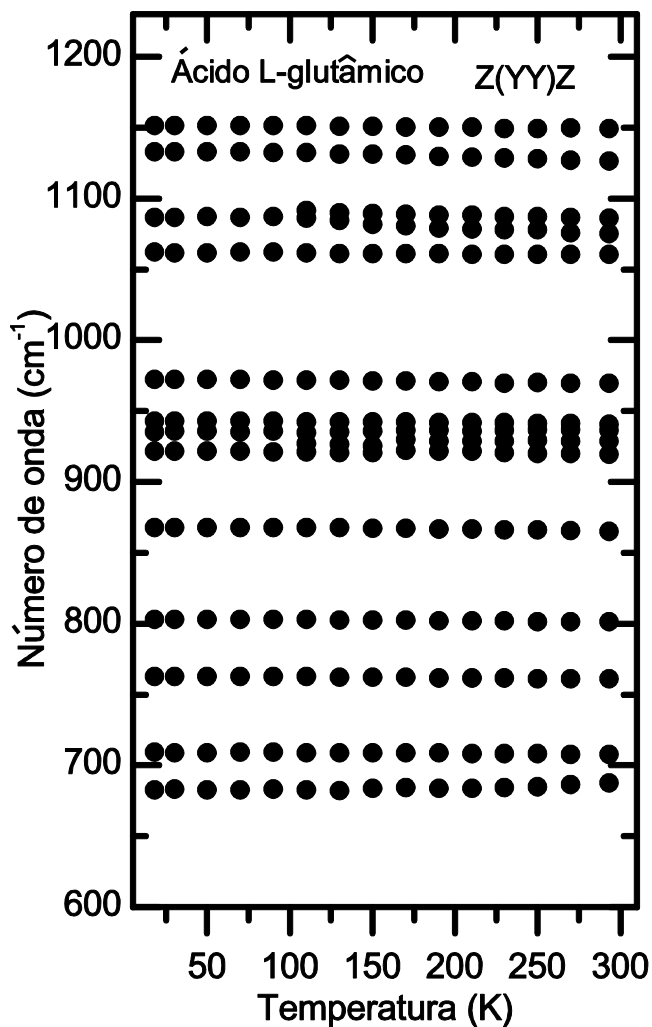


Figura 5.12: Número de onda vs pressão na região espectral 600 – 1200  $\text{cm}^{-1}$  para a forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YY)Z.

5.4 Intervalo 1200 – 1800  $\text{cm}^{-1}$ 

Na Figura 5.13 abaixo, podemos observar o que parece ser o desdobramento de um modo em dois. Todavia, um olhar mais atento permite perceber que muito provavelmente trata-se de uma degenerescência acidental, modos diferentes superpostos. Tanto, que a intensidade relativa é alterada ao passo que os modos se separam.

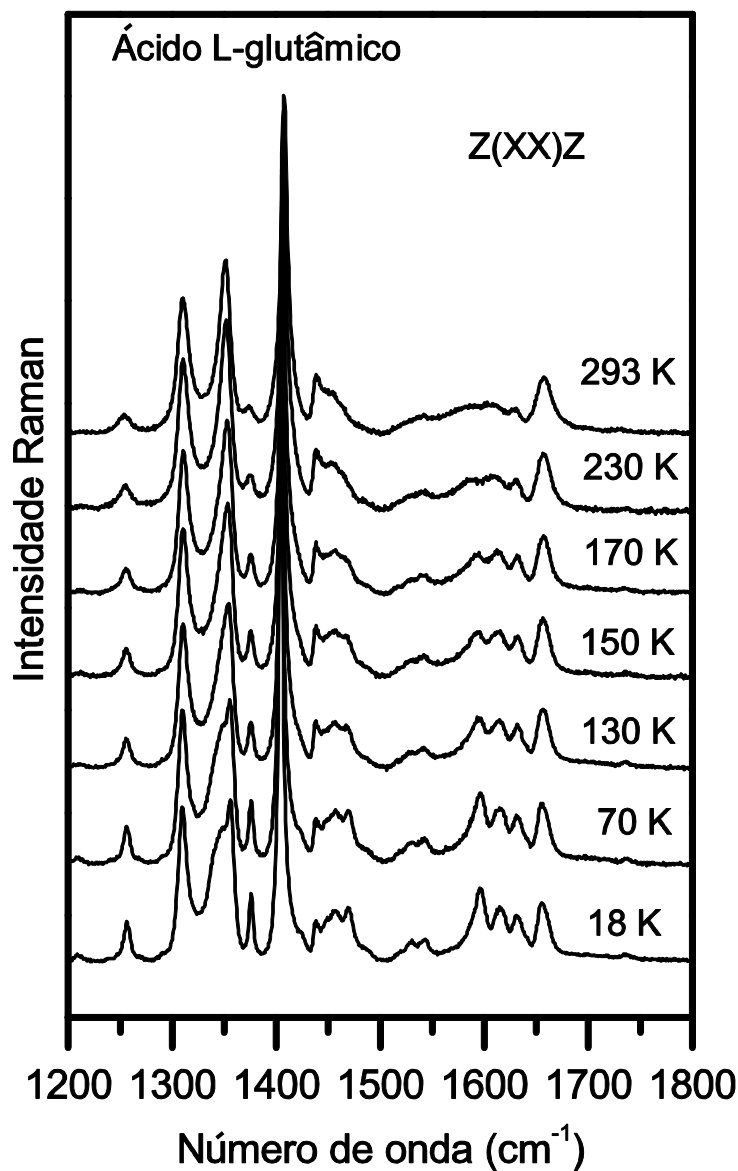


Figura 5.13: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento  $Z(XX)Z$  na região espectral 1200 – 1800  $\text{cm}^{-1}$  para diversas temperaturas.

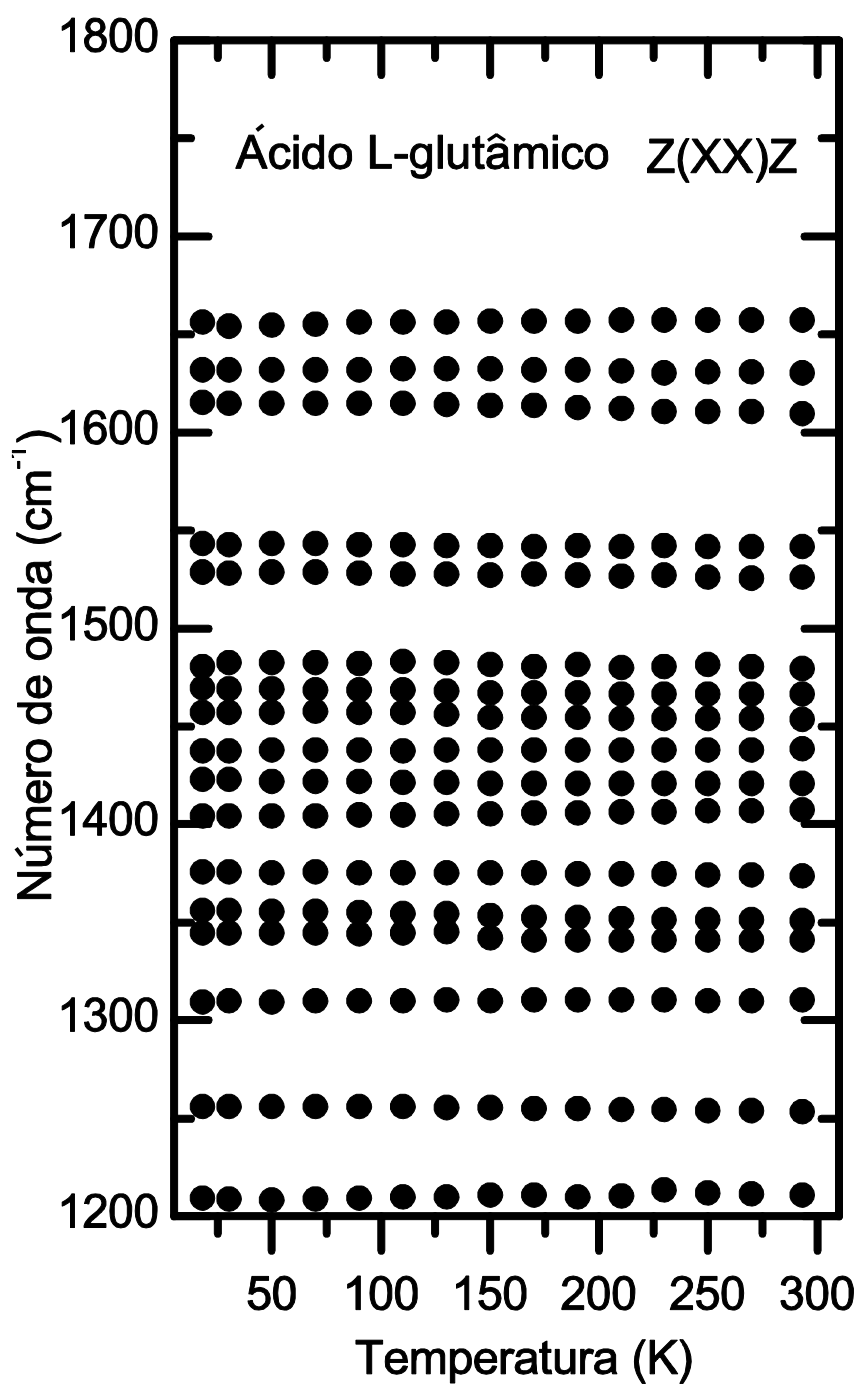


Figura 5.14: Número de onda vs pressão na região espectral  $1200 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  para a forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z.

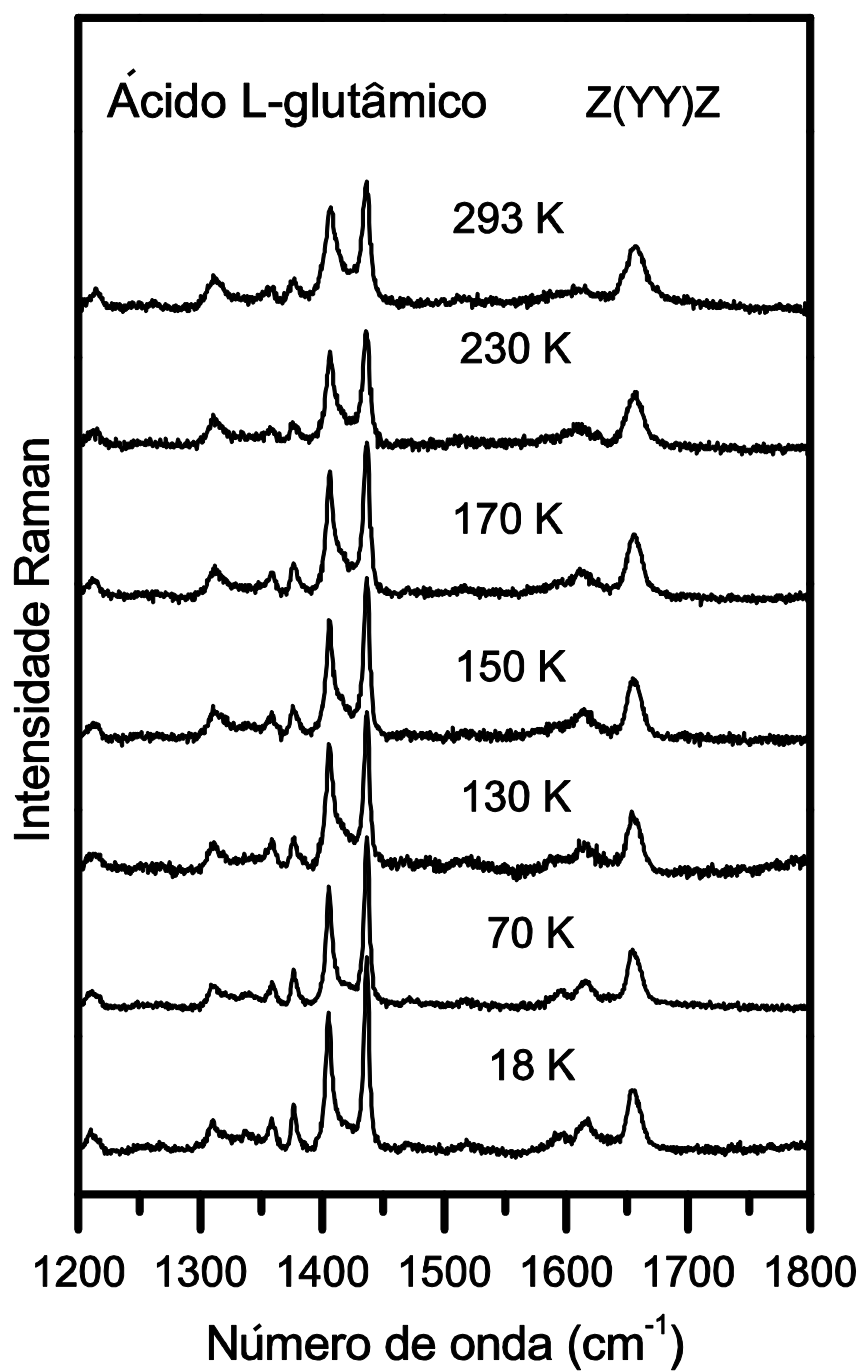


Figura 5.15: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(Y<sub>Y</sub>)Z na região espectral 1200 – 1800 cm<sup>-1</sup> para diversas temperaturas.

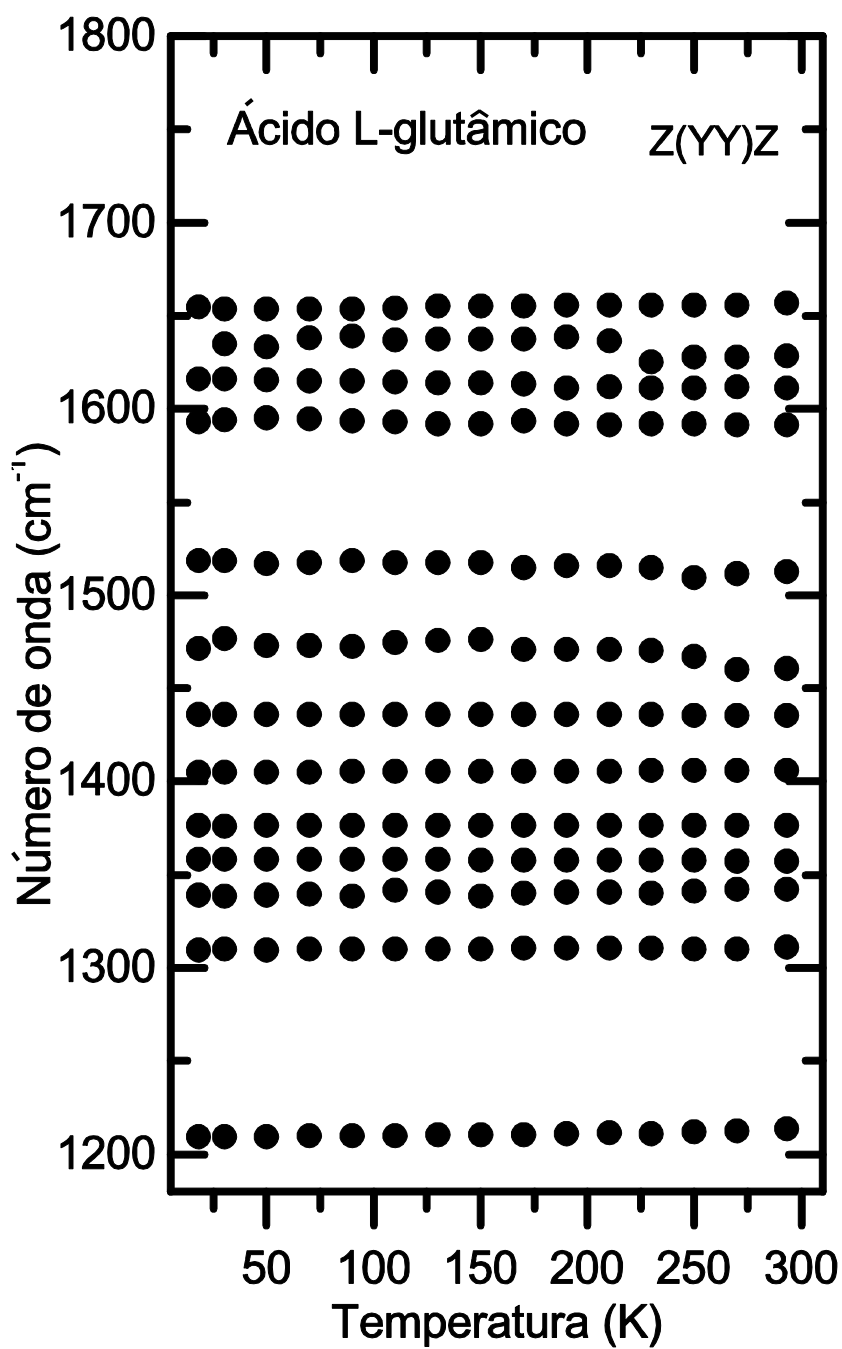


Figura 5.16: Número de onda vs pressão na região espectral  $1200 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  para a forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(Y Y)Z.

5.5 Intervalo 2700 – 3200  $\text{cm}^{-1}$ 

Nessa seção observamos total regularidade nas bandas espectrais, o que também constitui indício de não transição.

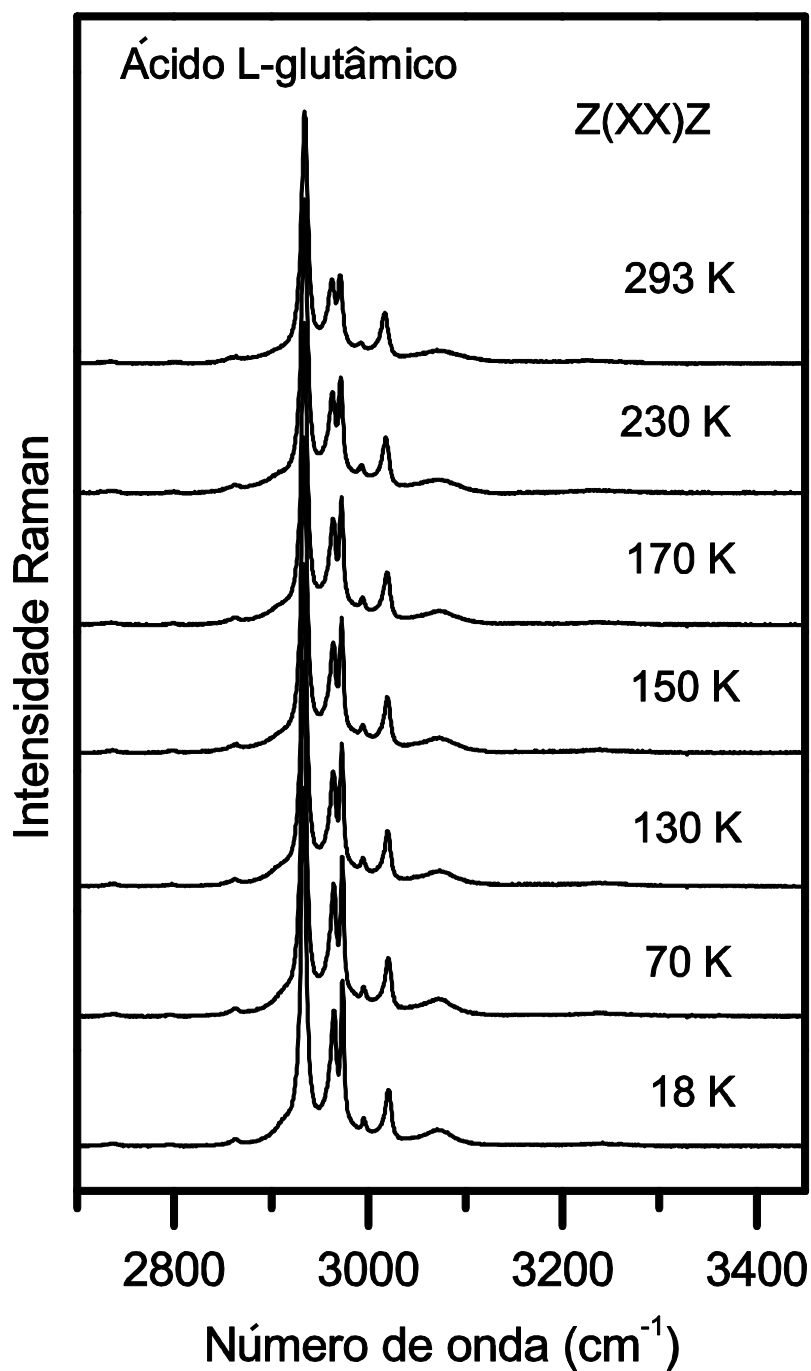


Figura 5.17: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z na região espectral 2700 – 3400  $\text{cm}^{-1}$  para diversas temperaturas.

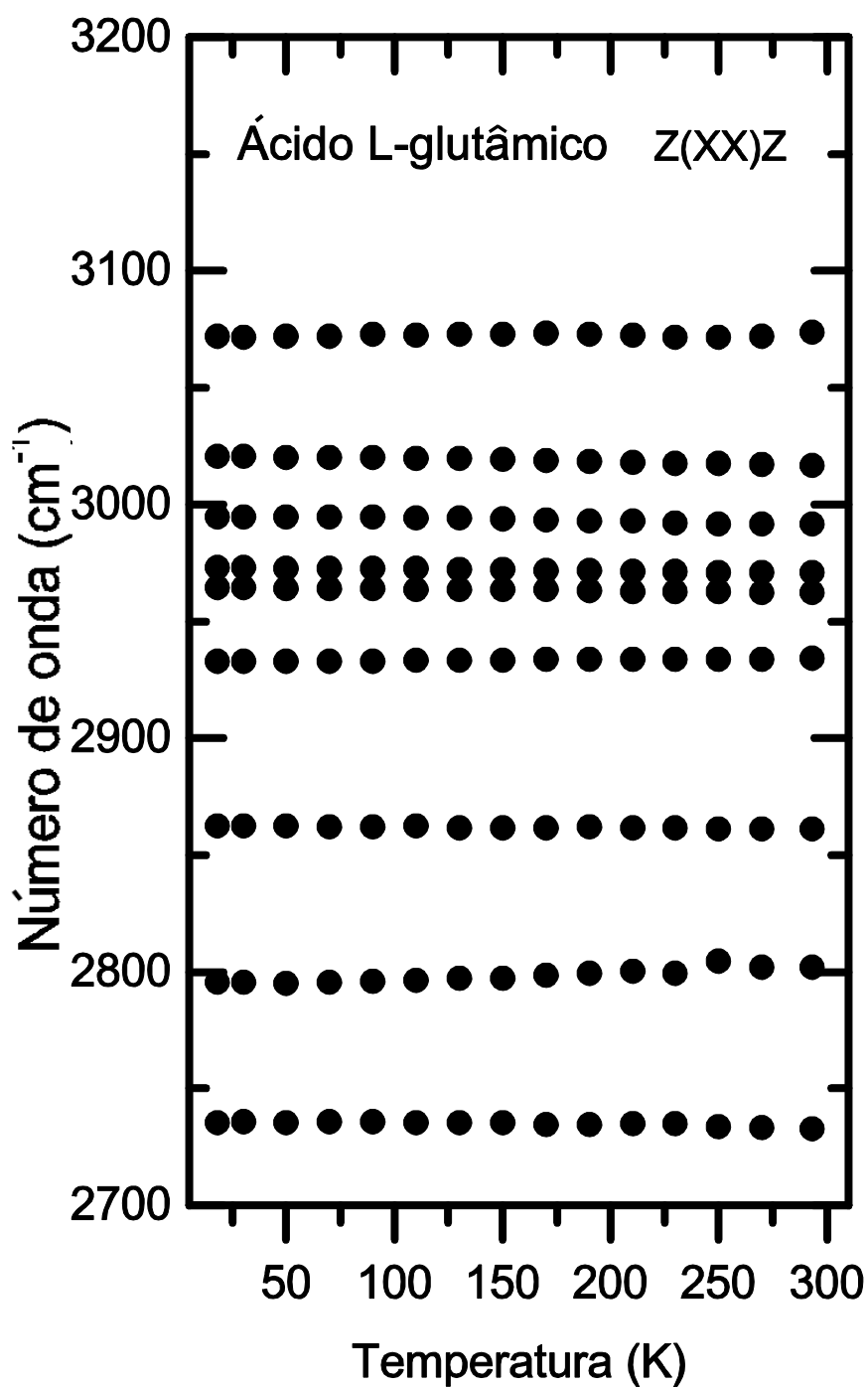


Figura 5.18: Número de onda vs pressão na região espectral  $2700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  para a forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(XX)Z.

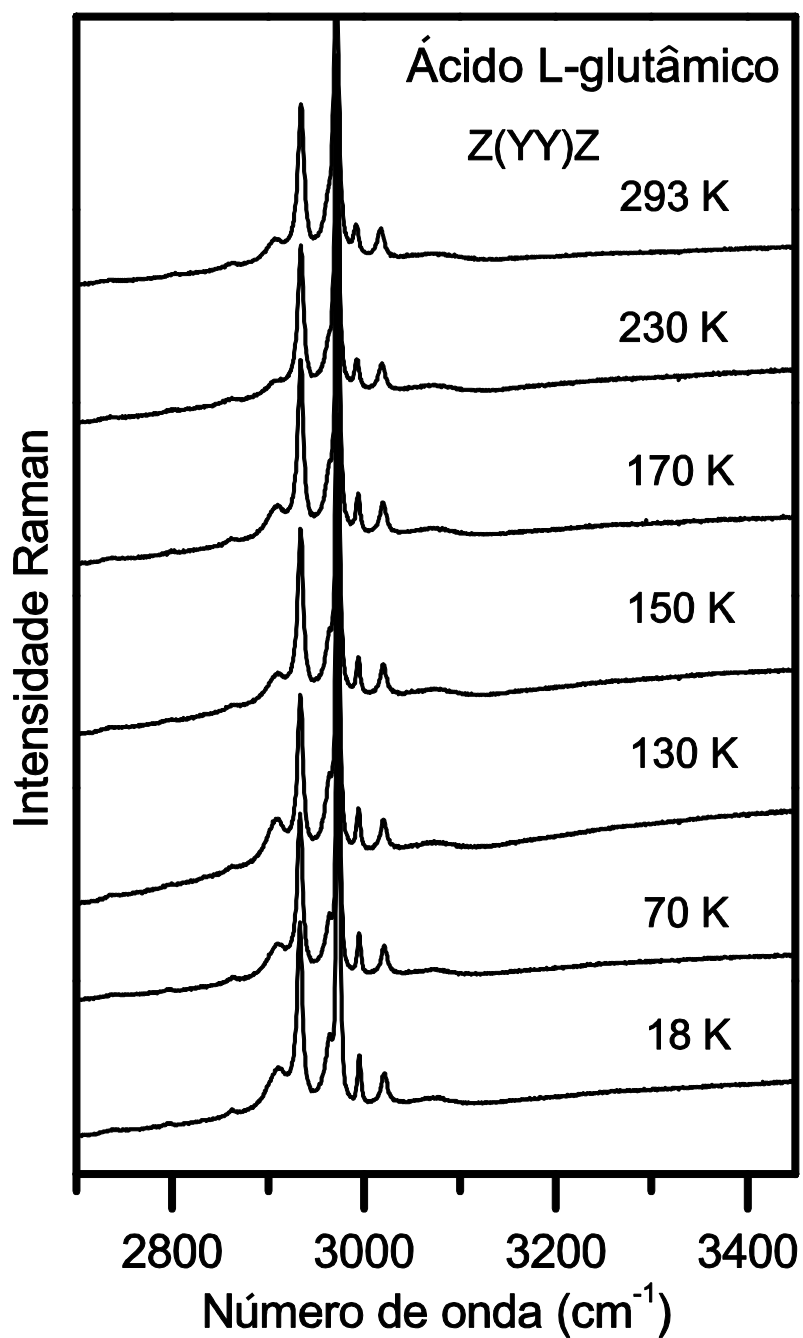


Figura 5.19: Espectros Raman da forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(Y<sub>Y</sub>)Z na região espectral 2700 – 3400 cm<sup>-1</sup> para diversas temperaturas.

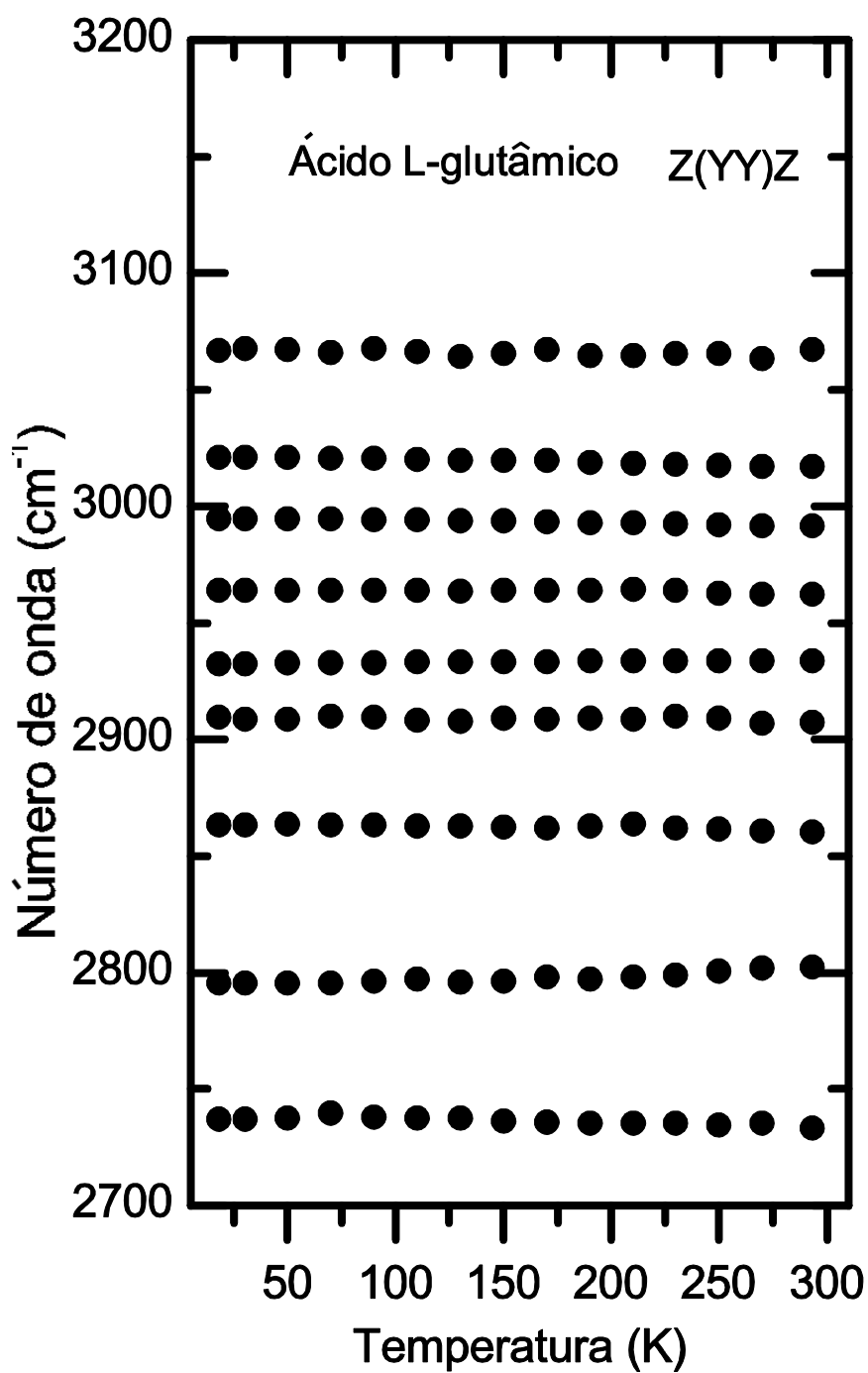


Figura 5.20: Número de onda vs pressão na região espectral 2700 – 3200  $\text{cm}^{-1}$  para a forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico na geometria de espalhamento Z(YY)Z.

# CAPÍTULO 6: ÁCIDO L-GLUTÂMICO FASE $\alpha$ SOB BAIXAS TEMPERATURAS

## 6.1. Introdução:

Nos dois últimos capítulos as propriedades vibracionais da fase  $\beta$  do ácido L-glutâmico foram investigadas. Em particular foi analisado o comportamento de modos ativos no Raman em duas geometrias de espalhamento a baixas temperaturas.

No presente capítulo será investigado o comportamento do outro polimorfo do ácido L-glutâmico, ou seja, a fase  $\alpha$  do material, sob baixas temperaturas. Semelhantemente ao que acontece com a forma  $\beta$ , a forma  $\alpha$  se cristaliza numa estrutura ortorrômbica num grupo espacial  $P2_12_12_1$  ( $D_2^4$ ). É interessante alertar que o trabalho original que apresentava a estrutura cristalina da forma  $\beta$  afirmava que o ácido L-glutâmico se cristaliza com  $Z = 4$  e parâmetros cristalográficos  $a = 5,17 \text{ \AA}$ ,  $b = 17,34 \text{ \AA}$  e  $c = 6,95 \text{ \AA}$  [A21]. Já um estudo mais recente afirmou que a mesma forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico se cristaliza com  $Z = 8$  [A22]. Entretanto, uma vez que a forma  $\beta$  apresenta quatro moléculas por célula unitária e um volume de  $620,11 \text{ \AA}^3$ , e o volume da forma  $\alpha$  é de  $637,99 \text{ \AA}^3$  (de acordo com a própria Ref. [A22]) admitiremos que o número correto de moléculas de ácido L-glutâmico na célula unitária da forma  $\alpha$  é  $Z = 4$ .

Assim sendo, estas quatro moléculas do ácido L-glutâmico produzirão 228 modos normais de vibração que estão divididos nas representações irredutíveis do grupo fator  $D_2$  como:

$$\Gamma_{opt} = 57 A + 56 (B_1 + B_2 + B_3)$$

onde os modos de simetria A são ativos no Raman e os modos  $B_1$ ,  $B_2$  e  $B_3$  são ativos no Raman e no infravermelho.

## 6.2. Espectroscopia Raman na forma $\alpha$ do ácido L-Glutâmico:

Diferentemente do que foi apresentado no capítulo anterior – um estudo de espectroscopia Raman polarizada – no presente capítulo será apresentado um estudo numa única geometria de espalhamento. Esta geometria de espalhamento não está bem definida pelo fato de que não foi possível determinar a direção do campo elétrico do laser sobre a superfície do cristal. Apesar da limitação em relação ao número de espectros obtidos, consegue-se inferir que, à semelhança do que acontece com a fase  $\beta$  do ácido L-glutâmico a baixas temperaturas, a fase  $\alpha$  do material também se apresenta estável. Uma discussão a respeito deste comportamento é fornecida no final do capítulo.

A Figura 6.1 mostra espectros Raman da forma  $\alpha$  do cristal de ácido L-glutâmico em função da temperatura para a região espectral entre 20 e 600  $\text{cm}^{-1}$ . Como em outros cristais de aminoácidos, e em particular, como ocorre com a forma  $\beta$  do cristal, os modos que aparecem até cerca de 200  $\text{cm}^{-1}$  podem ser considerados modos externos do cristal. No mínimo onze picos estão presentes nesta região espectral (até 200  $\text{cm}^{-1}$ ) mas à medida que a temperatura é diminuída, não se verifica modificação relevante que possa ser associada a uma transição de fase sofrida pelo cristal. De fato, o número de modos permanece constante e não ocorre nenhuma descontinuidade dos números de onda no intervalo de temperatura analisado. Este último fato está bem descrito na Figura 6.2 que apresenta a evolução dos números de onda de todas os modos observados na região da Figura 6.1.

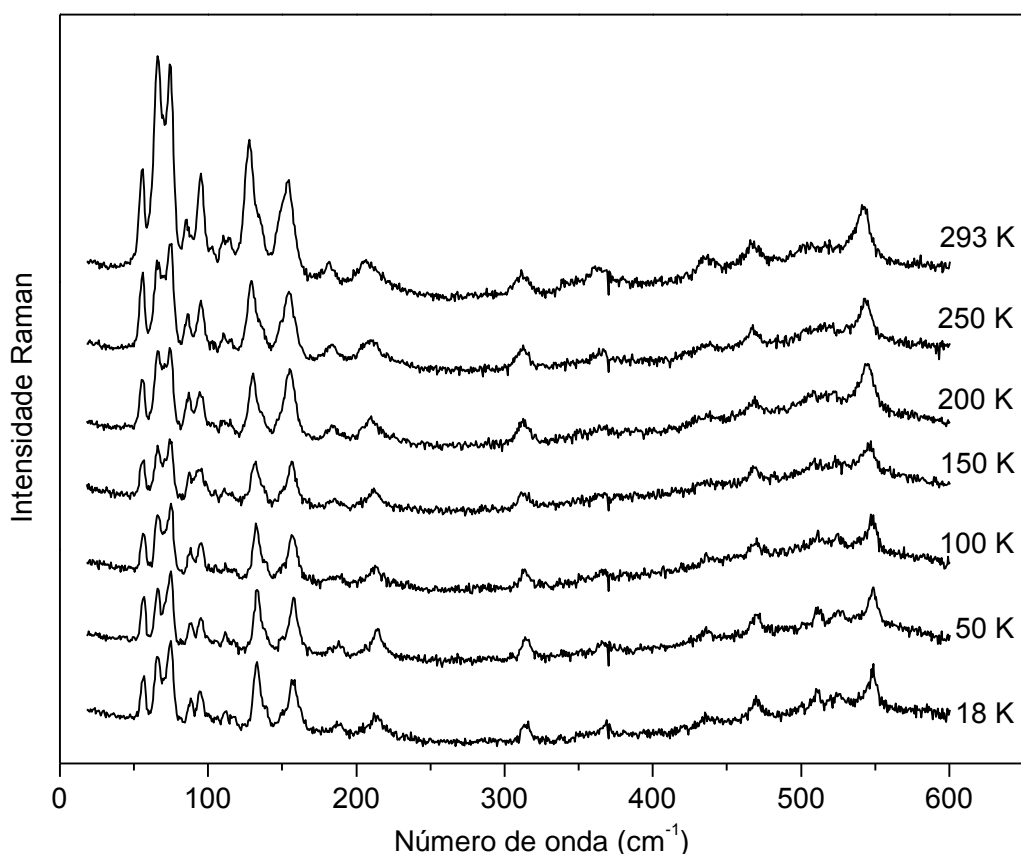


Figura 6.1: Espectros Raman da forma  $\alpha$  do ácido L-glutâmico na região espectral 20 – 600  $\text{cm}^{-1}$  para diversas temperaturas.

Na região espectral entre 200 e 600  $\text{cm}^{-1}$  encontram-se bandas de baixa intensidade que podem ser associadas a deformação do esqueleto,  $\delta(\text{CCC})$ , deformação do  $\text{CO}_2^-$ ,  $\delta(\text{CO}_2^-)$ , além da torção do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\tau(\text{NH}_3^+)$ . É interessante destacar que este último tipo de vibração, pelo fato de envolver uma unidade que participa da ligação de hidrogênio, geralmente apresenta anarmonicidade; em outras palavras, a curva que ajusta os pontos experimentais do número de onda não é linear. Mas este não é o caso no presente cristal, pelo menos no intervalo de baixas temperaturas. Isso significa que as ligações de hidrogênio aparentemente não estão sofrendo grandes deformações, de tal modo que o número de onda do modo de torção do  $\text{NH}_3^+$  não é muito afetada pela variação de temperatura.

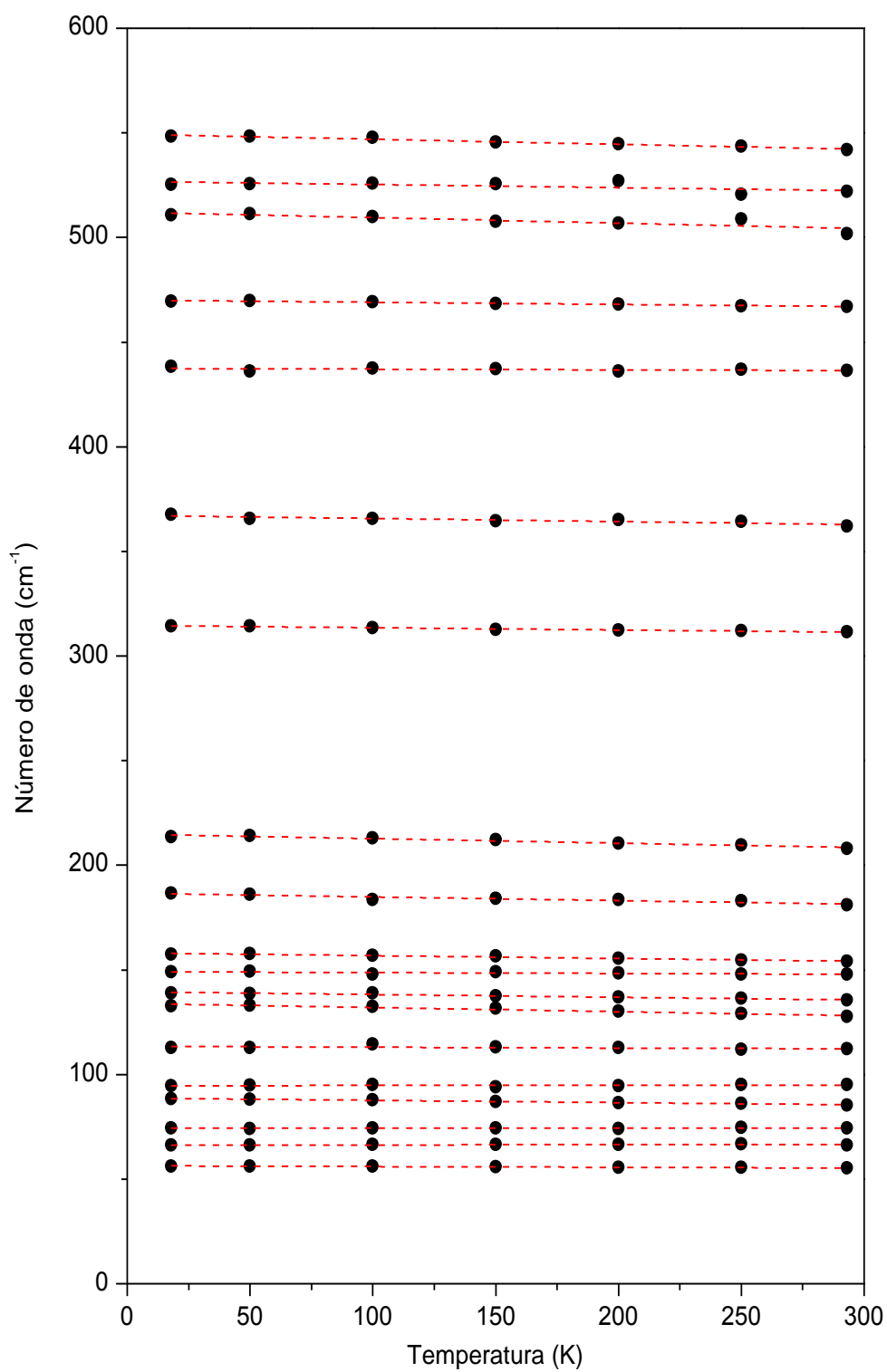


Figura 6.2: Número de onda vs temperatura na região espectral 20 – 600 cm<sup>-1</sup> para a forma  $\alpha$  do ácido L-glutâmico.

A Figura 6.3 apresenta os modos Raman da forma  $\alpha$  do ácido L-glutâmico para diversas temperaturas no intervalo espectral entre 600 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ . As duas bandas mais intensas, verificadas em 870 e 915  $\text{cm}^{-1}$ , são associadas a um estiramento CCN e a um estiramento CC, respectivamente. Nesta região, os modos são bastante bem comportados, não sendo observado aparecimento ou desaparecimento de picos e nem mesmo de inversão de intensidade de bandas. A única observação digna de nota é o estreitamento das bandas com o resfriamento, que é um resultado esperado.

A Figura 6.4 apresenta a evolução dos números de onda dos modos do ácido L-glutâmico (forma  $\alpha$ ) observados entre 600 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  para diversas temperaturas. Como ocorre com os modos na região de mais baixo número de onda, todos os modos observados no intervalo onde aparecem os estiramentos CC e CCN, possuem um comportamento linear para os seus números de onda.

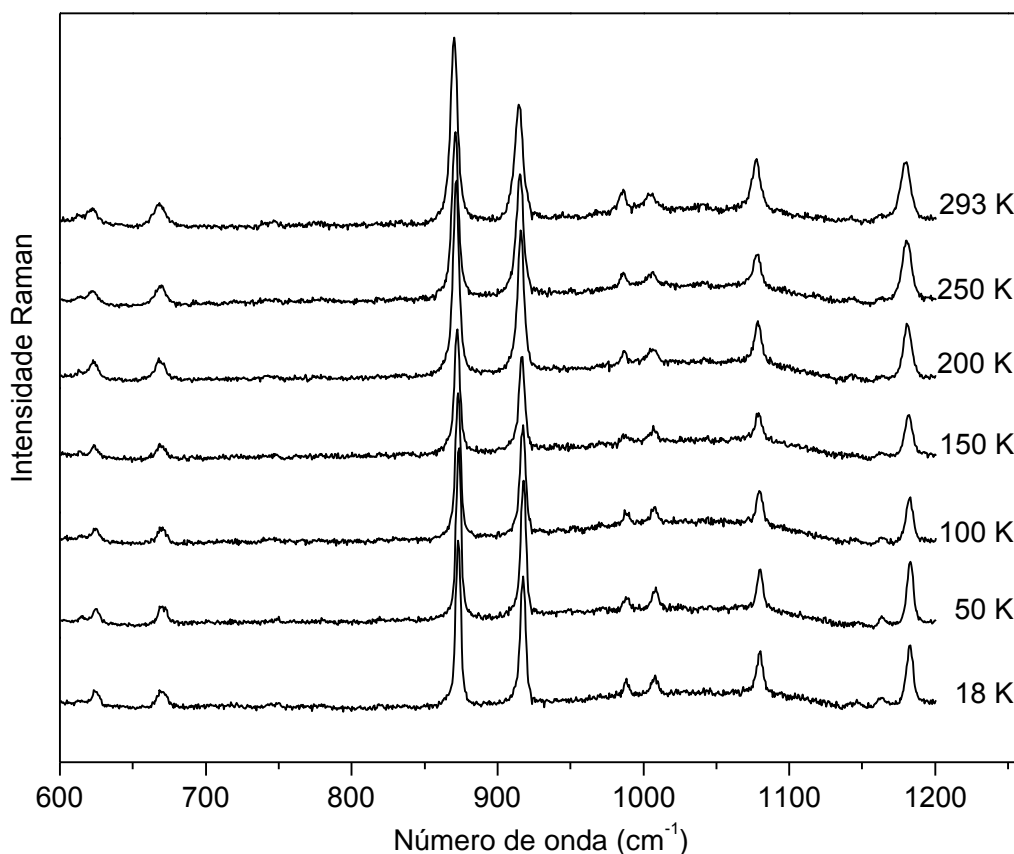


Figura 6.3: Espectros Raman da forma  $\alpha$  do ácido L-glutâmico na região espectral 600 – 1200  $\text{cm}^{-1}$  para diversas temperaturas.

Ainda na Figura 6.4, além dos pontos experimentais também estão representados os ajustes lineares através de linhas tracejadas. Os coeficientes das curvas  $\omega = \omega_0 + \alpha T$  são apresentados na Tabela 6.1.

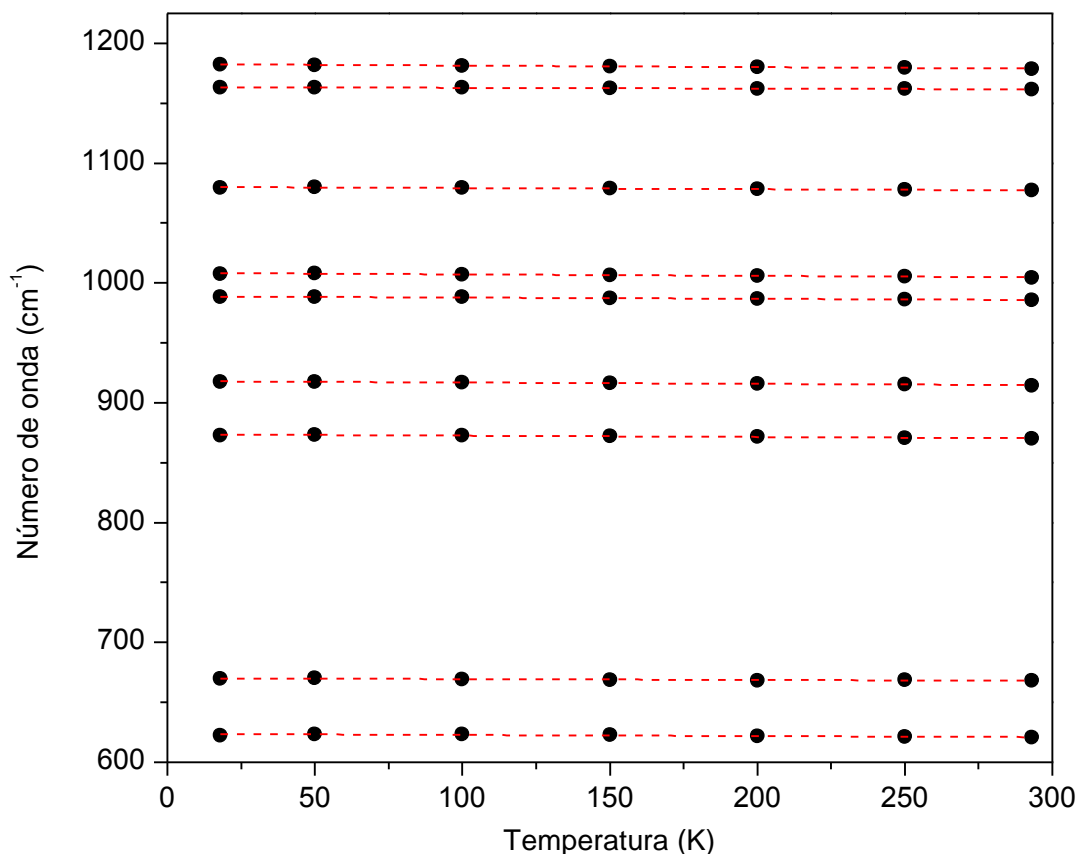


Figura 6.4: Número de onda vs temperatura na região espectral 600 – 1200  $\text{cm}^{-1}$  para a forma  $\alpha$  do ácido L-glutâmico.

A Figura 6.5 apresenta os modos Raman da forma  $\alpha$  do ácido L-glutâmico no intervalo espectral entre 1200 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  para diversas temperaturas entre 293 e 18 K num experimento de resfriamento. Nesta região espectral as bandas observadas estão associadas a vibrações do tipo deformação do  $\text{CH}_2$ , deformação do  $\text{NH}_3^+$  e estiramento  $\text{C}=\text{O}$ , entre outros. Uma classificação dos modos de vibração desta região é apresentada na Tabela 6.1. É interessante notar que quando comparado com os espectros de outros cristais de aminoácidos, esta região espectral apresenta um número reduzido de bandas. Por exemplo, a L-leucina, pelo menos na geometria de espalhamento  $\text{Z}(\text{YY})\text{Z}$ , possui nada

menos do que 18 picos nesta região [A23]. Outro exemplo é a L-valina, que apresenta em uma das geometrias de espalhamento, 13 diferentes bandas [A24]. Mesmo quando se compara com a forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico (como por exemplo na geometria de espalhamento Z(XX)Z, que foi apresentada no capítulo 5) a quantidade de bandas mostrada na Figura 6.5 é bem pequena.

A Figura 6.6 apresenta a evolução do número de onda dos modos ativos no Raman da forma  $\alpha$  do ácido L-glutâmico na região  $1200 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  para diversas temperaturas. Novamente, as linhas tracejadas representam ajustes lineares aos dados experimentais. Os coeficientes destes ajustes são fornecidos na Tabela 6.1.

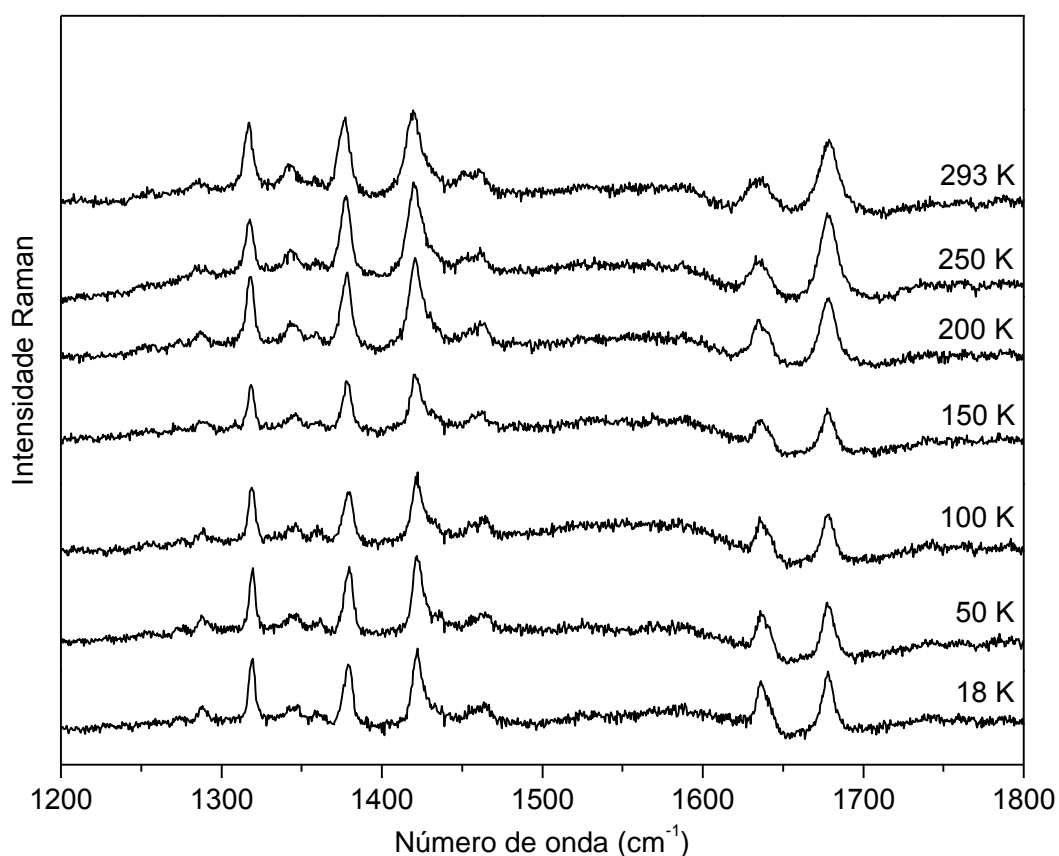


Figura 6.5: Espectros Raman da forma  $\alpha$  do ácido L-glutâmico na região espectral  $1200 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  para diversas temperaturas.

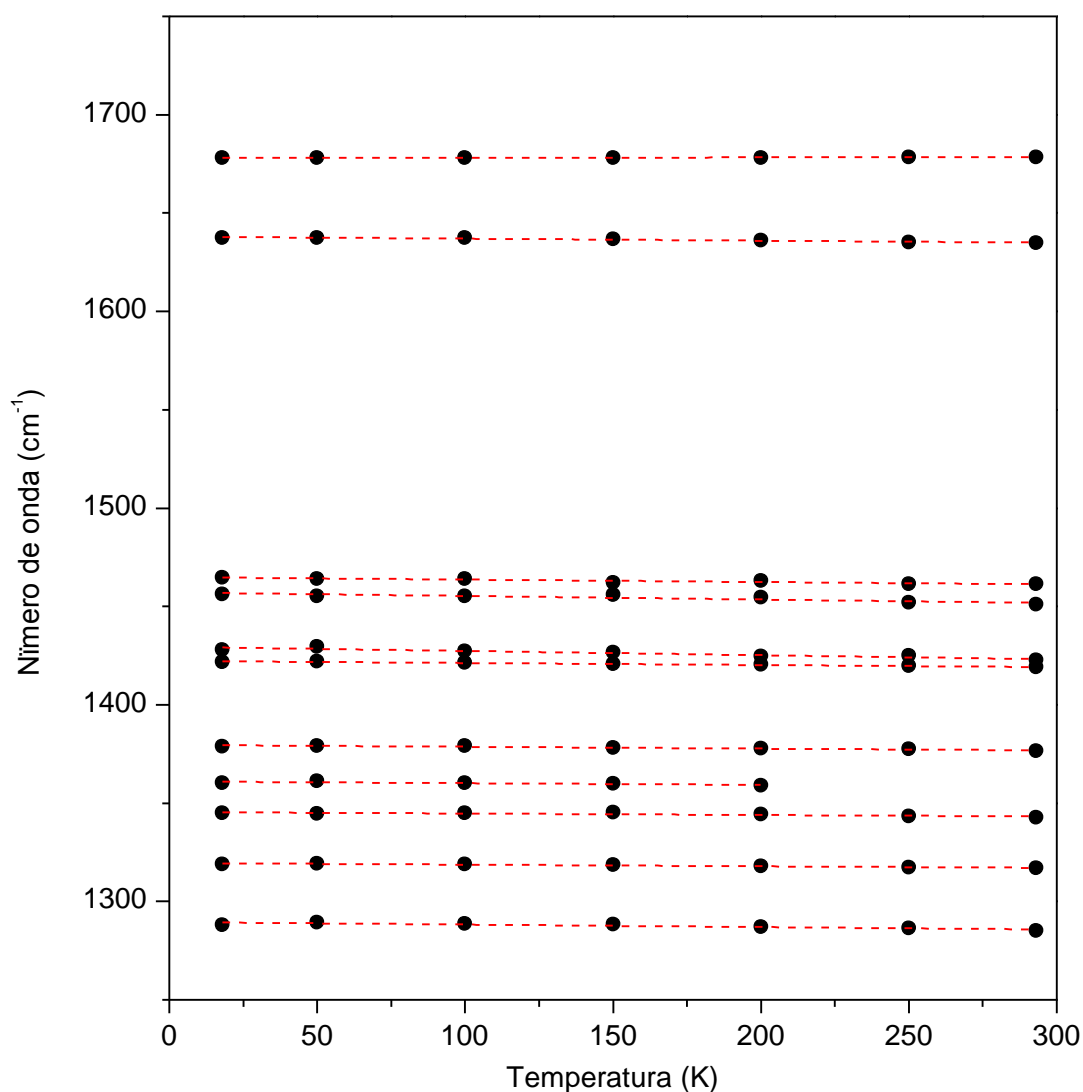


Figura 6.6: Número de onda vs temperatura na região espectral 1200 – 1700  $\text{cm}^{-1}$  para a forma  $\alpha$  do ácido L-glutâmico.

A última região espectral da forma  $\alpha$  do ácido L-glutâmico investigada por espectroscopia Raman cobriu o intervalo 2700 e 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Como comentado nos dois últimos capítulos, nesta região estão presentes modos associados a vibrações de estiramento do tipo  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  e  $\text{NH}_3^+$  e a classificação tentativa é fornecida novamente na Tabela 6.1. De uma forma geral, assim como ocorre nas outras regiões espectrais, não se observa nenhuma mudança significativa no formato das bandas, nem tampouco se nota o aparecimento ou desaparecimento de bandas ativas no Raman. Isso, como afirmado anteriormente, se constitui em indício de que o cristal permanece estável no intervalo de

temperatura entre 293 e 18 K. Em outras palavras, em todas as regiões espectrais nas quais aparecem modos de vibração, a indicação é que o cristal de ácido L-glutâmico na forma  $\alpha$  não sofre nenhuma transição de fase estrutural. Também é interessante notar que acima de  $3100\text{ cm}^{-1}$  não aparece nenhuma banda nos espectros Raman, confirmando a observação de que o cristal encontra-se na forma anidra.

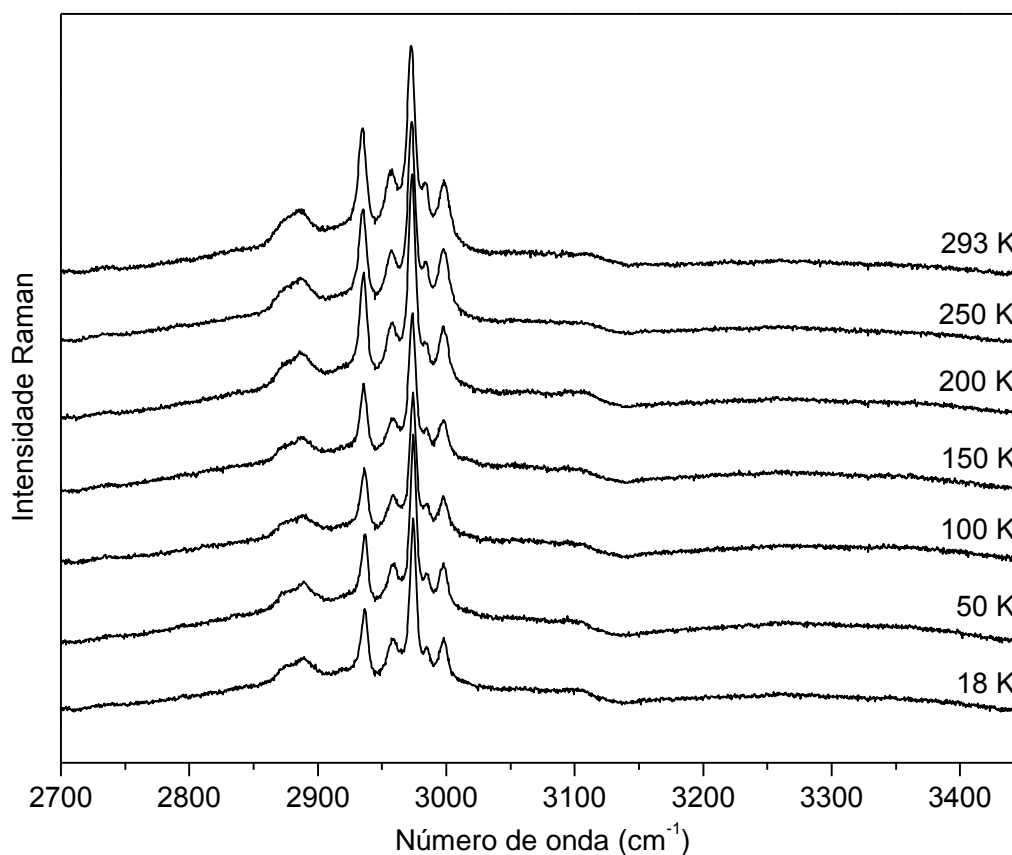


Figura 6.7: Espectros Raman da forma  $\alpha$  do ácido L-glutâmico na região espectral  $2700 - 3450\text{ cm}^{-1}$  para diversas temperaturas entre 293 e 18 K.

A Figura 6.8 apresenta a evolução dos números de onda dos modos da forma  $\alpha$  do ácido L-glutâmico na região espectral  $2700 - 3450\text{ cm}^{-1}$  para diversas temperaturas entre 293 e 18 K. Como ocorre com a maioria dos modos de vibração do material, o número de onda em função da temperatura nesta região espectral possui um comportamento linear.

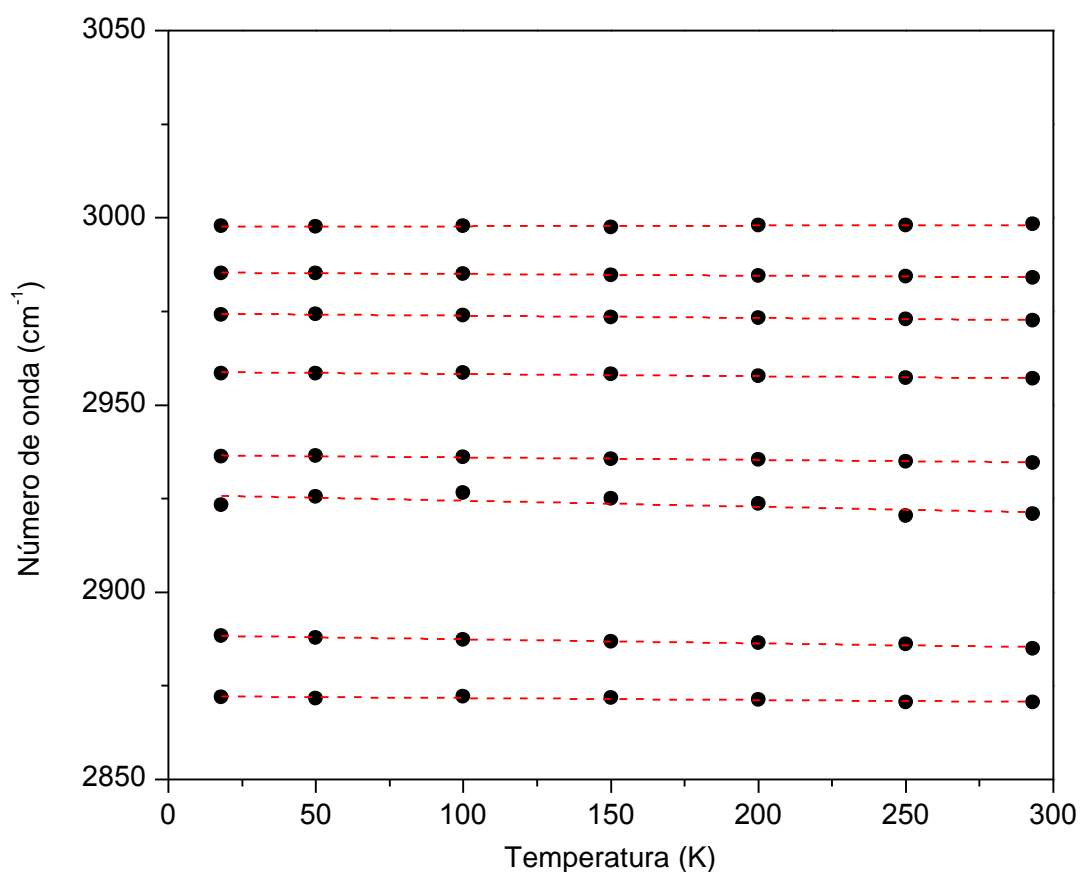


Figura 6.8: Número de onda *vs* temperatura na região espectral 2850 – 3050  $\text{cm}^{-1}$  para a forma  $\alpha$  do ácido L-glutâmico.

Após análises dos espectros Raman da forma do ácido L-glutâmico, é então apresentada a tabela de identificação dos modos normais de vibração (Tabela 6.1), bem como os valores dos ajustes lineares:  $\omega_0$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) e  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ ).

Tabela 6.1: Números de onda dos modos vibracionais da forma  $\alpha$  do ácido L-glutâmico, parâmetros do ajuste linear e classificação tentativa dos modos normais de vibração.

$\omega$ (T = 293 K) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ )	Classificação tentativa
55	56,37	-0,0037	$\tau(\text{CC})$
66	66,24	0,001	Modos da rede
74	74,23	$6,12978 \cdot 10^{-4}$	Modos da rede
85	88,72	-0,01088	
95	94,64	$9,91614 \cdot 10^{-4}$	$\tau(\text{CC}) + \tau(\text{CO}_2^-)$
112	113,43	-0,00392	Modos da rede
128	133,96	-0,01974	Modos da rede
135	139,56	-0,0133	Modos da rede
148	149,10	-0,00411	$\tau(\text{esq.})$
154	158,12	-0,01347	$\tau(\text{esq.})$
181	186,62	-0,01763	
208	214,86	-0,02149	$\tau(\text{CO}_2^-)$
311	314,60	-0,01085	
362	367,20	-0,01478	$\delta(\text{CCC})$
436	437,45	-0,00356	$\delta(\text{CO}_2^-) + \delta(\text{CCC})$
467	470,09	-0,01039	$\tau(\text{NH}_3^+)$
502	512,13	-0,0263	$\delta(\text{CO}_2^-)$
522	526,83	-0,01501	
542	549,37	-0,02411	$\gamma(\text{OCC})$
621	623,71	-0,00925	$r(\text{CO}_2^-)$
668	670,16	-0,00724	$\delta(\text{CO}_2^-)$
870	873,68	-0,01108	$\nu(\text{CCN})$
915	918,07	-0,01113	$\nu(\text{CC})$
986	988,87	-0,01037	$\nu(\text{CC})$
1004	1008,42	-0,01237	$\nu(\text{CN})$
1077	1080,20	-0,00974	$\gamma(\text{CH}_2) + \nu(\text{C-O})$
1162	1163,52	-0,00648	
1179	1182,73	-0,013	$\gamma(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH})$
1285	1289,52	-0,01266	

Tabela 6.1 (Continuação)

$\omega$ (T = 293 K) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ )	Classificação tentativa
1317	1319,55	-0,00831	$\gamma(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH})$
1343	1345,47	-0,00752	
	1361,03	-0,00877	
1377	1379,58	-0,00931	$\delta(\text{CH}_2)$
1419	1422,31	-0,01056	
1423	1429,48	-0,02129	
1451	1457,12	-0,01806	
1461	1464,87	-0,01226	$\delta_a(\text{NH}_3^+)$
1635	1638,02	-0,0103	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1679	1678,03	0,00129	defeito ( $\text{NH}_3^+$ )
2871	2872,26	-0,00521	Combinação
2885	2888,51	-0,01079	$\nu(\text{CH})$
2921	2926,03	-0,01593	
2935	2936,66	-0,00659	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2957	2958,86	-0,00583	$\nu(\text{CH})$
2973	2974,46	-0,00606	$\nu_a(\text{CH}_2)$
2984	2985,42	-0,00444	$\nu_a(\text{CH}_2)$
2998	2997,56	0,00179	

### 6.3. Discussão:

Nem todos os cristais de aminoácidos cristalizam-se em mais de uma fase nas condições normais de temperatura e de pressão. Por exemplo, a L-alanina, que é o segundo mais simples aminoácido proteico, cristaliza-se apenas numa forma. Por outro lado, a glicina, o aminoácido mais simples, cristaliza-se em três diferentes formas.

Embora na literatura houvesse a informação de que a forma  $\alpha$  da glicina cristaliza-se espontaneamente sob quase todas as condições experimentais, descobriu-se que as formas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  da glicina usualmente cristalizam-se simultaneamente na mesma solução [A25].

A diversidade de formas polimórficas para os cristais de aminoácidos à temperatura ambiente é um tema rico, mas não é o ponto central que se quer discutir nesta parte final do

capítulo 6. A questão que se faz após a discussão anterior é: por que as formas  $\alpha$  e  $\beta$  do ácido L-glutâmico (assim como a L-isoleucina, por exemplo) são estáveis a baixas temperaturas, enquanto que a L-valina – que nesta Tese foi avaliada sob a ótica da espectroscopia infravermelha – e a L-leucina, sob as mesmas condições, sofrem transições de fase?

Para tentar dar uma resposta a esta pergunta talvez seja interessante discutir também o caso da L-alanina, que apresenta um complexo comportamento vibracional e estrutural sob o resfriamento. Isso porque, por um lado, fazendo-se uma análise da estrutura cristalina pode-se afirmar que o cristal é estável, não apresentando nenhuma transição de fase estrutural. Por outro lado, quando se analisa o comportamento do parâmetro cristalográfico  $c$  da célula unitária, observa-se que o mesmo aumenta com o resfriamento através de um conjunto de degraus, similar a uma escada [A16]. Aproveitando-se da descoberta apresentada na Ref. [A16], Koselov estudou os espectros Raman polarizados da L-alanina, descobrindo que o cristal apresentava anomalias entre 30 e 50 K, entre 100 e 120 K e entre 180 e 220 K. Estas anomalias foram interpretadas como micro-transições conformacionais, acompanhadas pelo rearranjo das ligações de hidrogênio do cristal.

Diante do exposto podemos formar um quadro do comportamento a baixas temperaturas de cristais de aminoácidos, dividindo-os em três grupos: (i) cristais estáveis, como o ácido L-glutâmico (nas fases  $\beta$  e  $\alpha$ ) e a L-isoleucina, (ii) um cristal que aparentemente sofre micro-transições conformacionais, a L-alanina; (iii) cristais que sofrem transições de fase estruturais, como a L-valina e a L-leucina.

É provável que estas diferenças de comportamento estejam relacionadas às ligações de hidrogênio formadas pelas moléculas dos aminoácidos na célula unitária. Num trabalho relativamente recente, mostrou-se a existência de uma correlação entre o comportamento dos números de onda da vibração classificada como torção do grupo carboxílico,  $\tau(\text{CO}_2^-)$ , e as dimensões médias das ligações de hidrogênio de três cristais de aminoácidos. Enquanto que para a taurina e a L-treonina,  $d\omega/dT$  da  $\tau(\text{CO}_2^-)$  é positivo, para a L-alanina o referido parâmetro é negativo, consequência de uma menor dimensão das suas ligações de hidrogênio [A26]. De fato, enquanto que a distância média N – O vale 2,83 Å para o cristal de L-alanina, para a L-treonina ele vale 2,86 Å e para a taurina ele vale 2,90 Å.

Neste ponto é de interesse expressar as dimensões das ligações de hidrogênio nas duas formas polimórficas do ácido L-glutâmico:

Na forma  $\alpha$  as dimensões das ligações de hidrogênio são [A27]:

N – H(1)...O(1) – C	2,786 Å
N – H(2)...O <sup>ε</sup> (1) – C <sup>δ</sup>	2,895 Å
N – H(3)...O(2) – C	2,823 Å
O <sup>ε</sup> (2) – H <sup>ε</sup> (2)...O(2) – C	2,581 Å,

enquanto que para a forma  $\beta$ , as dimensões são como descritas abaixo [A13]:

N – H(1)...O(2) – C	2,868 Å
N – H(2)...O(2) – C <sup>δ</sup>	2,888 Å
N – H(3)...O <sup>ε</sup> (1) – C <sup>δ</sup>	2,919 Å
O <sup>ε</sup> (2) – H <sup>ε</sup> (2)...O(1) – C	2,519 Å.

Isso indica que a distância média das ligações de hidrogênio na forma  $\alpha$  vale 2,771 Å, enquanto que para a forma  $\beta$ , este valor é de 2,798 Å.

Antes de sugerir-se uma possível relação entre a estabilidade das estruturas de cristais de aminoácidos e as dimensões de suas ligações de hidrogênio é interessante discutir alguns aspectos adicionais relacionados a estes materiais. De fato, há aspectos sutis que não são fáceis de levar em consideração quando se procura uma correlação como descrita acima. Por exemplo, o cristal de L-cisteína em condições de temperatura e pressão ambientes possui uma desordem de suas cadeias laterais, possivelmente devido à coexistência de ligações de hidrogênio do tipo SH...S e SH...O [A29, A30]. Entretanto, a 30 K as cadeias laterais são ordenadas, estando envolvidas em ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo SH...S [A33]. A passagem da fase desordenada para uma fase ordenada ocorre num amplo intervalo de temperatura (da ordem de 70 K) com a contínua variação da orientação da cadeia lateral.

Vale destacar ainda que a maneira como as camadas de moléculas são ‘amarradas’ através da ligação de hidrogênio é um fator importante a ser considerado. Assim, na forma  $\alpha$  da glicina, os zwitterions são unidos por ligações de hidrogênio em duplas camadas antiparalelas e a interação entre as camadas sendo apenas por forças de van der Waals; na forma  $\beta$  da glicina as camadas paralelas são unidas por ligações de hidrogênio formando uma rede tridimensional e na forma  $\gamma$  do mesmo aminoácido as moléculas formam hélices unidas também numa rede tridimensional [A34]. Entretanto, como já comentado, a forma  $\alpha$  é, de longe, a mais estável das três formas polimórficas da glicina (pelo menos sob o parâmetro termodinâmico pressão).

Portanto, existem diversos aspectos que podem estar relacionados com a estabilidade das estruturas cristalinas dos aminoácidos. Mas abstraindo-se destas sutilezas é possível perceber uma correlação (parcial) entre as dimensões médias das ligações de hidrogênio e a estabilidade cristalina dos materiais. Assim, vemos que a L-valina ( $d_{LH} = 2,92 \text{ \AA}$ ) e a taurina ( $d_{LH} = 2,90 \text{ \AA}$ ) apresentam transições de fase a baixas temperaturas, enquanto que a L-alanina ( $d_{LH} = 2,83 \text{ \AA}$ ) apresenta micro-transições que podem ser entendidas como mudanças conformações sofridas sucessivamente pelo cristal. Já o ácido L-glutâmico nas suas formas  $\alpha$  ( $d_{LH} = 2,771 \text{ \AA}$ ) e  $\beta$  ( $d_{LH} = 2,798 \text{ \AA}$ ) mostram-se estáveis, como demonstrado nos dois últimos capítulos desta Tese. Estes dados sugerem, então, que cristais com longas ligações de hidrogênio possuem uma tendência de sofrerem transições de fase, enquanto que cristais com ligações de hidrogênio mais curtas têm uma tendência a serem mais estáveis. Uma exceção a esta regra seria a L-treonina, que possui ligações longas ( $d_{LH} = 2,86 \text{ \AA}$ ), mas mesmo assim mantêm-se estável a baixas temperaturas. Obviamente que outros estudos, incluindo a utilização de outras técnicas de análises estruturais como difração e espalhamento de nêutrons, serão necessários para se determinar os parâmetros mais relevantes para que um cristal de aminoácido se mantenha estável a baixas temperaturas.

# CAPÍTULO 7:

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O aparato experimental utilizado nas medidas de absorção infravermelha na L-valina foi capaz de fornecer espectros de ótima qualidade. Esse fato possibilitou um tratamento mais preciso e seguro dos dados, onde muitos detalhes puderam ser observados. Além disso, o estreitamento das bandas com o resfriamento amplia a capacidade de distinção de picos, posto que reduz o efeito de “*aliasing*”.

Conforme observado no texto, medidas de absorção infravermelha na região *FAR-IR* não é uma técnica largamente utilizada, pois a identificação de um composto químico (aplicação mais comum) é feita através das bandas de absorção da região *MID-IR* que contém os grupos químicos. Na L-valina foram realizadas medidas em ambas as regiões (FAR e MID). Entretanto, como vimos, a região distante é, de longe, mais rica em conteúdo do que a mesorregião do infravermelho, quando pensamos em elucidação do problema do comportamento estrutural e vibracional de um material.

Na região do infravermelho médio, observamos os seguintes aspectos da L-valina no intervalo 100 – 300 K:

- (1) O total de número de modos permanece constante, e não pudemos observar nem surgimento nem desaparecimento de modos;
- (2) O ajuste linear é perfeitamente adequado para a maioria dos modos, havendo desvios pequenos da linearidade;
- (3) Não observadas inversões de intensidades relativas;
- (4) A maioria dos modos que sofrem desvio, conforme cresce a temperatura, o fazem na direção do vermelho (“*red shift*”, ~80 % ; “*blue shift*”, 20 %);

Nas medidas de infravermelho distante pudemos, por exemplo, observar uma série de eventos interessantes, tais como:

- (1) fortes desvios da linearidade: em  $\sim 147\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 196\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 225\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 305\text{ cm}^{-1}$ ;
- (2) desaparecimento e surgimento de modos:  $\sim 190\text{ cm}^{-1}$
- (3) colapso e desdobramento de modos: em  $\sim 103\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 163\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 214\text{ cm}^{-1}$ ;

O conjunto de tais fatores ocorridos na L-valina cristalina, permitiu-nos inferir que tal aminoácido sofre transição de fase no intervalo 100 – 120 K, pois todos os eventos

apontados pelos valores de frequência assinalados acima pertencem ao mesmo intervalo: 100 – 120 K. Tal afirmação corrobora resultados anteriores obtidos através de espalhamento Raman (veja Refs.: [A8] e [D14]) e nesse momento convém notar que Júnior et al (A[8]) observaram um modo em  $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$  que é Raman inativo desde a temperatura ambiente até aproximadamente 120 K, abaixo disso se torna Raman ativo. Tal modo em nossas medidas de infravermelho é infravermelho ativo em todo o intervalo medido, mas a 100 K está extremamente fraco (provavelmente abaixo disso esteja inexistente)<sup>2</sup>. Observe-se também que, para a L-valina, deduzir uma transição de fase, com base somente nos modos de vibração da região média, teria sido praticamente impossível dado o comportamento completamente regular dos espectros nessa região. Assim, por vezes, faz-se necessário um estudo cuidadoso da região distante que está intimamente ligada à estrutura cristalina e às ligações de hidrogênio, para que sejam tiradas conclusões mais acertadas e dúvidas sejam dirimidas. Por fim, a reversibilidade do material foi confirmada já que o espectro original foi recuperado após resfriamento e aquecimento.

Embora tenha havido colapso de modos ( $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ , 200 K, Z(XX)Z; três bandas tornaram-se duas) e surgimento de modos (eg.:  $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$ , 120 K, Z(XX)Z; uma banda torna-se duas), podemos dizer que o ácido L-glutâmico fase  $\beta$  não exibiu transição de fase no intervalo de temperatura analisado (18 – 300 K). Assim é, pois tais alterações espectrais que se deram na região média, não são acompanhadas por outras alterações espectrais na região dos modos externos (FAR)<sup>3</sup>.

O ácido L-glutâmico na fase  $\alpha$  tem comportamento ainda mais regular do que na fase  $\beta$ : número de modos constante, lineares, nem colapsos ou desdobramentos. A região dos modos da rede não sofre alterações significativas. O ácido L-glutâmico na fase  $\alpha$  é estável a temperaturas entre 18 e 300 K.

Ao final discutimos uma possível relação entre a estabilidade dos cristais de aminoácidos e a geometria das ligações de hidrogênio. Escolhemos especificamente o comprimento médio das ligações de hidrogênio ( $\bar{d}_{LH}$ ) com parâmetro. Tais comprimentos são aparentemente próximos, mas pequenas variações ( $\sim 2\%$ ) nesses comprimentos parecem fazer toda a diferença<sup>4</sup>. Senão vejamos: L-valina e taurina sofrem transição ( $\bar{d}_{LHL-val} = 2.92 \text{ \AA}$ ,  $\bar{d}_{LHtau} = 2.90 \text{ \AA}$ ), L-alanina  $\Rightarrow$  micro-transição conformacional ( $\bar{d}_{LHL-ala} = 2.83 \text{ \AA}$ ) e ácido L-glutâmico estável ( $\bar{d}_{LHL-glu(\alpha)} = 2.771 \text{ \AA}$ ,  $\bar{d}_{LHL-glu(\beta)} =$

2.798 Å ). Nota-se que:  $\bar{d}_{LHL-glu(\alpha,\beta)} < \bar{d}_{LHL-ala} < \bar{d}_{LHL-val}, \bar{d}_{LH\tauau}$  . A L-treonina constitui exceção, pois é estável embora possua  $\bar{d}_{LHL-treo} = 2.86$  Å.

Como perspectivas de estudos futuros teríamos a extensão do intervalo de temperatura para a medição no infravermelho médio e/ou distante, observando o comportamento da L-valina de forma mais completa, bem como verificar a reversibilidade ou histerese. Além disso, embora a abordagem seja termodinamicamente diferente, pois temperatura e pressão tem diferentes contornos no estudo das transições, poder-se-ia realizar um estudo suplementar desse aminoácido sob altas pressões associadas a baixas temperaturas, o que tornaria a visualização das alterações ainda mais nítida e precisa. Com respeito a relação  $d_{LH} \leftrightarrow$  **estabilidade**, outras técnicas experimentais (como difração e espalhamento de nêutrons) são sugeridas para serem utilizadas futuramente na abordagem deste problema.

<sup>1</sup> A limitação do extremo inferior de temperatura, se dando pelo fato de a técnica de resfriamento empregada ser baseada na inserção de nitrogênio líquido, cuja temperatura de ebulição à pressão ambiente é ~77 K. [Este seria o limite inferior ideal alcançado pelas amostras cristalinas]

<sup>2</sup> Faz lembrar a regra de exclusão mútua Raman-infravermelho: em moléculas com um centro de simetria se um modo é Raman ativo, então esse mesmo modo será infravermelho inativo e vice-versa.

<sup>3</sup> Mudanças conformacionais (ocasionadas por mudanças de ambiente molecular nos grupos, por exemplo) são plenamente capazes de deslocarem modos de maneira a ocorrer degenerescência acidental (colapso). Da mesma forma, tais deslocamentos podem remover degenerescências acidentais (desdobramento). A grande quantidade de modos associada a outros fatores, como resolução instrumental e as degenerescências (acidentais) nos levam a um número bem menor de modos vistos nos espectros. Uma transição de fase legítima é um fenômeno mais profundo que leva a alterações de simetria e conseqüentemente mudanças nas regras de seleção, o que se reflete em alterações nos chamados modos externos, modos da rede, estes intimamente ligados à estrutura (fase) do material.

<sup>4</sup> Aqui caberia uma discussão sobre substituições isotópicas com alterações da geometria e os efeitos na estabilidade dos materiais, mas fica como sugestão.

## APÊNDICES

### A. REDES CRISTALINAS

Conforme o estado de agregação dizemos que a matéria se encontra no estado sólido, líquido ou gasoso. Os estados líquido e gasoso são ditos fluidos enquanto que sólido e líquido são chamados de estados *condensados* da matéria<sup>1</sup>. No estado sólido a matéria pode se conformar de maneira periódica ao longo de muitos átomos ou moléculas. Tal periodicidade motiva o estudo de redes periódicas<sup>2</sup>. Chamamos *rede de Bravais*<sup>3</sup> um conjunto discreto de pontos onde, independentemente do ponto da rede sob o qual ela é examinada, verificamos arranjo e orientação semelhantes. Outra definição de rede de Bravais também valiosa é dada através do seguinte conjunto de pontos:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

onde os vetores  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são linearmente independentes (não estão todos no mesmo plano) e  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são os números inteiros.

Para um arranjo periódico de pontos ao longo de uma linha há somente uma rede de Bravais possível:

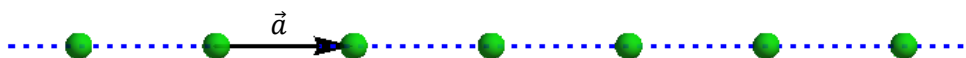


Fig. A.1 Rede de Bravais unidimensional, com  $\vec{R} = n\vec{a}$ ,  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Em duas dimensões temos 5 redes de Bravais possíveis<sup>4</sup>:

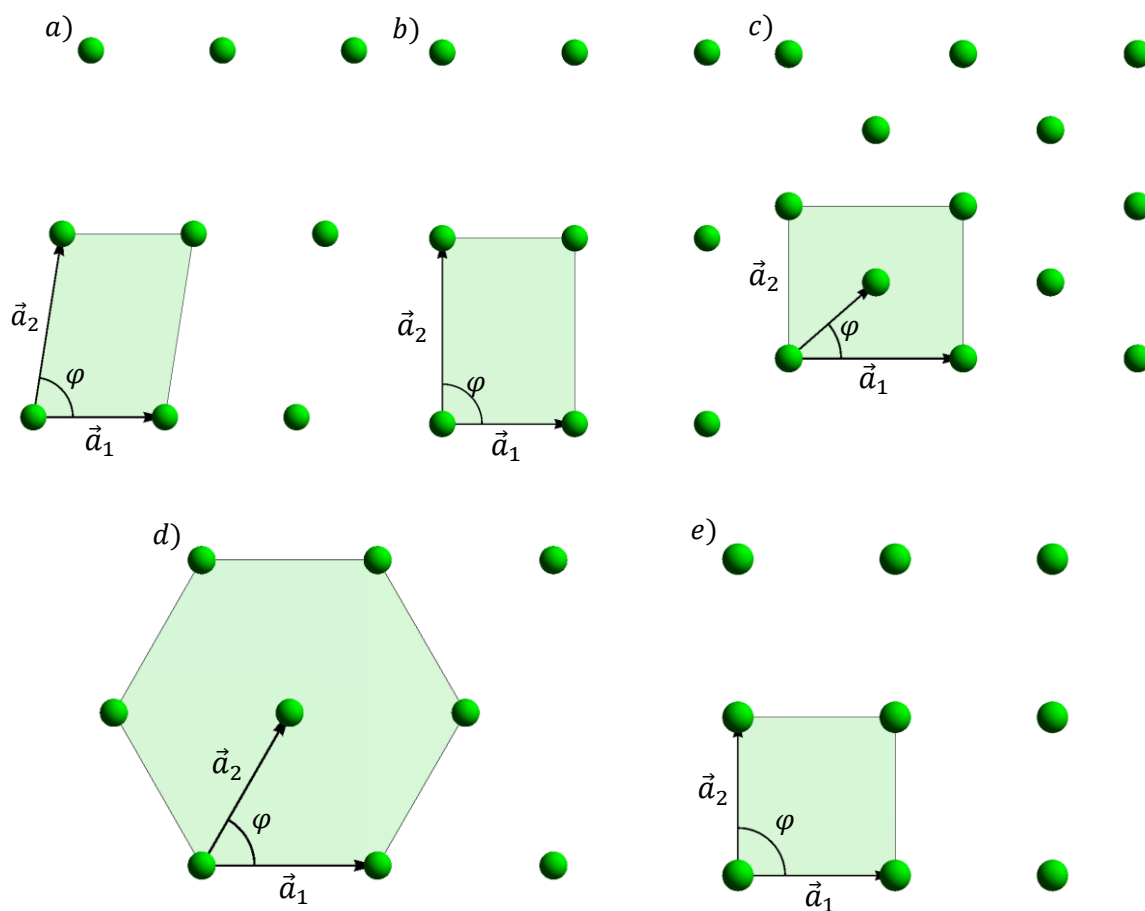


Fig. A.2 Redes de Bravais bidimensionais possíveis (a) oblúqua [ $\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2, \varphi \neq 90^\circ$ ], (b) retangular [ $\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2, \varphi = 90^\circ$ ], (c) retangular centrada [ $\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2, \varphi \neq 90^\circ$ ], (d) hexagonal [ $\vec{a}_1 = \vec{a}_2, \varphi = 120^\circ$ ] e (e) quadrada [ $\vec{a}_1 = \vec{a}_2, \varphi = 90^\circ$ ], com  $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2, n_1, n_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Em três dimensões são 14 (Fig. A.3). As redes se diferenciam conforme suas operações de simetria<sup>0.1</sup> que podem ser dos seguintes tipos: translações por vetores da rede, rotações em torno de algum ponto da rede ou uma combinação de translação e rotação. Deixando de lado as operações de translação chega-se aos 7 sistemas cristalinos, cujas operações de simetria formam um grupo<sup>0.2</sup> e, por tais operações não envolverem translações, antes mantendo pelo menos um ponto (não necessariamente pertencente à rede) fixo, tais sistemas são chamados grupos de ponto. A figura abaixo mostra os setes sistemas cristalinos e as redes de Bravais correspondentes. Note, por exemplo, que as redes cúbica simples (*cs*), cúbica de corpo centrado (*ccc*) e cúbica de face centrada (*cfc*), sob o ponto de vista das operações pontuais tem a mesma simetria (cúbica)<sup>0.3</sup>.

SISTEMAS (7)

REDES DE BRAVAIS (14)

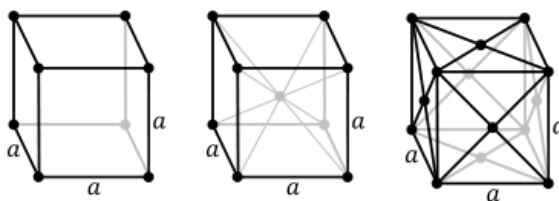
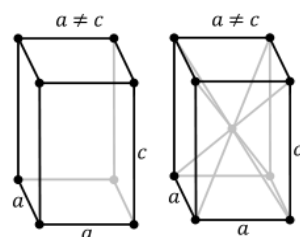
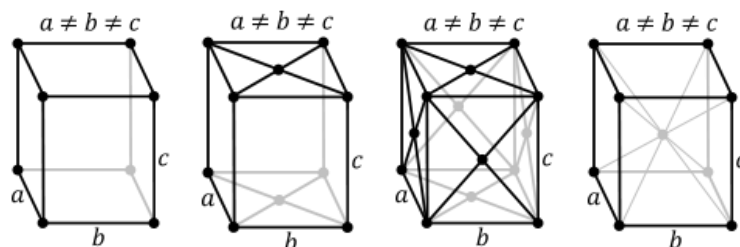
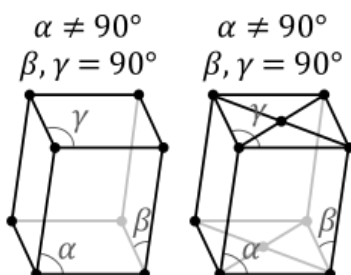
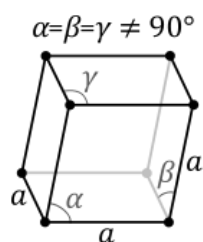
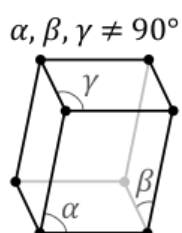
*cúbico**tetragonal**ortorrômbico**monoclínico**Triclínico**Trigonal**hexagonal*

Fig. A.3. Os 7 sistemas cristalinos e as 14 redes de Bravais correspondentes.

A partir dos sete sistemas cristalinos, reduzindo gradativamente a simetria da célula pontual (cúbica, tetragonal, etc.), chega-se aos 32 grupos de pontos possíveis<sup>0.4</sup>.

Se permitirmos operações de translação através dos vetores da rede de Bravais além das operações pontuais, obtemos alguns dos chamados grupos espaciais. Por exemplo, para cada um dos cinco grupos pontuais cúbicos possíveis (*Oh*, *O*, *Th*, *Td*, *T*) há três redes de bravais cúbicas possíveis (*cs*, *cfc*, *ccc*) totalizando 15 ( $5 \times 3$ ) grupos espaciais. Há outras operações envolvendo translações (por vetores não pertencentes à rede de Bravais) que ampliam as possibilidades de grupos espaciais: são os chamados eixos parafusos (“*screw axes*”) e planos de deslizamento (“*glide planes*”) <sup>0.5</sup>. O total de grupos espaciais incluindo essas duas últimas operações é de 230. Para estabelecer analogia consideremos o caso bidimensional. Quando alteramos a simetria dos sistemas cristalinos (7) obtivemos os 32 grupos, similarmente ao alterarmos a simetria para as células no caso da Fig. A.2 obtemos 10 grupos de ponto bidimensionais. Em duas dimensões podemos acrescentar às operações usuais (pontuais e de translação por vetores da rede) eixos parafusos e planos de deslizamento resultando 17 grupos planares. Realizando o mesmo procedimento no caso unidimensional temos 2 grupos pontuais e dois grupos lineares. [Veja nas Tabs. 2 e 3 Anexo A os grupos planares e lineares].

Um conceito importante é o de *célula primitiva*, que é uma região do espaço que quando transladada através de todos os vetores da rede de Bravais preencherá todo o espaço sem sobreposições ou deixando espaços vazios. A figura abaixo mostra uma rede bidimensional e sua respectiva célula primitiva.

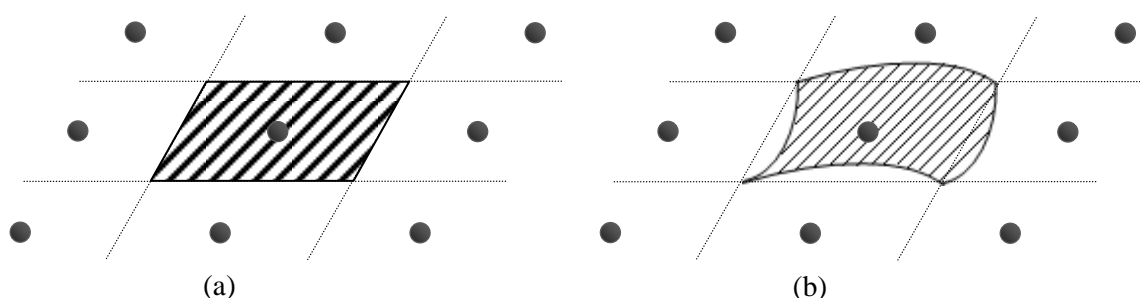


Fig. A.4 A região sombreada corresponde à célula primitiva, (alguns poucos pontos das redes são mostrados). (a) célula primitiva bidimensional, (b) outra possível escolha pra célula primitiva bidimensional;

Há muitas maneiras de escolher a célula primitiva, todavia ela contém necessariamente um único ponto da rede ou todos os pontos estão em sua superfície fronteiriça.

Outro conceito importante é o de *célula convencional* (célula unitária ou célula unitária convencional) que, assim como a célula primitiva, preenche todo o espaço sem superposição ou espaços vazios. Todavia, para tanto, a região da célula unitária deve ser transladada através de um subconjunto dos vetores da rede de Bravais (Fig. A.5). A célula convencional é importante nos casos em que sua simetria demonstra a simetria da própria rede (como no caso da célula convencional da rede cúbica de corpo centrado, por exemplo).

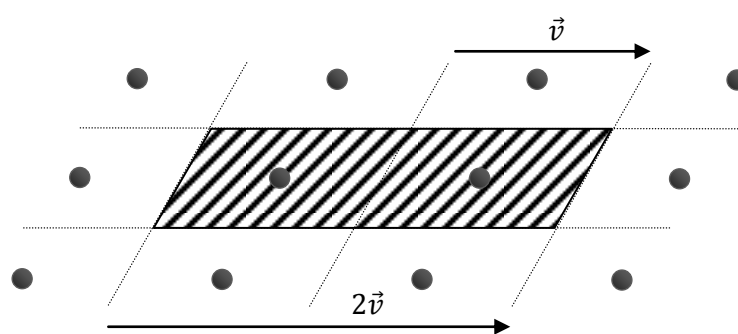


Fig. A.5. Célula convencional bidimensional

Note no caso acima que ao transladar a célula convencional pelo vetor  $2\vec{v}$  da rede de Bravais não há sobreposições ou espaços vazios, mas quando pelo vetor  $\vec{v}$  ocorre sobreposição. Portanto para um preenchimento correto do espaço translada-se apenas por um subconjunto de pontos. A célula convencional da Fig. A.5 contém dois pontos da rede.

A chamada célula de Wigner-Seitz corresponde a uma célula primitiva escolhida de tal forma que cada ponto da região está mais próximo do ponto da rede do que de qualquer outro ponto. A figura abaixo mostra um exemplo. Veremos mais adiante que tal célula é da maior importância.

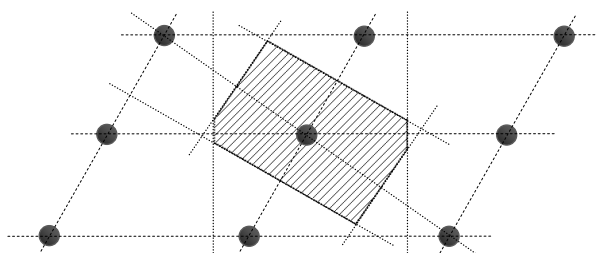


Fig. A.6 Célula de Wigner-Seitz

Os conceitos discutidos acima (célula primitiva, célula convencional, célula de Wigner-Seitz) se estendem naturalmente aos casos uni e tridimensional:

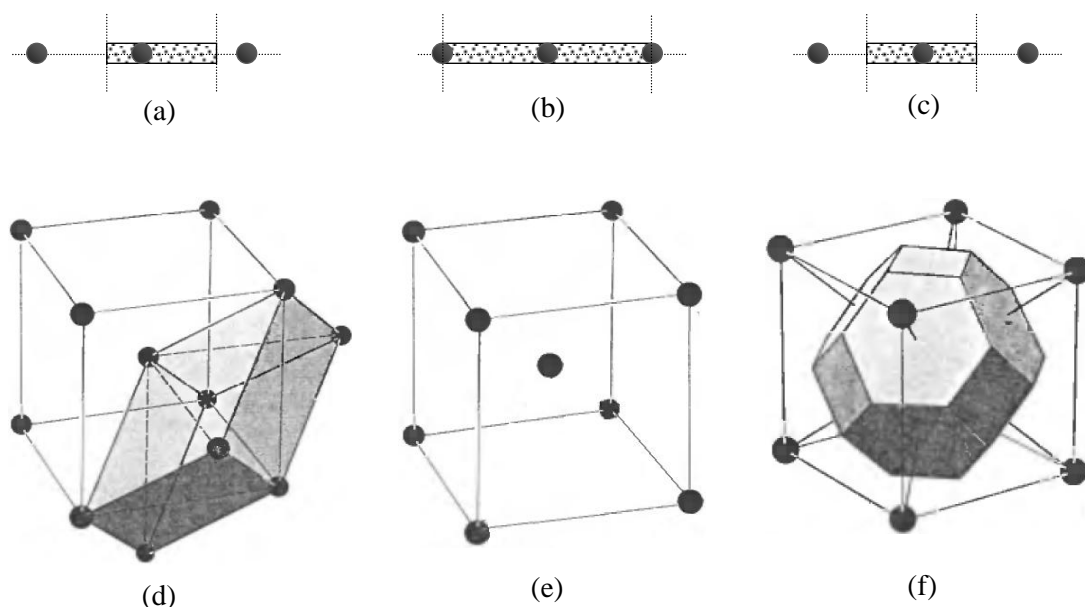


Fig. A.7 Células primitiva [(a) e (e)], convencional [(b) e (f)] e de Wigner-Seitz [(c) e (g)] para uma e três dimensões. Rede linear e rede cúbica<sup>5</sup>.

Na natureza, entretanto, a matéria pode se conformar de maneira periódica, mas que não configura uma rede de Bravais. O NaCl é um exemplo. À primeira vista parece tratar-se de uma rede cúbica de Bravais, mas ao nos movermos por uma aresta percebemos uma mudança: os átomos vizinhos mais próximos passam a ser de outro tipo. Observe-se também que ao visualizar somente átomos de Na percebemos tratar-se de uma rede FCC. O mesmo se dá com os átomos de Cl. Diante dessa situação somos levados a descrever essa rede como uma rede com uma base. Os seguintes vetores preenchem a rede do NaCl (localizado na origem,  $\vec{r}_{Na} = 0$ ) e se a partir da posição  $\vec{r}_{Cl} = \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{y} + \vec{z})$  transladarmos através desses vetores será preenchida a rede do Cl.

No caso do diamante, não há diferença de ambiente por diversidade de átomos, mas por diversidade de orientação. A célula de Wigner-Seitz está estreitamente ligada à chamada 1ª zona de Brillouin, que é uma região do espaço recíproco correspondente à essa célula<sup>6</sup>.

0.1 Operações de simetria levam a rede nela própria. Por exemplo: um quadrado no plano  $xy$  e com centro na origem, ao ser rotacionado de  $45^\circ$  em torno do eixo  $z$ , fica inalterado.

0.2 Veja a definição de grupo na seção 1.1 obs. 4.

0.3 Claramente as redes cúbicas são diferentes ao considerarmos a translação, posto que diferentes vetores geram essas redes: para a cúbica simples  $\vec{a}_1 = a\hat{x}$ ,  $\vec{a}_2 = a\hat{y}$  e  $\vec{a}_3 = a\hat{z}$ ; face-centrada  $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$ ,  $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})$  e  $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$ ; corpo-centrada  $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x})$ ,  $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y})$  e  $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$ . Além disso, a vizinhança é diferente para cada rede, o número de vizinhos mais próximos (*número de coordenação*) para a *cs* é 6 para a *cfc* é 8 e para a *ccc* 12.

0.4 A quantidade de grupos pontuais é ilimitada, mas nem todos se adequam ao tentarmos compor uma rede. Por exemplo, numa rede bidimensional não é possível eixos quántuplos, pois ao transladar pontos da rede o espaço não é preenchido. No caso tridimensional, somente eixos de ordem 1, 2, 3, 4 e 6 (rotações de  $2\pi/1$ ,  $2\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  e  $2\pi/6$  em torno do eixo) são permitidos. Veja o teorema da restrição cristalográfica e o grupo pontual cristalográfico estendido C60, C70 etc.

0.5 No eixo parafuso, como o próprio nome sugere temos rotação e ao mesmo tempo um translação. No plano de deslizamento temos reflexão e translação.

1 Do ponto de vista mecânico líquido e gasoso guardam maior semelhança entre si do que com o estado sólido, posto que nesses estados não há qualquer oposição a tensões de cisalhamento. Vidros são considerados líquidos, mas com altíssima viscosidade, pois via tensões de cisalhamento as camadas atômicas tendem a deslizar lentamente por sobre as outras. Tal deslizamento não ocorre nos sólidos. O que não for gás está sob a forma condensada.

2 Não necessariamente a matéria no estado sólido se conforma numa rede periódica (como num cristal), há também os chamados quase-cristais em que não há tal periodicidade, ou no caso das redes hexagonais em que a sequência de “empilhamento” (como bolas de bilhar empilhadas) não é periódica.

3 Após Auguste Bravais (1850) que foi o primeiro a verificar (corretamente) que há 14 possibilidades para redes periódicas em três dimensões.

4 A rede bidimensional mais geral é a rede oblíqua, que necessariamente é invariante sob rotação (em torno de um ponto da rede) por  $\pi$  e, naturalmente,  $2\pi$ . Restringindo os valores dos parâmetros da rede  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\varphi$  obtemos quatro configurações especiais que são invariantes também sob outras operações de simetria, como rotação (de  $2\pi/6$ ,  $2\pi/4$  e  $2\pi/3$ ) e reflexão. A rede oblíqua é a menos simétrica (menos operações de simetria) e a rede quadrada é a mais simétrica (mais operações de simetria). De maneira geral uma rede será igual a outra se contiver as mesmas operações.

5 A célula convencional nesse caso tem o dobro de volume da célula primitiva. Para verificar isso basta transladar ligeiramente o cubo correspondente nas três direções até que não hajam mais pontos da rede na superfície. Ficarão apenas dois pontos (internos), indicando o dobro do volume, pois comporta o dobro de pontos da célula primitiva (sempre um único ponto).

6 Sejam  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  os vetores da rede direta formada por  $\vec{R} = s_1\vec{a}_1 + s_2\vec{a}_2 + s_3\vec{a}_3$  ( $s_1$ ,  $s_2$  e  $s_3$  são inteiros). Imagine ondas planas com a mesma periodicidade dessa rede, isto é, que  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = 1$  para todo  $\vec{R}$  pertencente à rede ( $\vec{k}$  é o vetor de onda). A solução dessa equação é dada por  $\vec{k} = l_1\vec{b}_1 + l_2\vec{b}_2 + l_3\vec{b}_3$ , onde  $\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$ ,  $\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}$  e  $\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}$  ( $l_1$ ,  $l_2$  e  $l_3$  são inteiros). O espaço recíproco é composto pelos vetores  $\vec{k}$  correspondentes aos vetores  $\vec{R}$ . Os vetores de onda  $\vec{k}$ , tal que  $-\pi < \vec{k} \cdot \vec{R} \leq \pi$ , formam a chamada 1ª zona de Brillouin. Similarmente, temos tais regiões em uma e duas dimensões.

## B. DINÂMICA DE REDE

No estudo das coordenadas normais não fizemos restrição quanto às massas das partículas ( $m_1, m_2, \dots, m_3$ ), nem quanto ao alcance da interação (todas puderam interagir com todas:  $V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j$ ) nem quanto à constante de interação (com dimensão de constante de força tal como o  $k$  de uma mola). A restrição importante que fizemos foi considerar o potencial com forma quadrática, eliminando termos de ordem mais elevada (cúbica, quártica etc...) nas coordenadas (o potencial do oscilador harmônico, por exemplo, tem forma quadrática).

Com base nos estudos do tópico começamos pelo caso mais simples: a cadeia monoatômica. Considere o arranjo atômico infinito abaixo [Fig. B.1] no qual as partículas estão dispostas em linha e afastadas por  $d$ .

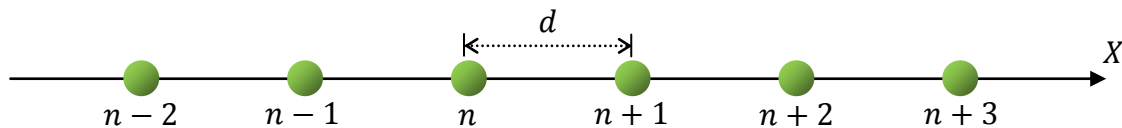


Fig. B.1 Cadeia linear monoatômica infinita

Sem perda de generalidade encontre-se a  $n$ -ésima partícula, no equilíbrio, na posição  $x = nd$  e seja  $\rho_n$  seu deslocamento com respeito à posição de equilíbrio. Sua posição será portanto  $X_n = nd + \rho_n$ . Dada a indistinguibilidade, para determinado par de partículas ( $X_n$  e  $X_{n+m}$ , por exemplo) a energia de interação entre elas ( $V_{n,n+m}$ ) dependerá somente da distância que as separa ( $r_{n,n+m} = X_{n+m} - X_n$ ), tal que

$$V_{n,n+m} = V(r_{n,n+m}) = V(X_{n+m} - X_n) \quad (1)$$

Para obter a energia total ( $V$ ) devemos somar sobre todos os pares possíveis, resultando<sup>2</sup>:

$$V = \sum_n \sum_{m>0} V(X_{n+m} - X_n) \quad (2)$$

Expandindo  $V(X_{n+m} - X_n)$  em série de Taylor temos<sup>3</sup>:

$$V(X_{n+m} - X_n) = V(md + \rho_{n+m} - \rho_n) = V(md) + V'(md)(\rho_{n+m} - \rho_n) + \frac{1}{2} V''(md)(\rho_{n+m} - \rho_n)^2 + \dots \quad (3)$$

onde  $V'(md)$  é a derivada  $V'(r_{n+m,n})$  avaliada em  $r_{n+m,n} = md$ . Substituindo (3) em (2) dá a energia potencial total, a qual derivando fornece a força:

$$F_l = -\frac{\partial V}{\partial \rho_l} = -\frac{\partial}{\partial \rho_l} \sum_n \sum_{m>0} [V'(md)(\rho_{n+m} - \rho_n) + \frac{1}{2} V''(md)(\rho_{n+m} - \rho_n)^2] \quad (4)$$

onde termos de terceira ordem ou superiores são desprezados. Temos então<sup>5</sup>:

$$F_l = -\frac{\partial}{\partial \rho_l} = -\frac{\partial}{\partial \rho_l} \sum_{m>0} [V'(md)(\rho_{l+m} - \rho_l) + \frac{1}{2}V''(md)(\rho_{l+m} - \rho_l)^2 + V'(md)(\rho_l - \rho_{l-m}) + \frac{1}{2}V''(md)(\rho_l - \rho_{l-m})^2]$$

que derivando dá

$$F_l = -\sum_{m>0} [-V'(md) - V''(md)(\rho_{l+m} - \rho_l) + V'(md) + V''(md)(\rho_l - \rho_{l-m})]$$

$$F_l = \sum_{m>0} V''(md)(\rho_{l+m} - 2\rho_l + \rho_{l-m}) \quad (5)$$

De posse da força sobre o n-ésimo átomo ( $F_l$ ) apliquemos a 2ª lei de Newton:

$$F_l = M\ddot{\rho}_l = \sum_{m>0} f_m(\rho_{l+m} - 2\rho_l + \rho_{l-m}) \quad (6)$$

com  $f_m = V''(md)$ .

Se inserirmos a seguinte solução

$$\rho_l = Ae^{-2\pi i(\nu t - kld)} \quad (7)$$

em (6) obtemos a relação<sup>6</sup>

$$-4\pi^2\nu^2 M\rho_l = \sum_{m>0} f_m(\rho_l e^{2\pi i kmd} - 2\rho_l + \rho_l e^{-2\pi i kmd})$$

que dividindo por  $\rho_l$ , bem como isolando  $\nu$  dá

$$-4\pi^2\nu^2 M = \sum_{m>0} f_m(e^{2\pi i kmd} - 2 + e^{-2\pi i kmd})$$

$$= \sum_{m>0} f_m(2 \cos 2\pi kmd - 2)$$

$$= -2 \sum_{m>0} f_m(1 - \cos 2\pi kmd)$$

$$\nu = \frac{1}{\pi} \left[ \sum_{m>0} \frac{f_m}{2M} (1 - \cos 2\pi kmd) \right]^{1/2} \quad (8)$$

que é uma relação necessária entre os parâmetros  $\nu$  e  $k$ . Note que  $\nu(k) = \nu(k + 1/d)$ , ou seja  $\nu$  tem período  $1/d$ . Se restringirmos o alcance da interação somente até os primeiros vizinhos mais próximos, ou seja, fazendo  $m = 1$  a relação torna-se<sup>7</sup>:

$$\nu = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{f_1}{M}} |\text{sen } \pi kd| \quad (9)$$

cuja curva está traçada abaixo:

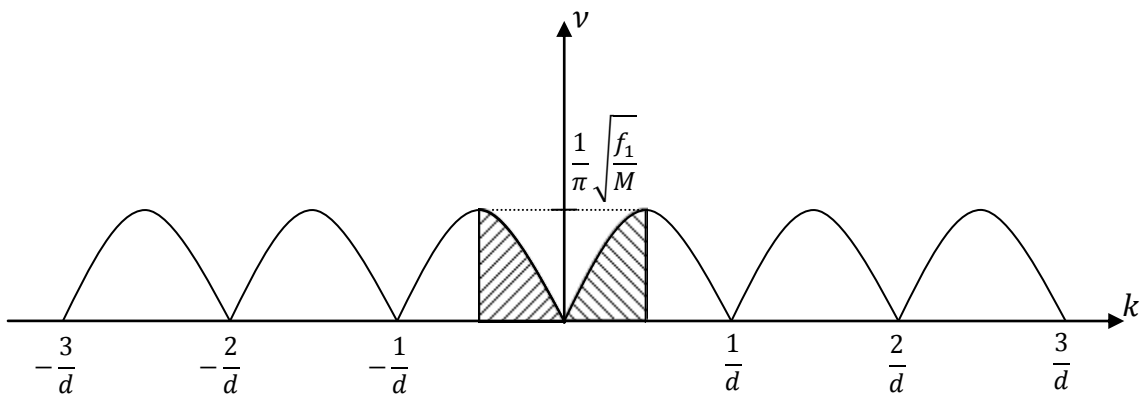


Fig. B.2 Curva da Eq. [9], relação que deve ser satisfeita pelos parâmetros  $v$  e  $k$ . (claramente o

valor máximo de  $v$  é  $\frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{f_1}{M}}$ ).

é importante notar que o intervalo sombreado nos fornece todas as soluções  $\rho_l$  possíveis e o restante do gráfico é mera repetição, não configurando novos  $\rho_l$ 's, senão vejamos: seja  $k$  um ponto do gráfico sombreado e  $k' = k + n/d$  ( $n$  inteiro) um ponto noutra região qualquer. Nossa assertiva estará provada se  $\rho_l(k)$  for igual a  $\rho_l(k')$ . Temos  $\rho_l(k') = \rho_l(k + n/d) = A e^{-2\pi i [vt - (k + \frac{n}{d})ld]} = A e^{-2\pi i [vt - kld - nl]} = A e^{-2\pi i [vt - kld]} e^{2\pi i nl} = A e^{-2\pi i [vt - kld]} = \rho_l(k)$ <sup>8</sup>.

Se  $\rho_l(k_1) = \rho_l(k_2)$  são soluções, então uma combinação entre elas também é solução. Fazendo  $k_1 = -k_2 = k$  e combinando temos:

$$\rho_l(k) = A_+ e^{-2\pi i (vt - kld)} + A_- e^{-2\pi i (vt + kld)} = (A_+ e^{2\pi i kld} + A_- e^{-2\pi i kld}) e^{-2\pi i vt} \quad (10)$$

que são duas ondas se propagando em sentidos opostos<sup>9</sup>. Dada a simetria de  $v(k)$  basta mostrar somente a metade positiva (Fig. B.3(a)), é a relação de dispersão. Para  $k = 0$  os deslocamentos serão independentes de  $k$  e todos os átomos se deslocarão com mesma amplitude e direção (Fig. B.3(b)). Na extremidade da zona de Brillouin ( $k = 1/2d$ ) e supondo  $A_- = 0$  resulta  $\rho_l(k) = A_+ e^{\pi i l} e^{-2\pi i vt} = A_+ (-1)^l e^{-2\pi i vt}$ , uma onda estacionária onde as partículas se alternam fora de fase por  $\pi$  radianos (Fig. B.3(c)). Para um  $k$  intermediário o movimento será de uma onda com comprimento  $\lambda = 1/k$  menor que " $\infty$ " ( $k = 0$ ) e maior que  $\lambda = 2d$  ( $k = 1/2d$ ) Fig. B.3(d).

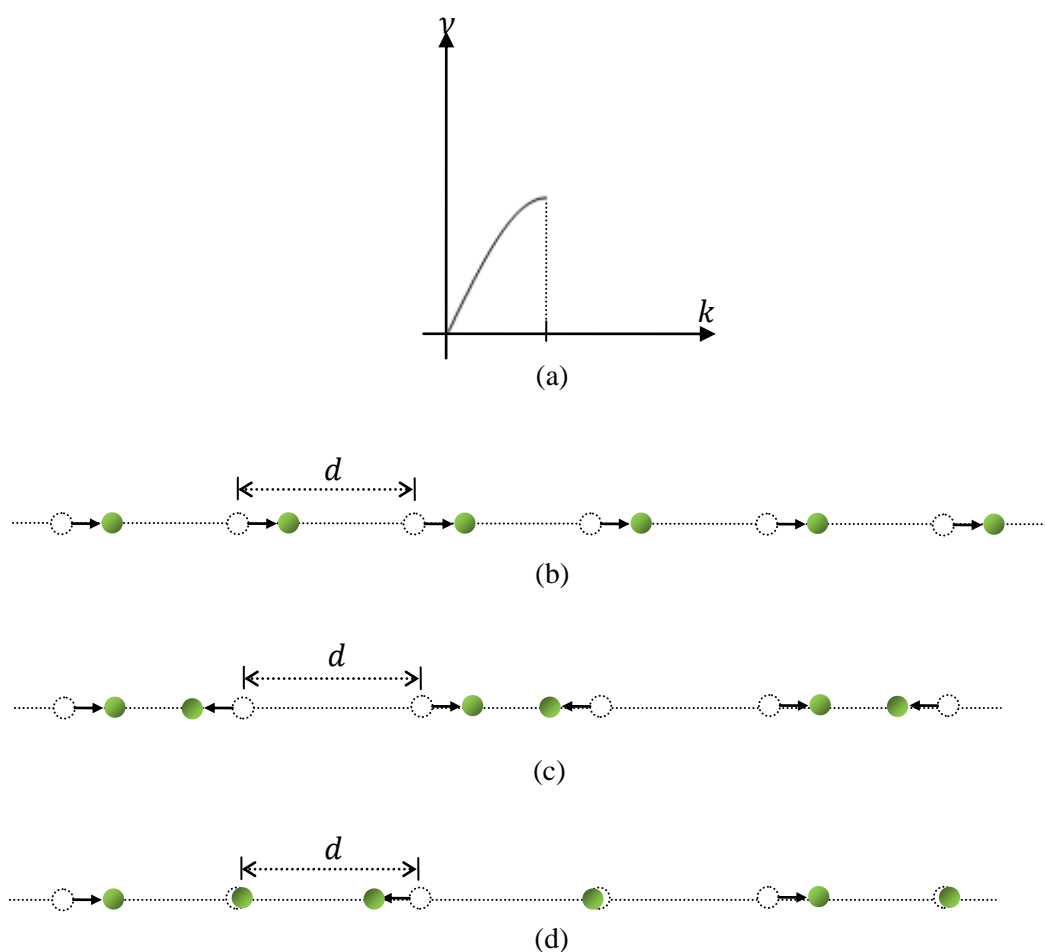


Fig. B.3 (a) relação de dispersão para a cadeia monoatômica unidimensional; (b) para  $k = 0$  mesmos deslocamentos em amplitude e direção ( $\lambda = \infty$ ); (c) na fronteira da 1ª zona de Brillouin  $k = 1/2d$  ( $\lambda = 2d$ ); (d)  $k < 1/2d \rightarrow \lambda > 2d$ ,  $\lambda \cong 4d$  na figura.

No caso de interações de curto alcance a aproximação de somente primeiros vizinhos é adequada, mas para interações coulombianas em cristais iônicos, por exemplo, o alcance pode se estender por várias células unitárias. Se conhecermos a relação de dispersão  $v = v(k)$ , cuja forma geral é dada pela Eq. (8), então obter as constantes de força  $f_m$  é simples, através da transformada de Fourier cosseno da relação conhecida<sup>10</sup>:

$$f_m = -4\pi^2 M d \int_{-1/2d}^{1/2d} v^2(k) \cos(2\pi k m d) dk \quad (11)$$

A cadeia há pouco considerada continha um número infinito de partículas. Entretanto um cristal real contém um número finito ( $N$ ), embora bastante elevado de partículas ( $N \sim 10^{23} \gg 1$ ). Naturalmente no caso finito condições de contorno adequadas devem ser inseridas. Se fixarmos as extremidades os átomos deixam de ser indistinguíveis

e o cancelamento de forças, decorrente da simetria translacional, não mais ocorrerá (apesar de que para um número elevado como  $10^{23}$  é possível desprezar o “efeito de bordas” na aproximação). Born e Von-Karman contornaram a dificuldade inserindo o que é conhecido como condição de contorno periódica ou cíclica, tal que os átomos tornam-se equivalentes na cadeia finita. Tal condição é expressa através de:

$$\rho_l = \rho_{l+N} \quad (12)$$

de maneira que há  $N$  possíveis deslocamentos (das  $N$  partículas). O efeito dessa expressão é levar de um conjunto contínuo de valores possíveis de  $k$  para um conjunto discreto de  $N$  valores possíveis de  $k^{12}$ , tal que o número de valores possíveis da frequência  $\nu$ , de acordo com Eq. [8], também será  $N$  (condizente com os  $N$  graus de liberdade). A solução geral será a superposição das  $2N$  soluções (concordando com o fato de haver  $2N$  constante a determinar das condições iniciais):  $N$  soluções ( $N$  frequências) compostas por ondas se propagando num sentido ( $\rho_l = Ae^{-2\pi i(\nu t - kld)}$ ) e outras  $N$  soluções ( $N$  frequências) se propagando em sentido inverso  $\rho_l = Ae^{-2\pi i(\nu t + kld)}$ .

Examinemos agora o caso da cadeia diatômica linear, com dois átomos diferentes por célula (veja Fig. B.4).

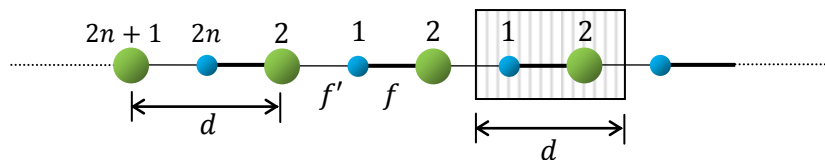


Fig. B.4. Cadeia linear diatômica. [Observe que a célula sombreada ao ser transladada por  $md$  ( $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) gera toda a rede].  $2n$  e  $2n + 1$  indexam as partículas dos tipos 1 ( $2n$ , massa  $m_1$ ) e 2 ( $2n + 1$ , massa  $m_2$ ), com  $n = 1, 2, \dots, N$ .

Por simplicidade consideremos interações somente entre primeiros vizinhos. Assim sendo, a força total sobre os átomos dos tipos 1 e 2 será:

$$F_{2n} = -f'(\rho_{2n} - \rho_{2n-1}) + f(\rho_{2n+1} - \rho_{2n}) = M_1 \ddot{\rho}_{2n} \quad (13)$$

$$F_{2n+1} = -f'(\rho_{2n+1} - \rho_{2n}) + f(\rho_{2n+1} - \rho_{2n}) = M_2 \ddot{\rho}_{2n} \quad (14)$$

Similarmente ao caso monoatômico as seguintes soluções são sugeridas:

$$\rho_{2n} = A_1 e^{-2\pi i(\nu t - nkd)} \quad (15)$$

$$\rho_{2n+1} = A_2 e^{-2\pi i [vt - n + \frac{1}{2}] kd} \quad (16)$$

Como no caso das coordenadas normais, a substituição da solução acima [(15) e (16) em (13) e (14)] nos leva a um sistema homogêneo:

$$[4\pi^2 v^2 M_1 - (f + f')] A_1 + [f e^{i\pi kd} + f' e^{-i\pi kd}] A_2 = 0 \quad (17)$$

$$[f' e^{i\pi kd} + f e^{-i\pi kd}] A_1 + [4\pi^2 v^2 M_2 - (f' + f)] A_2 = 0 \quad (18)$$

no qual, para haver solução não trivial, deve ser nulo o determinante secular:

$$\begin{bmatrix} 4\pi^2 v^2 M_1 - (f + f') & f e^{i\pi kd} + f' e^{-i\pi kd} \\ f' e^{i\pi kd} + f e^{-i\pi kd} & 4\pi^2 v^2 M_2 - (f' + f) \end{bmatrix} = 0$$

expandindo o determinante e resolvendo para  $v^2$  temos:

$$v^2 = \frac{f+f'}{8\pi^2} \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \frac{1}{4\pi^2} \left[ \left( \frac{f+f'}{2} \right)^2 \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4ff'}{M_1 M_2} \sin^2 \pi kd \right]^{1/2} \quad (19)$$

supondo  $f = f'$  resulta:

$$v^2 = \frac{f}{4\pi^2} \left\{ \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \left[ \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \pi kd \right]^{1/2} \right\} \quad (20)$$

bem como (17) e (18) tornam-se:

$$[4\pi^2 v^2 M_1 - 2f] A_1 + [2f \cos \pi kd] A_2 = 0 \quad (21)$$

$$[2f \cos \pi kd] A_1 + [4\pi^2 v^2 M_2 - 2f] A_2 = 0 \quad (22)$$

As curvas relativas a (20) seguem abaixo<sup>15</sup>:

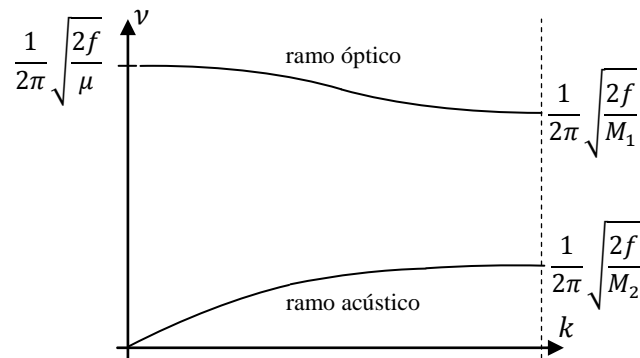


Fig. B.5. Curvas de dispersão (somente o lado positivo da 1ª zona de Brillouin) para a cadeia diatômica linear.  $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$  é a massa reduzida e  $M_1 < M_2$  (perceptível através do gráfico).

O ramo inferior é chamado acústico, pois a frequência é bem baixa, caindo nas regiões sônica ou ultrassônica. O ramo superior é chamado óptico, devido aos elevados valores de

frequência, infravermelho por exemplo. Para  $k = 0$  e  $k = 1/2d$ , temos as seguintes vibrações<sup>16</sup>:

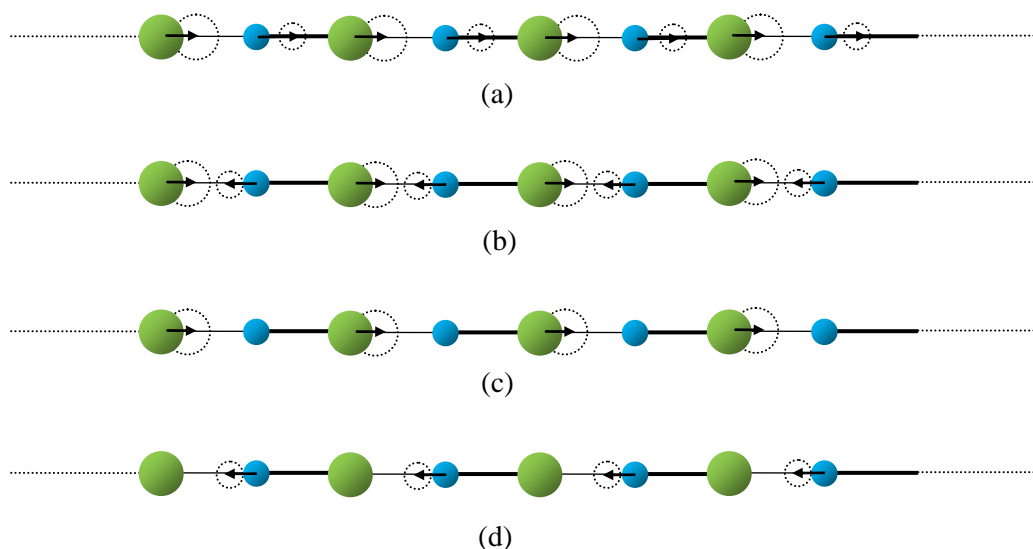


Fig. B.6. (a) modo acústico em  $k = 0$ , (b) modo óptico em  $k = 0$ , (c) modo acústico com  $k = 1/2d$ , (d) modo óptico com  $k = 1/2d$ .

Se fizermos como no caso monoatômico e impusermos a aproximação de Born-Von-Karman resultará que  $k$  pode assumir  $N$  valores<sup>17</sup>. Conseqüentemente, para cada valor de  $k$  há dois valores possíveis de  $\nu$ , ou seja, há um total de  $2N$  frequências  $\nu$  possíveis (condizente novamente aos  $2N$  graus de liberdade). Finalmente, se considerarmos ondas se propagando no sentido oposto, dobram-se o número de soluções:  $2N \rightarrow 4N$  (concordando com o fato de haver  $4N$  constantes a determinar a partir das condições iniciais).

Podemos utilizar o resultado (19) com a aproximação  $f \gg f'$ , que pode ser vista como semelhante à afirmação de que interações intramoleculares ( $f$ ) são muito mais intensas do que interações intermoleculares ( $f'$ ). Numa situação limite de gás ideal, por exemplo, a aproximação é perfeitamente adequada. Se  $f \gg f'$  então:

$$\nu_{int} \cong \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (23)$$

e

$$\nu_{ext} \cong \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{f'}{M_1+M_2}} |\sin \pi kd| \quad (24)$$

Na Eq. (23) vemos exatamente a frequência de vibração independente de  $k$  correspondente a um oscilador harmônico ordinário. Já na (24) vemos um movimento translacional. O mais importante nas duas equações anteriores é saber que formam a base para a

aproximação no estudo do cristal, em que os movimentos de vibração devido à interação entre moléculas, isto é, intermoleculares (relacionados a rede), os chamados *modos da rede* ou *modos externos* ( $f'$  dependentes), são separados dos movimentos de vibração devido a interações ocorrendo dentro de cada molécula, os chamados *modos internos* ( $f$  dependentes)<sup>18</sup>. Note que dado  $f \gg f'$ , e através de (23) e (24), resulta que modos internos normalmente são mais energéticos que modos externos, e é o que de fato observamos nos espectros Raman e infravermelho cotidianamente analisados.

Nesse momento relaxamos a restrição a movimento unidimensional, podendo haver dobramentos das ligações (Fig. B.7).

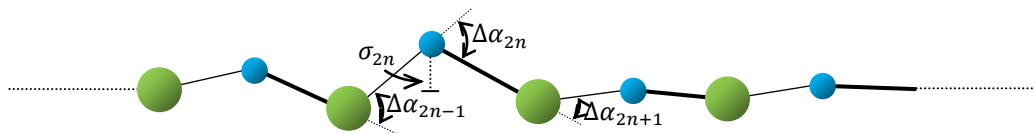


Fig. B.7. Ilustração do movimento transversal da cadeia diatômica.  $\sigma_{2n}$  é a altura que a partícula  $2n$  se afasta do equilíbrio. [os ângulos estão bastante exagerados para facilitar a visualização].

Seja  $f_\alpha$  uma constante de força de dobramento. Para a partícula  $2n$  tem-se<sup>19</sup>:

$$F_{2n} = f_\alpha(\Delta\alpha_{2n+1} + \Delta\alpha_{2n-1} - 2\Delta\alpha_{2n}) \quad (25)$$

aproximando para ângulos pequenos [ $\tan \theta \cong \theta$ ], temos<sup>19</sup>:

$$\Delta\alpha_{2n} = \frac{2}{d}(\sigma_{2n+1} + \sigma_{2n-1} - 2\sigma_{2n})$$

tal que (25) produz

$$F_{2n} = \frac{2f_\alpha}{d}(\sigma_{2n-2} - 4\sigma_{2n-1} + 6\sigma_{2n} - 4\sigma_{2n+1} + \sigma_{2n+2}) = M_1\ddot{\sigma}_{2n}$$

e similarmente para  $F_{2n+1}$ .

A solução do sistema nos leva novamente ao determinante secular e conseqüentemente às frequências possíveis:

$$4\pi^2\nu^2 = \frac{2f_\alpha}{M_1M_2d} \left\{ (M_1 + M_2)(3 + \cos 2\pi kd) \pm [(M_1 + M_2)^2(3 + \cos 2\pi kd)^2 - 4M_1M_2(\cos^2 2\pi kd - 2\cos 2\pi kd + 1)]^{1/2} \right\} \quad (26)$$

cujas curvas de dispersão seguem abaixo:

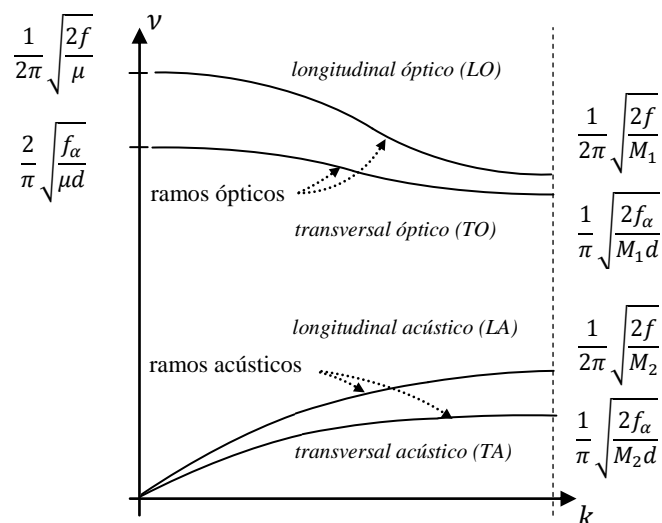


Fig. B.8. Curvas de dispersão para a cadeia diatômica tridimensional. Os modos que surgiram são chamados *transversais*; os modos que já haviam, por se tratarem de movimentos ao longo da linha, são chamados *longitudinais*.

O eixo da cadeia é um eixo de simetria, tal que movimentos nas direções  $y$  e  $z$  (supondo a cadeia no eixo  $x$ ) são inteiramente equivalentes, ou seja, degenerados. Nesse caso um modo transversal (óptico ou acústico) na verdade, representa os dois eixos  $y$  e  $z$ . Tal não seria o caso se esses eixos fossem distintos, como num cristal anaxial, onde vibrações em direções transversas são diferentes, sujeitas a constantes de força diferentes, o que originaria outros dois ramos, e conseqüentemente a quebra da degenerescência.

Generalizamos agora a contagem e a distribuição dos modos de vibração. No caso de um átomo na célula unitária com um grau de liberdade, tivemos 1 ramo acústico. Se houvesse três graus de liberdade seriam 3 ramos acústicos. Para o movimento tridimensional, afirmamos que para cada átomo adicionado à célula unitária são acrescentados 3 ramos ópticos. Considere-se o caso de um cristal com  $\sigma$  moléculas por célula unitária e  $N$  átomos por molécula. Nesse caso haverá  $3N\sigma$  ramos no total sendo 3 acústicos, o que dá um total de  $3N\sigma - 3$  ramos ópticos. Lembremos agora que no estudo geral das coordenadas normais e vibrações, concluímos que numa molécula de  $N$  átomos há  $3N - 6$  ( $3N - 5$  para a molécula linear) modos fundamentais de vibração, sendo os outros 6 associados à translação (3) e à rotação (3) da molécula. Para completar a figura (célula unitária), o produto  $\sigma(3N - 6)$  corresponderá portanto aos ramos devidos a vibrações internas. [as frequências internas para o estado gasoso não são drasticamente

afetadas quando as moléculas estão no ambiente cristalino]. A figura abaixo resume o último parágrafo.

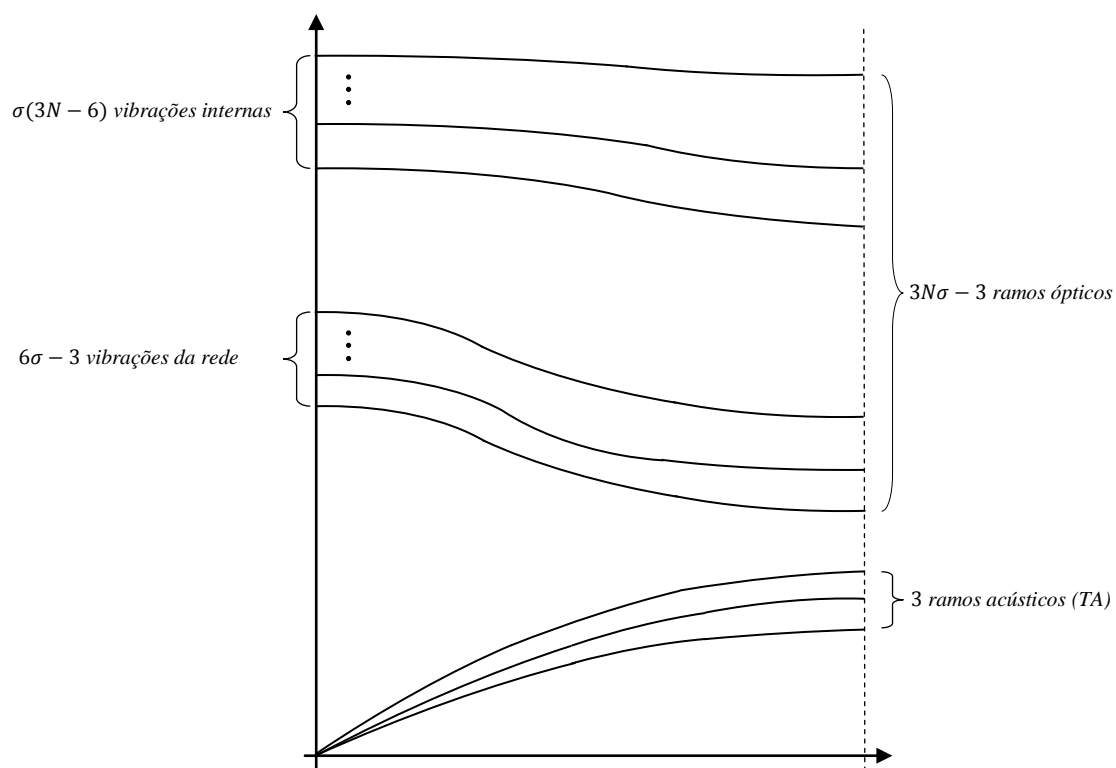


Fig. B.9. Curvas de dispersão para o caso geral cristalino. Célula unitária contendo  $\sigma$  moléculas de  $N$  átomos cada.

A teoria de grupos diseca o problema: fornece o número exato de modos, degenerescências, simetrias e regras de seleção para o espalhamento Raman e infravermelho (vide Fundamentação teórica).

1 As partículas são localizadas pelo indexador  $n$ , todavia o fato de a cadeia ser infinita torna as partículas dinamicamente equivalentes, indistinguíveis.

2 Não é difícil perceber a expressão. A  $n$ -ésima interação com todas as partículas à sua direita ( $m > 0$ ) e suas interações com partículas à esquerda aparecem ao variar  $n$ , de sorte que não há repetições ou faltas.

3 Basta lembrar que  $f(x + \Delta x) = f(x) + f'(x)\Delta x + \frac{1}{2}f''(x)\Delta x^2 + \dots$

4 Nesse momento inserimos a aproximação harmônica, adequada aos pequenos deslocamentos considerados.

5 Somente os termos em que não há  $l$  resultam zero ao derivar, termos com  $n = l$  ou  $n + m = l$  ( $n = l - m$ ) sobrevivem à derivada.

6 Se  $\rho_l = Ae^{-2\pi i(vt - kld)}$  então  $\dot{\rho}_l = -4\pi^2 v^2 Ae^{-2\pi i(vt - kld)}$  e  
 $\rho_{l \pm m} = Ae^{-2\pi i[v t - k(l \pm m)d]} = Ae^{-2\pi i[v t - kld \mp kmd]} = Ae^{-2\pi i[v t - kld]} e^{-2\pi i[\mp kmd]} = \rho_l e^{\pm 2\pi i kmd}$ .

7 Fazendo  $m = 1$  :

$$v = \frac{1}{\pi} \left[ \frac{f_1}{2M} (1 - \cos 2\pi kd) \right]^{1/2} = \frac{1}{\pi} \left[ \frac{f_1}{2M} (1 - \cos^2 \pi kd + \sin^2 \pi kd) \right]^{1/2} =$$

$$\frac{1}{\pi} \left[ \frac{f_1}{2M} (\sin^2 \pi kd + \sin^2 \pi kd) \right]^{1/2} = \frac{1}{\pi} \left[ \frac{f_1}{M} (\sin^2 \pi kd) \right]^{1/2} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{f_1}{M}} |\sin \pi kd|$$

8 Qualquer outra região sombreada de largura  $1/d$  forneceria as mesmas soluções não redundantes, todavia a região sombreada da figura é especial e corresponde à 1ª zona de Brillouin. Se  $ld\hat{x}$  é o vetor da rede direta então  $\vec{k} = \frac{n}{d}\hat{x}$  é o vetor da rede recíproca correspondente, tal que a onda (determinada por seu vetor de onda

$\vec{k}$ ) tem a mesma periodicidade da rede:  $e^{2\pi i \frac{n}{d} \hat{x} \cdot ld \hat{x}} = 1$ . À 1ª zona de Brillouin, no caso (vide a definição no Apêndice A, obs. 6), corresponderá o intervalo compreendido pela região sombreada. [Em livros-texto de física do estado sólido, a rede recíproca seria dada por  $\vec{k} = \frac{2\pi n}{d} \hat{x}$ , pois em vez de a onda (sua parte espacial) ser especificada por  $e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}}$  temos  $e^{\vec{k} \cdot \vec{r}}$ , tal que em vez de  $e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{R}} = 1$  temos  $e^{\vec{k} \cdot \vec{R}} = 1$  para  $\vec{R}$  e  $\vec{k}$  pertencentes às redes direta e recíproca respectivamente.] Tal repetição da solução também significa que luz altamente energética (vetor de onda  $k$  além dos limites da zona 1ª de Brillouin) não extrairá mais informação (não excitará “mais modos vibracionais”) do que luz com energia suficiente para cobrir a 1ª zona de Brillouin.

9 Observe que  $\rho = A_+ e^{-2\pi i(vt - kld)}$  é função de  $x - ct$  (onda na direção positiva) no que  $ld$  é a coordenada e  $v/k$  é a velocidade de propagação  $c$ . Observe também que se  $ld$  (a coordenada) variar por  $1/k$  então  $\rho$  é o mesmo [ $\rho(ld) = \rho(ld + 1/k)$ ], ou seja, o comprimento de onda é  $\lambda = 1/k$ . Nos limitando à 1ª zona de Brillouin se  $k = k_{\max} = \frac{1}{2d} \rightarrow \lambda = \lambda_{\min} = 2d$ . [A nota anterior aponta outra definição usada para o vetor de onda:  $k = 2\pi/\lambda$ ]

10 É possível através de técnicas de espalhamento de nêutrons obter a curva de dispersão  $v(k)$  para cristais reais. Observe-se, entretanto, que nessa técnica, dado o baixíssimo comprimento de onda, conseguimos vetores de onda de excitação abrangendo possivelmente toda a 1ª zona de Brillouin. Tal abrangência não é possível para excitações óticas (maiores comprimentos de onda, menores vetores de onda) como no efeito Raman, onde visualizamos somente a porção central da 1ª zona de Brillouin. [A verificação da Eq. (11) pode ser feita por substituição direta de (8) em (11).]

11 A cadeia é essencialmente infinita (o índice é ilimitado), mas a condição de contorno transforma o conjunto infinito num agrupamento infinito (de grupos equivalentes com  $N$  partículas cada).

12  $\rho_l = \rho_{l+N} \rightarrow Ae^{-2\pi i(vt - kld)} = Ae^{-2\pi i[v t - k(l+N)d]} \rightarrow e^{2\pi i kNd} = 1 \rightarrow k = 0, \pm \frac{1}{Nd}, \pm \frac{2}{Nd}, \dots, \pm \frac{N/2}{Nd}$  (para  $N$  par) ou  $k = 0, \pm \frac{1}{Nd}, \pm \frac{2}{Nd}, \dots, \pm \frac{(N-1)/2}{Nd}$  (para  $N$  ímpar), mas com  $N$  elevado os extremos (fronteira) são os mesmos  $k = \pm 1/2d$ .

13 Conceitos de célula unitária, célula primitiva etc., veja tópico sobre redes cristalinas.

14 Não é difícil escrever a expressão, basta notar que a partícula de ordem par ( $2n$ , tipo 1) está sujeita a ação da ímpar anterior ( $2n - 1$ ) e da ímpar posterior ( $2n + 1$ ) (o eixo está orientado para a direita). Lembrando que  $F = -k\Delta x$  onde  $\Delta x$  é a diferença de deslocamentos, a partícula  $2n$ , por exemplo, recebe da partícula  $2n + 1$  uma força  $F = f(\rho_{2n+1} - \rho_{2n})$ . Se  $\rho_{2n+1} - \rho_{2n} > 0 \rightarrow F > 0$ , como deve ser, pois nesse caso se a ligação está esticada espera-se que a tendência seja de contração:  $F > 0$ .

15 Na região entre as frequências  $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2f}{M_1}}$  e  $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2f}{M_2}}$  (gap de frequência)  $k$  é imaginário e a onda é consequentemente amortecida.

16 É simples chegar às vibrações esboçadas, basta substituir a frequência em (21) e (22). No ramo acústico para  $k = 0 \rightarrow v = 0 \rightarrow [4\pi^2 0 M_1 - 2f] A_1 + [2f \cos 0] A_2 = 0 \quad -2f A_1 + 2f A_2 = 0 \rightarrow \mathbf{A}_1 = \mathbf{A}_2$  [Fig.

6(a)]; ainda no ramo acústico para  $k = 1/2d \rightarrow v = (1/2\pi) \sqrt{2f/M_2} \rightarrow \left[ 4\pi^2 \left( \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2f}{M_2}} \right)^2 M_1 - 2f \right] A_1 +$

$[2f \cos(\pi \frac{1}{2d})]A_2 = 0 \rightarrow [\frac{2f}{M_2}M_1 - 2f]A_1 + [2f \cos(\frac{\pi}{2})]A_2 = 0 \rightarrow \mathbf{A}_1 = \mathbf{0}$  [Fig. 6(c)]; Para o ramo óptico:  $k = 0 \rightarrow v = (1/2\pi)\sqrt{2f/\mu} \rightarrow [4\pi^2 (\frac{1}{2\pi\sqrt{\mu}})^2 M_1 - 2f]A_1 + [2f \cos 0]A_2 = 0 \rightarrow [\frac{2f}{\mu}M_1 - 2f]A_1 + [2f \cos 0]A_2 = 0 \rightarrow [\frac{M_1 - \mu}{\mu}]A_1 + A_2 = 0 \rightarrow \mathbf{A}_1$  e  $\mathbf{A}_2$  tem sinais contrários ( $M_1 > \mu > 0$ ) além de que resulta  $\rho_{2n} = -\rho_{2n+1}$  [Fig. 6(b)]; ainda no ramo óptico  $k = 1/2d \rightarrow v = (1/2\pi)\sqrt{2f/M_1} \rightarrow [2f \cos(\pi \frac{1}{2d})]A_1 + [4\pi^2 (\frac{1}{2\pi\sqrt{M_1}})^2 M_2 - 2f]A_2 = 0 \rightarrow [2f \cos(\frac{\pi}{2})]A_1 + [\frac{2f}{M_1}M_2 - 2f]A_2 = 0 \rightarrow \mathbf{A}_2 = \mathbf{0}$  [Fig. 6(d)].

17 Inteiramente semelhante à nota 12 acima:  $\rho_{2n} = \rho_{2n+2N} \rightarrow Ae^{-2\pi i(vt-nkd)} = Ae^{-2\pi i[vt-(n+N)kd]} \rightarrow e^{2\pi iNkd} = 1 \rightarrow k = 0, \pm \frac{1}{Nd}, \pm \frac{2}{Nd}, \dots, \pm \frac{N/2}{Nd}$  (para  $N$  par) ou  $k = 0, \pm \frac{1}{Nd}, \pm \frac{2}{Nd}, \dots, \pm \frac{(N-1)/2}{Nd}$  (para  $N$  ímpar), mas com  $N$  elevado os extremos (fronteira) são os mesmos  $k = \pm 1/2d$ . Portanto  $k$  pode assumir  $N$  valores.

18 Complementando, se o acoplamento molécula-rede é fraco, a aproximação acima é válida, como nos gases e nos sólidos por exemplo. Num cristal iônico, em que as ligações intermoleculares são mais fortes, a molécula perde sua identidade (sua frequência específica) e a sua vibração interagindo com as partículas vizinhas numa reação em cadeia, aparece na forma de onda propagando-se ao longo da cadeia cristalina. Tal onda (Eq. [7]) é um modo normal de vibração, cuja quantização chamamos fônon. Observe-se também que a quantização [T3]

19 Por simplicidade, consideramos que a constante de dobramento é a mesma para os dois tipos de ligação. É fácil perceber como a equação foi escrita, basta lembrar do movimento em cordas: concavidade para baixo significa força negativa (restauradora) e nesse caso o ângulo tangente mais à direita é menor logo  $f_\alpha(\Delta\alpha_{2n+1} - \Delta\alpha_{2n})$ ; o ângulo mais à esquerda sendo maior nos leva a inverter o sinal, tal que a força também seja restauradora (negativa, para baixo), logo  $-f_\alpha(\Delta\alpha_{2n} - \Delta\alpha_{2n-1})$ ;

### C. CRISTAL HARMÔNICO

*Clássico*

Considere que os átomos de uma rede cristalina estão localizados por vetores  $\vec{R}$  da rede de Bravais. Naturalmente, pequenas vibrações mudam a posição dos átomos para, digamos,  $\vec{r}(\vec{R})$  (nova posição  $\vec{r}$  do átomo localizado em  $\vec{R}$ ). Para que a aproximação harmônica seja boa devemos considerar pequenos deslocamentos  $\vec{u}(\vec{R}) = \vec{r}(\vec{R}) - \vec{R}$  a partir dos sítios da rede [Fig. 1]<sup>1</sup>.

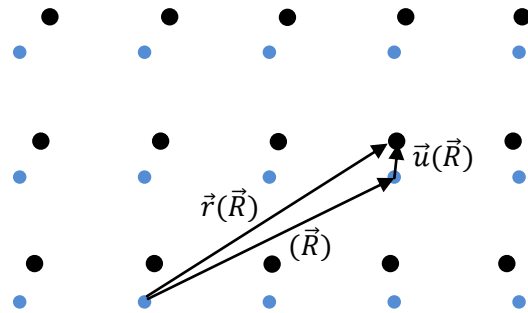


Fig. C.1. Deslocamento  $\vec{u}(\vec{R})$  a partir de um sítio  $\vec{R}$  da rede de Bravais, dado por  $\vec{u}(\vec{R}) = \vec{r}(\vec{R}) - \vec{R}$ . [os deslocamentos estão exagerados para facilitar a visualização]

Para um potencial  $\phi$  qualquer, que dependa da distância entre o par de átomos, a energia de interação total será a soma das energias para todos os átomos envolvidos:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{RR'} \phi(\vec{r}(\vec{R}) - \vec{r}(\vec{R}')) = \frac{1}{2} \sum_{RR'} \phi(\vec{R} - \vec{R}' + \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')) \quad (1)$$

onde o argumento de  $\phi$  é a distância entre um par qualquer de átomos ( $\vec{R}$  e  $\vec{R}'$ ) e dividir por 2 é uma praxe (pois a soma é indistinta) e evita contar duas vezes a energia para o mesmo par. O Hamiltoniano do problema será:

$$H = \sum_R \frac{P(\vec{R})^2}{2M} + U \quad (2)$$

onde  $P(\vec{R})$  é o momento do átomo localizado em  $\vec{R}$  (no equilíbrio) e  $M$  sua massa. Para realizar a aproximação harmônica, devemos expandir a energia potencial<sup>2</sup> em torno da posição de equilíbrio em série de Taylor, cuja forma geral em três dimensões é:

$$f(\vec{r} + \vec{a}) = f(\vec{r}) + \vec{a} \cdot \nabla f(\vec{r}) + \frac{1}{2!} (\vec{a} \cdot \nabla)^2 f(\vec{r}) + \frac{1}{3!} (\vec{a} \cdot \nabla)^3 f(\vec{r}) + \dots \quad (3)$$

aplicando a expansão (3) em (1) com  $\vec{r} = \vec{R} - \vec{R}'$  e  $\vec{a} = \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')$  resulta:

$$U = \frac{N}{2} \sum_R \phi(\vec{R}) + \frac{1}{2} \sum_{RR'} (\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')) \cdot \nabla \phi(\vec{R} - \vec{R}') +$$

$$+ \frac{1}{4} \sum_{RR'} \left[ \left( \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}') \right) \cdot \nabla \right]^2 \phi(\vec{R} - \vec{R}') + O(\vec{u})^3 \quad (4)$$

o primeiro termo da mão direita representa a configuração de equilíbrio dos  $N$  átomos interagentes. No segundo termo temos a força de interação entre átomos nas posições de equilíbrio  $\vec{R}$  e  $\vec{R}'$ :  $\nabla \phi(\vec{R} - \vec{R}')$ , que por hipótese é zero na configuração de equilíbrio. Podemos portanto isolar a parte harmônica da energia:

$$U_{harm} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{RR' \\ \mu, \nu = x, y, z}} [u_\mu(\vec{R}) - u_\mu(\vec{R}')] \phi_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') [u_\nu(\vec{R}) - u_\nu(\vec{R}')] \quad (5)$$

onde  $\phi_{\mu\nu}(\vec{r}) = \frac{\partial^2 \phi(\vec{r})}{\partial r_\mu \partial r_\nu}$ ,

Que pode ser reescrita na seguinte forma:

$$U_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{RR' \\ \mu, \nu = x, y, z}} [u_\mu(\vec{R})] D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') [u_\nu(\vec{R}')] \quad (6)$$

com<sup>3</sup>

$$D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') = \delta_{R, R'} \sum_{R''} \phi_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}'') - \phi_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') \quad (7)$$

Finalmente obtemos o Hamiltoniano harmônico:

$$H_{harm} = \sum_R \frac{P(\vec{R})^2}{2M} + \frac{1}{4} \sum_{\substack{RR' \\ \mu, \nu = x, y, z}} [u_\mu(\vec{R})] D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') [u_\nu(\vec{R}')] \quad (8)$$

De posse da energia harmônica, mediante derivação, obtemos a força e conseqüentemente a equação do movimento:

$$M \ddot{u}_\mu(\vec{R}) = - \frac{\partial U_{harm}}{\partial u_\mu(\vec{R})} = - \sum_{R'\nu} D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') u_\nu(\vec{R}') \quad (9)$$

ou, em notação matricial

$$M \ddot{\vec{u}}(\vec{R}) = - \sum_{R'} D(\vec{R} - \vec{R}') \vec{u}(\vec{R}') \quad (10)$$

cuja solução é:

$$\vec{u}(\vec{R}, t) = \vec{\epsilon} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t)} \quad (11)$$

onde  $\vec{\epsilon}$  dá a direção de vibração dos íons, é o vetor de polarização. Se usarmos a aproximação (ou condição de contorno) de Born-von Karman  $\vec{u}(\vec{R} + N_i \vec{a}_i) = \vec{u}(\vec{R})$  (onde os  $\vec{a}_i$  são os vetores da rede primitiva e os  $N_i$  satisfazem  $N = N_1 N_2 N_3$ ,  $N$  sendo o número de átomos na rede), os vetores de onda  $\vec{k}$  permitidos deixam de formar um contínuo e passam ao conjunto discreto  $\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3$ , onde os  $\vec{b}_i$  são os vetores da rede recíproca. Substituindo a solução (11) em (10) dá

$$M \omega^2 \vec{\epsilon} = D(\vec{k}) \vec{\epsilon} \quad (12)$$

com

$$D(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} D(\vec{R}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (13)$$

Para que a Eq. (12) tenha solução não trivial é necessário haver uma relação especial entre  $\omega$  e  $\vec{k}$ , a relação de dispersão.

Com base nas simetrias presentes em  $D(\vec{R})$ , a Eq. (13) pode ser reescrita na seguinte forma:

$$D(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} D(\vec{R}) [e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} - 2] \quad (14)$$

que resulta

$$D(\vec{k}) = -2 \sum_{\vec{R}} D(\vec{R}) \sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{k}\cdot\vec{R}\right) \quad (14)$$

Da álgebra sabemos que toda matriz simétrica real tem três autovalores reais ( $\vec{\epsilon}_1$ ,  $\vec{\epsilon}_2$  e  $\vec{\epsilon}_3$ ):

$$D(\vec{k})\vec{\epsilon}_s(\vec{k}) = \lambda_s(\vec{k})\vec{\epsilon}_s(\vec{k}) \quad (15)$$

os quais podem ser normalizados segundo:

$$\vec{\epsilon}_s(\vec{k}) \cdot \vec{\epsilon}_{s'}(\vec{k}) = \delta_{ss'}$$

e comparando (12) e (15):

$$\omega_s(\vec{k}) = \sqrt{\frac{\lambda_s(\vec{k})}{M}} \quad (16)$$

Não há ramos ópticos para redes monoatômicas, vimos isso no estudo sobre dinâmica de rede. Para pequenos números de onda podemos aproximar ( $\sin(x) \cong x$ ), a Eq. (14) se torna:

$$D(\vec{k}) \approx -2 \sum_{\vec{R}} D(\vec{R}) \left(\frac{1}{2}\vec{k}\cdot\vec{R}\right)^2 = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{R}} D(\vec{R}) \left(k \frac{\vec{k}}{k} \cdot \vec{R}\right)^2 = -\frac{k^2}{2} \sum_{\vec{R}} D(\vec{R}) (\hat{k}\cdot\vec{R})^2 \quad (17)$$

substituindo (17) em (12):

$$\begin{aligned} -\frac{k^2}{2} \sum_{\vec{R}} D(\vec{R}) (\hat{k}\cdot\vec{R})^2 \vec{\epsilon}_s(\vec{k}) &= M \omega_s(\vec{k})^2 \vec{\epsilon}_s(\vec{k}) \\ -\frac{1}{2M} \sum_{\vec{R}} D(\vec{R}) (\hat{k}\cdot\vec{R})^2 \vec{\epsilon}_s(\vec{k}) &= \left(\frac{\omega_s(\vec{k})}{k}\right)^2 \vec{\epsilon}_s(\vec{k}) \end{aligned} \quad (18)$$

A raiz quadrada do autovalor acima é  $c_s(\vec{k}) = \frac{\omega_s(\vec{k})}{k}$ , tem dimensão de velocidade e depende da direção, bem como do índice do ramo. Seguem curvas de dispersão para um cristal de simetria cúbica (com face centrada):

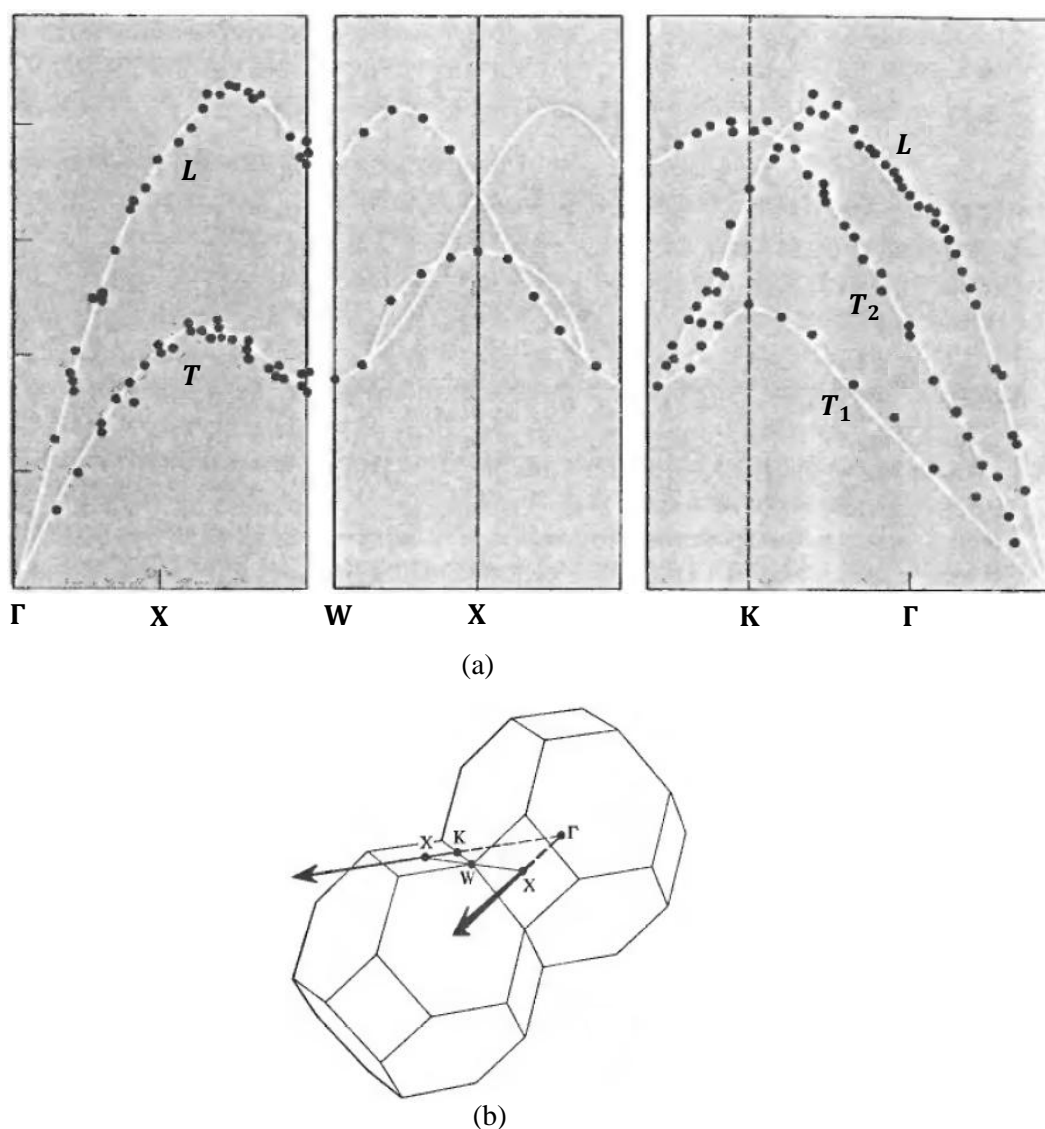


Fig. C.2. (a) Curvas de dispersão para vetores de polarização ao longo dos eixos indicados, destacados em (b). [Observe que na direção de polarização  $\Gamma - X$ , em que ocorre degenerescência, os eixos transversos são equivalentes.]

Em um meio isotrópico é sempre possível escolher as três direções de polarização (as três soluções) para um dado  $\vec{k}$  tal que um ramo (longitudinal) está polarizado ao longo da direção de propagação e os outros dois ramos estão perpendicularmente polarizados à direção de propagação. No caso de um cristal anisotrópico, a relação entre vetor de onda e direção de polarização não é tão simples, a menos que o cristal goze de alguma simetria. Suponha, por exemplo, que o vetor de onda um cristal está na direção de um eixo sêxtuplo do cristal (uniaxial). Nesse caso um modo estará polarizado ao longo de  $\vec{k}$  e os outros dois modos perpendicularmente polarizados com respeito a  $\vec{k}$  e degenerados.

1 Para uma rede com uma base, além de localizar uma célula primitiva particular, precisaríamos também especificar o átomo dentro da célula. Havendo 3 átomos, por exemplo, na célula primitiva poderíamos localizar cada um dos três especificando o sítio ( $\vec{R}$ ) e posteriormente os átomos dentro da célula por  $\vec{d}_1, \vec{d}_2$  e  $\vec{d}_3$ , tal que para o átomo 1 teríamos um pequeno deslocamento dado por:  $\vec{u}(\vec{R} + \vec{d}_1) = \vec{r}(\vec{R} + \vec{d}_1) - (\vec{R} + \vec{d}_1)$ . Ou, similarmente:  $\vec{u}_j(\vec{R}) = \vec{r}_j(\vec{R}) - (\vec{R} + \vec{d}_j)$  ( $j = 1, 2, 3$ ).

2 A energia potencial pode ser por exemplo, o potencial de Lennard-Jones.

3 A chamada matriz dinâmica  $D(\vec{R} - \vec{R}')$  [elementos  $D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}')$ ] goza de algumas propriedades de simetria: 1:  $D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') = D_{\nu\mu}(\vec{R}' - \vec{R})$  (consequência de que a ordem na diferenciação  $\left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_\mu(\vec{R}) \partial u_\nu(\vec{R}')} \right|_{\vec{u}=0} = D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}')$  não altera o resultado); 2:  $D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') = D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}')$  (ou  $D(\vec{R}) = D(-\vec{R})$ ) advém do fato de toda rede de Bravais ter simetria de inversão; 3:  $\sum_R D_{\mu\nu}(\vec{R}) = 0$  que é, se todas as partículas se deslocarem igualmente, não haverá mudança na energia harmônica.

### Quântico

Antes de resolver o problema para a cadeia monoatômica, vale uma digressão sobre o oscilador harmônico simples, cujo Hamiltoniano é dado por<sup>1</sup>:

$$h = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \quad (1)$$

( $\omega$  é a frequência de oscilação clássica). A estrutura desse Hamiltoniano é simplificada definindo o operador “abaixador”

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} q + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p \quad (2)$$

e seu adjunto, o operador “elevador”

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} q - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p. \quad (3)$$

As relações de comutação canônicas  $[q, p] = i\hbar$  implicam que

$$[a, a^\dagger] = 1. \quad (4)$$

O Hamiltoniano se torna:

$$h = \hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right). \quad (5)$$

Dado que  $h$  é linear em  $a^\dagger a$ , então  $a^\dagger a$  e  $h$  podem ser simultaneamente diagonalizados.

Denotemos então o *autoket* de  $a^\dagger a$  por seu autovalor  $n$ , ou seja:

$$a^\dagger a |n\rangle = n |n\rangle \quad (6)$$

Assim sendo, os autovalores de (5) são da forma  $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ . Ao provar que  $n$  não pode ser negativo nem não inteiro, resulta que o estado fundamental de  $h$  deve ser  $|0\rangle$ , com o valor mínimo da energia ( $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ ). O  $n$ -ésimo estado excitado  $|n\rangle$  será então:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle, \quad (7)$$

e como

$$a^\dagger a|n\rangle = n|n\rangle$$

resulta

$$h|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega|n\rangle. \quad \text{com } n = 0, 1, 2, \dots \quad (8)$$

Os elementos das matrizes  $a$  e  $a^\dagger$  nesse conjunto completo de estados são dados por:

$$\begin{aligned} \langle n'|a|n\rangle &= 0, & n' \neq n - 1 \\ \langle n - 1|a|n\rangle &= \sqrt{n} \\ \langle n'|a^\dagger|n\rangle &= \langle n|a|n'\rangle \end{aligned} \quad (9)$$

Todos esses resultados seguem diretamente de (4) e (5).

O procedimento no caso de um cristal harmônico é similar.<sup>2</sup> Sejam  $\omega_s(\mathbf{k})$  e  $\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})$  a frequência e o vetor de polarização para o modo normal clássico com polarização  $s$  e vetor de onda  $\mathbf{k}$ . Em analogia com (2) definimos agora<sup>3</sup> o “operador aniquilação do fônon”

$$a_{\mathbf{k}s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \cdot \left[ \sqrt{\frac{M\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right], \quad (L.9)$$

e seu adjunto, o “operador criação do fônon”

$$a_{\mathbf{k}s}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \cdot \left[ \sqrt{\frac{M\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right]. \quad (10)$$

As relações de comutação canônicas

$$\begin{aligned} [u_\mu(\mathbf{R}), P_\nu(\mathbf{R}')] &= i\hbar\delta_{\mu\nu}\delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}, \\ [u_\mu(\mathbf{R}), u_\nu(\mathbf{R}')] &= [P_\mu(\mathbf{R}), P_\nu(\mathbf{R}')] = 0, \end{aligned} \quad (11)$$

<sup>1</sup> Veja, por exemplo, J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, 1985, p.89.

<sup>2</sup> Resumimos a derivação somente para redes de Bravais monoatômicas, declarando abaixo como as conclusões são generalizadas quando há uma base poliatômica.

<sup>3</sup> Se  $\omega_s(\mathbf{k}) = 0$ , essa definição falha. O problema ocorre para somente três dos modos normais dos  $N$  (os modos acústicos  $\mathbf{k} = 0$ ) e pode usualmente ser ignorado. É uma reflexão do fato que os três graus de liberdade descrevendo translações do cristal inteiro como um todo não pode ser descrito como graus de liberdade oscilatórios. Somente em problemas nos quais se deseja considerar translações do cristal como um todo, ou o momento total do cristal, torna-se importante tratar esses graus de liberdade corretamente.

A identidade

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \begin{cases} 0, & k \text{ não é um vetor da rede recíproca} \\ N, & k \text{ é um vetor da rede recíproca} \end{cases}, \quad (12)$$

e a ortonormalidade dos vetores de polarização produz as relações de comutação

$$\begin{aligned} [a_{\mathbf{k}s}, a_{\mathbf{k}'s'}^\dagger] &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{ss'}, \\ [a_{\mathbf{k}s}, a_{\mathbf{k}'s'}] &= [a_{\mathbf{k}s}^\dagger, a_{\mathbf{k}'s'}^\dagger] = 0, \end{aligned} \quad (13)$$

que é análoga a (L.4).

Pode-se inverter (9) para expressar as coordenadas originais e momentos em termos dos  $a_{ks}$  e  $a_{ks}^\dagger$ :

$$\begin{aligned}\mathbf{u}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{ks} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})}} (a_{ks} + a_{-ks}^\dagger) \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) &= \frac{-i}{\sqrt{N}} \sum_{ks} \sqrt{\frac{\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}{2}} (a_{ks} - a_{-ks}^\dagger) \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}.\end{aligned}\quad (14)$$

Equação (14) pode ser verificada por substituição de (9) e (10), e pelo uso da “relação de completudeza” que ocorre para qualquer conjunto completo de vetores ortogonais reais,

$$\sum_{s=1}^3 [\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})]_\mu [\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})]_\nu = \delta_{\mu\nu}, \quad (15)$$

junto à identidade<sup>4</sup>

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 0, \quad \mathbf{R} \neq 0 \quad (16)$$

Podemos expressar o Hamiltoniano harmônico em termos das novas variáveis osciladores. Se a identidade (16) e a ortonormalidade dos vetores de polarização de um dado  $\mathbf{k}$ , são usadas, pode ser mostrado que a energia cinética é dada por:

$$\frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{P}(\mathbf{R})^2 = \frac{1}{4} \sum_{ks} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) (a_{ks} - a_{-ks}^\dagger)(a_{ks}^\dagger - a_{-ks}). \quad (17)$$

A energia potencial toma uma estrutura similar quando se explora o fato que os vetores de polarização são autovetores da matriz dinâmica  $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ :

$$U = \frac{1}{4} \sum_{ks} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) (a_{ks} + a_{-ks}^\dagger)(a_{-ks} + a_{ks}^\dagger). \quad (18)$$

Juntando essas, encontramos que

$$H = \frac{1}{2} \sum \hbar\omega_s(\mathbf{k}) (a_{ks} a_{ks}^\dagger + a_{ks}^\dagger a_{ks}), \quad (19)$$

Ou, usando as relações de comutação (L.13),

$$H = \sum \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left( a_{ks}^\dagger a_{ks} + \frac{1}{2} \right). \quad (20)$$

Isso nada mais é do que a soma de  $3N$  Hamiltonianos de osciladores independentes, um para cada vetor de onda e polarização. Quando um Hamiltoniano se separa em uma soma de sub-Hamiltonianos independentes, seus autoestados são simplesmente todos os produtos dos autoestados de cada um dos sub-Hamiltonianos separados. Podemos consequentemente especificar um autoestado de  $H$  dando um conjunto de  $3N$  números quânticos  $n_{ks}$ , um para cada um dos  $3N$  Hamiltonianos de osciladores independentes  $\hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left( a_{ks}^\dagger a_{ks} + \frac{1}{2} \right)$ . A energia de um tal estado é exatamente

$$E = \sum \left( n_{ks} + \frac{1}{2} \right) \omega_s(\mathbf{k}). \quad (21)$$

Em muitas aplicações é necessário conhecer somente a forma (21) dos autovalores de  $H$ . Contudo, em problemas envolvendo a interação de vibrações da rede com a radiação externa ou com outra (i.e., em problemas onde termos anarmônicos são importantes) é essencial usar as relações (14), pois são  $\mathbf{u}'s$  e  $\mathbf{P}'s$  em termos dos quais as interações físicas são expressas simplesmente, mas os  $a's$  e  $a^\dagger's$  que tem elementos de matriz simples nos estados estacionários harmônicos.

4 Também foi feito uso do fato que em uma rede de Bravais monoatômica  $\omega_s(\mathbf{k}) = \omega_s(-\mathbf{k})$ , e  $\epsilon_s(\mathbf{k}) = \epsilon_s(-\mathbf{k})$ .

## D. LIGAÇÕES QUÍMICAS

Um fundamento importante para o estudo da física do estado sólido é compreender os mecanismos envolvidos nas ligações químicas, resultado dos campos que se traduzem em forças (mantém os átomos juntos) e funções de onda (localizam as partículas). As ligações são classificadas como covalente, iônica, metálica, de hidrogênio e van der Waals. Na abordagem aqui empregada, somente a covalente será examinada.

### *Covalente*

A ligação cujo alcance da interação elétrica é relevante somente entre átomos vizinhos mais próximos é chamada covalente. O modelo mais simples dessa ligação consiste de uma molécula diatômica com um simples elétron ( $H_2^+$ ).

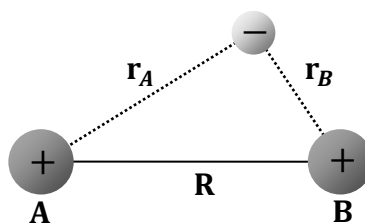


Fig. D.1. Molécula diatômica e um simples elétron circundante.

O Hamiltoniano do sistema (energia Coulombiana e cinética) será:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (1)$$

Apesar de aparentemente simples, é necessário lançar mão de métodos de aproximação. O valor esperado ( $E$ ) da energia pode ser calculado através de:

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d^3r}{\int \psi^* \psi d^3r} \quad (2)$$

Uma tentativa de solução aproximada ( $\psi'$ ) é combinar as funções de onda dos dois átomos ( $\psi_A$  e  $\psi_B$ ) quando separados:

$$\psi' = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (3)$$

É possível mostrar que a energia aproximada ( $E'$ ) obtida a partir de  $\psi'$  é sempre maior que a energia exata ( $E$ ). Assim, o melhor valor para  $E'$  será aquele que for mínimo através da escolha (cálculo) adequada dos coeficientes  $c_A$  e  $c_B$ . Substituindo (3) em (2) resulta:

$$E' = \frac{c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \quad (4)$$

com  $S = \int \psi_A \psi_B d^3r$  (termo de interferência, superposição),  $H_{AA} = \int \psi_A H \psi_A d^3r$  e  $H_{AB} = \int \psi_A H \psi_B d^3r$  [tanto os coeficientes quanto as funções de onda são reais]. A minimização de  $E'$  significa que

$$\frac{\partial E'}{\partial c_A} = \frac{\partial E'}{\partial c_B} = 0 \quad (5)$$

A equação secular daí obtida só admite soluções não triviais se

$$(H_{AA} - E')(H_{BB} - E') - (H_{AB} - E'S)^2 = 0 \quad (6)$$

Entretanto, considerando idênticos os átomos ( $H_{AA} = H_{BB}$ ) obtemos as energias aproximadas ( $E'_{\pm}$ ):

$$E_{\pm} \approx E'_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}$$

O resultado é que o nível de energia original comum se desdobra em dois níveis, um com maior e outro com menor valor. O orbital molecular com maior energia é chamado *antiligante* e o orbital com menor energia é chamado *ligante*. O decréscimo no valor inicial da energia corresponde à energia da ligação formada. Conseqüentemente, somente orbitais monoelétrônicos podem participar da ligação, tais orbitais comportam dois elétrons<sup>1</sup>. Algum elétron adicional necessariamente teria de ocupar o orbital antiligante, contrabalançando a energia de ligação, dificultando-a. Observa-se que a ligação covalente está relacionada a um “empilhamento” de elétrons entre os átomos minimizando a energia. Em outras palavras, é a superposição das funções de onda que determina o ganho de energia dos orbitais ligantes, e conseqüentemente a energia de ligação. Essa superposição poderá ser favorável ou não, dependendo da direção, conforme vemos na figura abaixo (D.2):

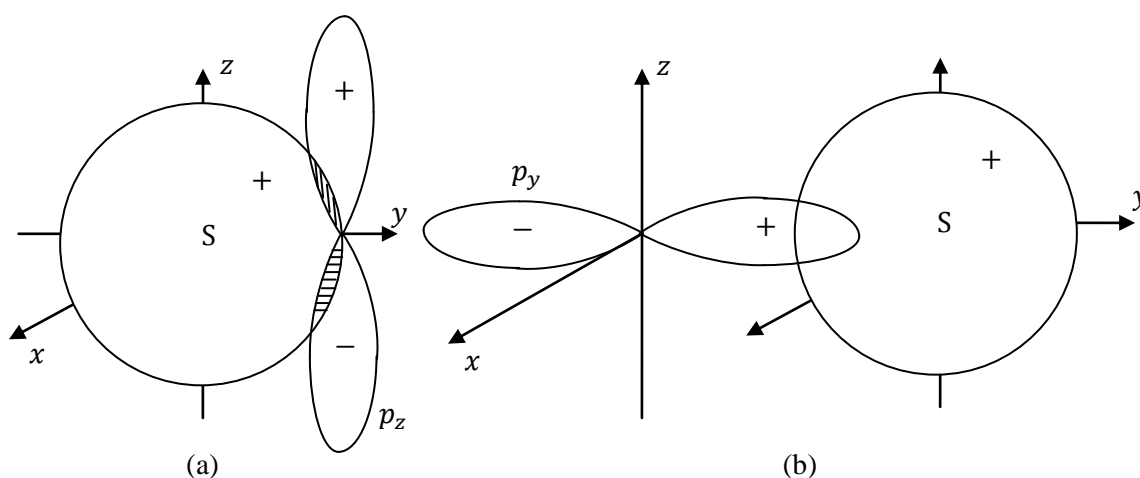


Fig. D.2. (a) A superposição favorável (ligante) é aquela na qual as funções de onda se reforçam.  
 (b) há um cancelamento entre funções de onda dificultando a ligação<sup>2</sup>.

A combinação favorável que minimiza a energia é  $c_A = c_B$  (ligante) e a outra é antiligante ( $c_A = -c_B$ , maior energia). Vejamos o caso do carbono cuja distribuição eletrônica é  $1s^2$ ,  $2s^2$ ,  $2p^2$ . Por haver somente dois elétrons no subnível  $p$ , esperaríamos somente duas ligações covalentes (dois elétrons de spins opostos em cada um dos dois orbitais  $p$ ).

Entretanto, ocorre que uma minimização maior na energia é alcançada quando um elétron do orbital  $2s$  passa a ocupar um orbital  $p$  vazio, o resultado são três orbitais  $p$  mais um  $s$  participando da ligação, resultando a coordenação tetraedral e altamente direcional presente na estrutura do diamante (Fig. D.3).

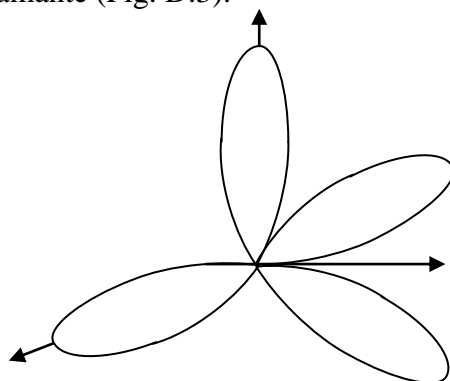


Fig. D.3. Orbitais presentes na estrutura do diamante. [sua energia de ligação é 712 kJ/mol]

1 O *princípio de exclusão de Pauli* diz que dois elétrons não podem ter os mesmos números quânticos ( $n$ ,  $l$  e  $m$ ) a menos que tenham números quânticos de spins opostos.

2 Essa é a razão pela qual as ligações covalente são altamente direcionais, como nos cristais de diamante (C), Silício e Germânio (coordenação tetraedral).

## E. INSTRUMENTAÇÃO

### E.1 Introdução

Aspectos instrumentais também interferem no resultado das medidas e as características dos equipamentos devem ser levadas em consideração, até para um melhor entendimento dos resultados e de como aperfeiçoá-los. Devem ser conhecidas a precisão do instrumento, sua exatidão, técnicas de calibração, intervalo de aplicabilidade, técnica empregada, limitações intrínsecas e extrínsecas, interferências etc.

Uma possível solução para as equações de Maxwell num meio onde não haja cargas livres ( $\rho = 0$ ) nem correntes estacionárias ( $\vec{J} = 0$ ) é a chamada onda plana monocromática ( $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta)}$ )<sup>1</sup>. Segue que uma superposição de ondas desse tipo, com diferentes frequências, constituirá também uma solução<sup>2</sup>. A radiação eletromagnética é em geral o resultado da composição de ondas de diferentes comprimentos e frequências<sup>3</sup>. Vejamos o experimento simples da dupla fenda<sup>4</sup>. (Fig. E.1)

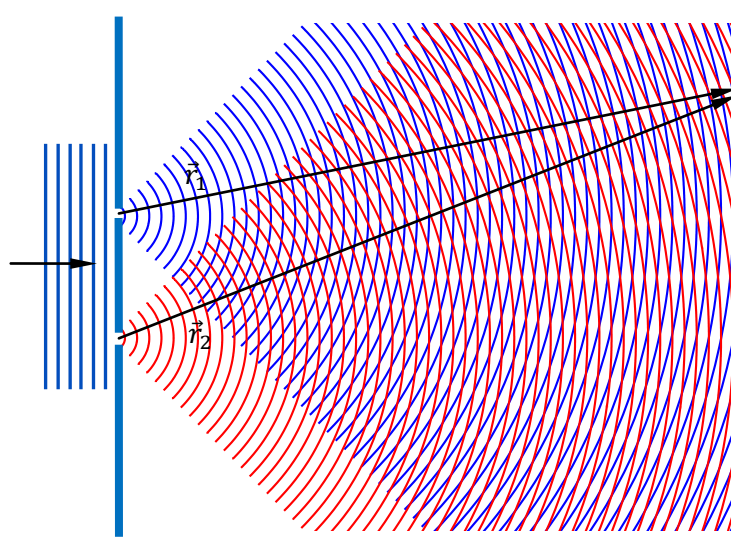


Fig. E.1 Experimento da dupla fenda de Young. As linhas representam cristas. [serão máximos os centros claros bem como pontos de interseção entre as linhas. Intermediariamente entre tais máximos estão os mínimos.]

O importante no estudo da interferência é a *diferença de fase*, que no caso do experimento da dupla fenda se dá por diferença de caminho<sup>4</sup> (é fácil ver que os raios acima percorrem distâncias diferentes). Na figura abaixo (E.2) temos uma aproximação do fenômeno.

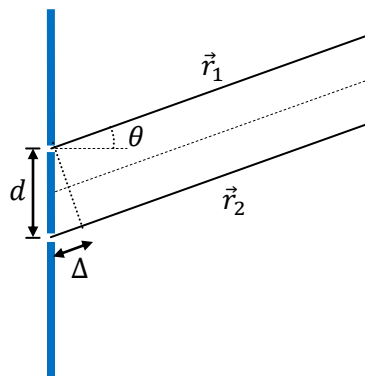


Fig. E.2 Esquema aproximado para a determinação da interferência

Supondo que a intensidade do campo elétrico pouco varia com a distância e que o anteparo está suficientemente distante, tal que os raios luminosos interferentes são aproximadamente paralelos, podemos escrever para a diferença de caminho:

$$\Delta = d \sin \theta \quad (1)$$

Que resulta uma diferença de fase

$$\phi = \frac{2\pi d \sin \theta}{\lambda} \quad (2)$$

Lembrando que  $k = 2\pi/\lambda$ , resulta  $\phi = \frac{2\pi d \sin \theta}{\lambda} = kd \sin \theta$ , logo:

$$\phi = k\Delta \quad (3)$$

Os campos elétricos correspondentes aos raios  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$  são (no ponto de interferência)<sup>6</sup>:

$$E_1 = E_{1m} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_1 - \omega t + \delta)} \quad (4)$$

$$E_2 = E_{2m} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_2 - \omega t + \delta)} \quad (5)$$

Os quais se superpõem (interferindo) resultando o campo total

$$E = E_1 + E_2 = E_{1m} e^{i(k \cdot r_1 - \omega t + \delta)} + E_{2m} e^{i[k \cdot (r_1 + \Delta) - \omega t + \delta]}$$

$$E = E_{2m} e^{i[k \cdot r_1 - \omega t + \delta + \phi]} + E_{1m} e^{i(k \cdot r_1 - \omega t + \delta)}$$

A soma desses vetores é simplificada se dispusermos os campos no plano complexo (Fig. E.3):

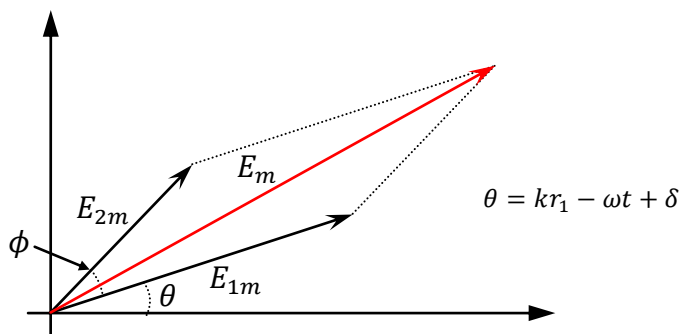


Fig. E.3 Campos no plano complexo, fica simples obter a intensidade.

Do paralelogramo escrevemos:

$$E_m^2 = E_{1m}^2 + E_{2m}^2 + 2E_{1m}E_{2m} \cos \phi \quad (6)$$

O chamado *vetor de poynting* ( $\vec{S} = \frac{1}{\mu_0} \vec{E} \times \vec{B}$ ) nos dá o fluxo de potência instantânea através de uma área e é proporcional ao quadrado do campo elétrico ( $\vec{S} = \varepsilon_0 E^2 c \hat{k}$ ). Seu valor médio  $\langle S \rangle$  é chamado intensidade  $I = \langle S \rangle$  e é esta a grandeza detectada pelos instrumentos<sup>8</sup>. Sendo a intensidade, portanto, proporcional ao quadrado do campo elétrico, resulta diretamente da equação acima:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \phi \quad (7)$$

Se as fontes têm mesma intensidade ( $I_1 = I_2 = I_0$ ) dá:

$$I = 2I_0(1 + \cos \phi) \quad (8)$$

## E.2 Interferômetro de Michelson

No interferômetro de Michelson um feixe luminoso é dividido em dois por uma lâmina semi-espelhada (o “*beamsplitter*”) e, ao percorrerem distâncias diferentes, unem-se novamente formando uma figura de interferência (esquema abaixo Fig.E.4).

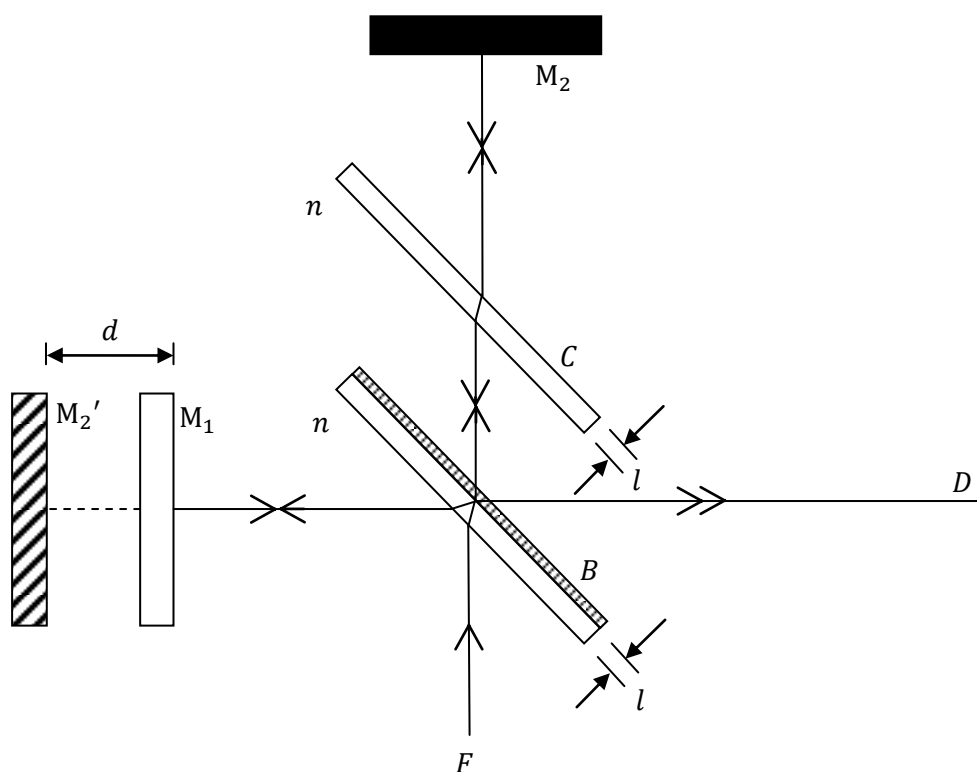


Fig. E.4. Esquema básico do interferômetro de Michelson. A luz a ser analisada proveniente de  $F$  é dividida em duas partes (idealmente de iguais intensidades). O raio refletido na superfície semi-refletora  $B$  é refletido novamente pelo espelho  $M_1$ , e vai ao detector  $D$ . O raio que atravessa o *beamsplitter*  $B$  é refletido por  $M_2$ , refletido novamente por  $B$  e vai ao detector  $D$ . [A placa  $C$  é chamada *compensadora*, pois o raio que se reflete em  $M_1$  percorre a espessura 3 vezes, enquanto que o outro raio percorre somente 1 vez (sem a compensação, 3 vezes com a compensação)].

Como fica o cálculo da diferença de caminho? No esquema abaixo (Fig. E.5) é fácil determinar tal diferença mesmo havendo, por exemplo, alguma inclinação do feixe luminoso.

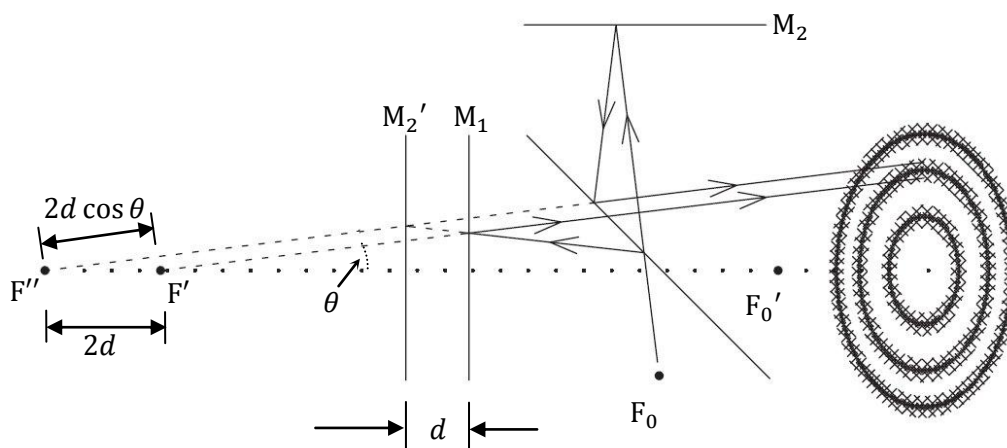


Fig. E.5. Observe no esquema que  $F_0'$  é a imagem de  $F_0$  pelo divisor,  $F'$  é a imagem de  $F_0'$  por  $M_1$ . Atrás do espelho  $M_2$  há uma imagem de  $F_0$  (parte refratada que atravessou o divisor), todavia tanto  $M_2$  quanto sua imagem podem ser visualizados atrás de  $M_1$  (a imagem em  $F''$  e o espelho como  $M_2'$ )

Da figura podemos escrever a diferença de caminho ótico como:

$$\Delta = 2nd \cos \theta \quad (9)$$

Então a diferença de fase é:

$$\phi = \frac{2nd \cos \theta}{\lambda} \times 2\pi \quad (10)$$

O seguinte padrão de interferência é observado:

$$\phi = \frac{2nd \cos \theta}{\lambda} \times 2\pi = 2m\pi \rightarrow 2nd \cos \theta = m\lambda \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; \text{máximos}) \quad (11)$$

$$\phi = \frac{2nd \cos \theta}{\lambda} \times 2\pi = 2(m + \frac{1}{2})\pi \rightarrow 2nd \cos \theta = (m + \frac{1}{2})\lambda \quad (k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; \text{mínimos}) \quad (12)$$

Mas o meio de propagação é o ar ( $n = 1$ ), e os raios são poucos inclinados ( $\theta \cong 0$ )  $\rightarrow \phi = \frac{2d}{\lambda} \times 2\pi$ , a qual, fazendo  $k = 1/\lambda$  (número de onda; não confundir com vetor de onda) e  $x = 2d$  resulta:

$$\phi = 2\pi kx \quad (13)$$

Suponhamos agora que a fonte emita radiação monocromática, então a Eq. 8 para a intensidade na interferência será:

$$I = 2I_0(1 + \cos 2\pi kx) \quad (14)$$

Mas se a fonte for policromática, a intensidade (finita acima) deverá tornar-se infinitesimal<sup>9</sup>:

$$dF(x, k) = 2E(k)(1 + \cos 2\pi kx)dk \quad (15)$$

O sinal total será dado por:

$$F(x) = 2 \int_0^{\infty} E(k)(1 + \cos 2\pi kx)dk \quad (16)$$

$F(x)$  é o registro de interferência.

Se  $F(0) = 4 \int E(k)dk$  então  $F(x) = \frac{F(0)}{2} + 2 \int_0^{\infty} E(k) \cos 2\pi kx dk$ , logo podemos definir

$$I(x) = F(x) - \frac{F(0)}{2} \rightarrow$$

$$I(x) = 2 \int_0^{\infty} E(k) \cos 2\pi kx dk \quad (17)$$

Não há número de onda negativo, mas podemos definir  $E(-k) = E(k)$ , a Eq. (17) se torna<sup>10</sup>:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} E(k) \cos 2\pi kx dk = \int_{-\infty}^{\infty} E(k) e^{i2\pi kx} dk \rightarrow$$

$$I(x) = \mathcal{F}\{E(k)\} \quad (18)$$

A figura abaixo (E.6) dá uma ideia do registro de interferência:

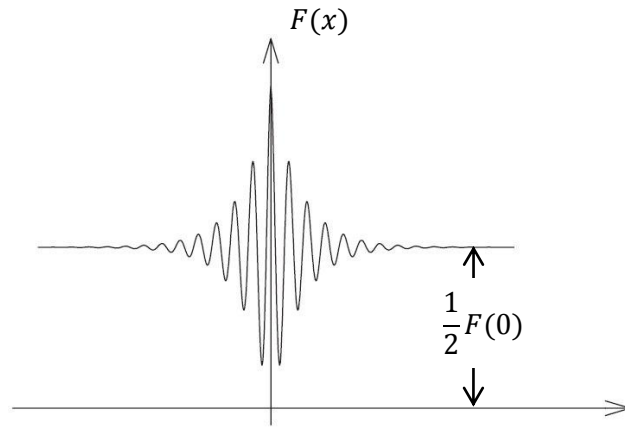


Fig. E.6. Registro de interferência. Observe a simetria par ( $F(x) = F(-x)$ ).

Portanto  $I(x)$  e  $E(k)$  formam um par de transformadas de Fourier:

$$I(x) = \mathcal{F}\{E(k)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} E(k) e^{2\pi i kx} dk \quad (19)$$

$$E(k) = \mathcal{F}^{-1}\{I(x)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) e^{-2\pi i kx} dx \quad (20)$$

Observe que nosso desenvolvimento implicitamente considerou  $E(k)$  num ramo do interferômetro e  $E(k)$  no outro ramo, totalizando  $2E(k)$  para a fonte.

Evidentemente, a informação importante é  $E(k)$  que corresponde às linhas ou bandas espectrais presentes na radiação sob análise. Entretanto, o sinal de saída de um *espectrômetro por transformada de Fourier* se dá no domínio dos  $x$ , ou seja, conhecemos  $I(x)$ . Finalmente, para obter o espectro  $E(k)$  desejado, basta realizar a transformada de Fourier inversa definida pela Eq. (20).

### E.3 Efeitos inerentes da medida

#### *Princípio de incerteza*

A aplicabilidade do princípio de incerteza de Heisenberg é geral e deve ser levada em conta em todas as circunstâncias, trata-se de uma regra básica, um limite imposto na natureza. Num experimento de *dupla fenda com elétrons*<sup>11</sup> percebemos, ao mesmo tempo, o comportamento ondulatório e o comportamento probabilístico do elétron. Ondulatório, por haver interferência; probabilístico, pois num “experimento de longa exposição” em que os elétrons atravessassem as fendas um a um, irão aos poucos (passo a passo) formando uma figura de interferência que seria rapidamente obtida no caso de um feixe de elétrons (Fig. E.7). A interpretação, já que passam através da fenda um a um, é que as regiões de máximo têm maior probabilidade de serem atingidas pelo elétron. Em mecânica quântica a *função de onda* que descreve o elétron nos dá essa probabilidade.

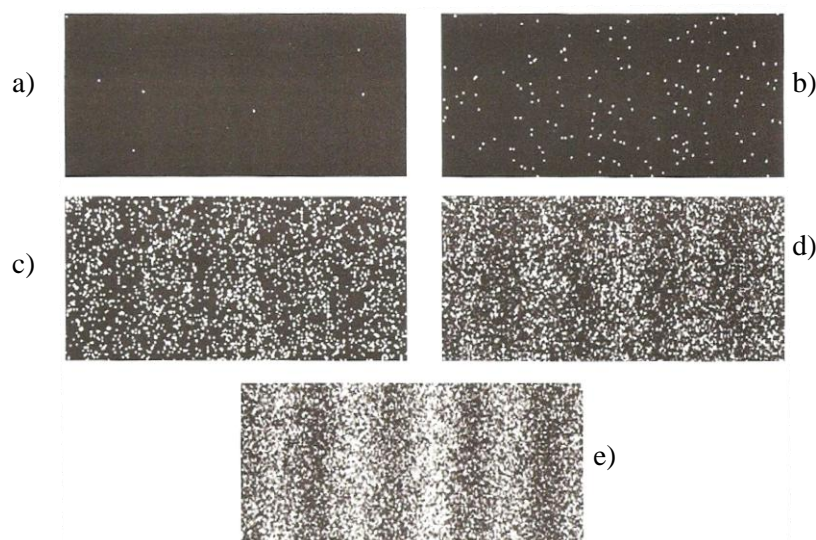


Fig. E.7. Experimento da dupla fenda com elétrons. de(a) a (e), conforme os elétrons incidem, padrão de interferência se torna cada vez mais nítido.

Tal comportamento e o conjunto de figuras acima, poderíamos obter no caso de radiação eletromagnética, *os fótons*<sup>12</sup>. Uma partícula, tal como um elétron, tem seu

comportamento governado pela função de onda, que contém toda a informação de que se pode dispor (posição, energia, momento etc.). Podemos inferir que o mesmo ocorre com o fóton, no qual o quadrado da amplitude do campo elétrico fornece a probabilidade desse fóton ser encontrado.

Suponhamos que a figura de interferência seja descrita por  $I(x) = \cos 2\pi k_0 x$ , então<sup>13</sup> (Fig. E.8):

$$\begin{aligned} E(k) &= \mathcal{F}^{-1}\{I(x)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} \cos(2\pi k_0 x) e^{-2\pi i k x} dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} (e^{2\pi i k_0 x} + e^{-2\pi i k_0 x}) e^{-2\pi i k x} dx \rightarrow \\ E(k) &= \frac{1}{2} [\delta(k - k_0) + \delta(k + k_0)] \end{aligned}$$

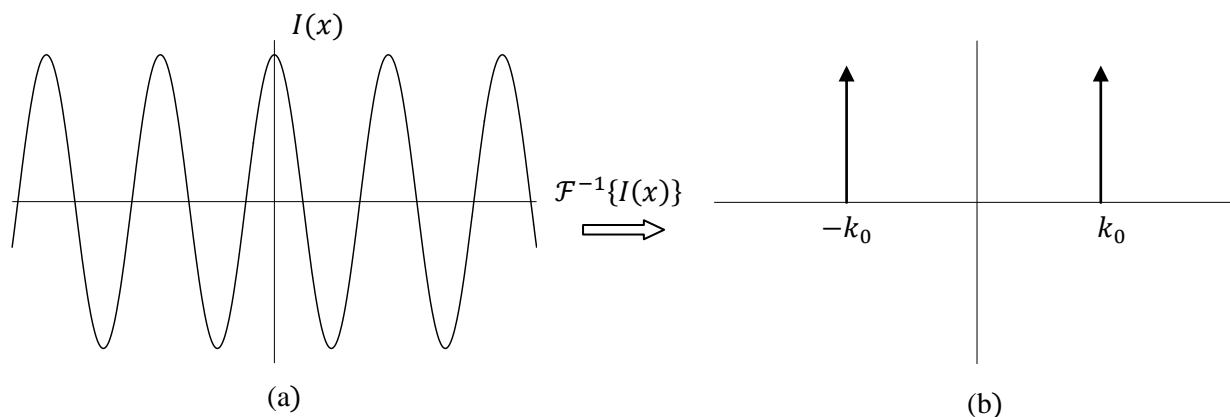


Fig. E.8. Situação ideal, (a) interferograma infinito  $I(x) = \cos(2\pi k_0 x)$  e (b) espectro  $E(k) = \frac{1}{2} [\delta(k - k_0) + \delta(k + k_0)]$ . (as funções delta de Dirac, infinitamente estreitas, mas de área finita, estão representadas pelas setas centradas em  $k_0$  e  $-k_0$ ).

Todavia, na prática, não há onda infinitamente longa ( $\cos 2\pi k_0 x$ ) cujo espectro é uma banda infinitamente estreita (delta de Dirac) em  $k_0$  ( $\delta(k - k_0)$ ).

Podemos superpor ondas do tipo  $e^{-i(\bar{k}x - \omega t)}$  ( $\bar{k} = \frac{2\pi}{\lambda} = 2\pi k$ ) de forma a obter um pacote de onda, que no instante  $t = 0$  dá:

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\bar{k}) e^{i\bar{k}x} d\bar{k} = \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{i2\pi k x} dk = \mathcal{F}\{A(k)\} \quad (21)$$

Logo

$$A(k) = \mathcal{F}^{-1}\{\psi(x)\}$$

Observe que em (21)  $2\pi A(\bar{k}) = A(k)$ . Escrevemos imediatamente

$$\Delta k \Delta x \geq \frac{1}{4\pi} \quad (22)$$

Onde  $\Delta k$  e  $\Delta x$  correspondem ao *desvio padrão* dessas grandezas<sup>14</sup>.

Se, em vez de fótons, considerarmos elétrons ( $\lambda = h/p$ ), teremos o seguinte pacote de onda:

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{i2\pi kx} dk = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p) e^{i2\pi px/h} dp$$

Onde  $\phi(p) = A(p/h)/h$ . Escrevemos imediatamente

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad \left( \frac{h}{2\pi} \equiv \hbar \right) \quad (23)$$

Que é a familiar *relação de incerteza de Heisenberg*.

A eq. (23) nos informa que dado um pacote de onda representando uma partícula [que pode ser achada em qualquer lugar no pacote, onde  $|\psi(x)|^2 \neq 0$ ] não podemos obter com precisão arbitrária medidas do momento ( $p$ ) e da posição ( $x$ ) simultaneamente.

Similarmente a eq. (22) nos diz que *não podemos determinar o número de onda com precisão arbitrária, há sempre uma incerteza intrínseca*. Além disso, se em (21) o domínio  $k$  tornar-se  $\Delta E/hc$  e o domínio  $x$  tornar-se  $c t$ , (22) resultará:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{4\pi} \quad (24)$$

Outra relação de incerteza familiar.

### *Truncamento*

Na prática (numa medida real) obtém-se um conjunto discreto de valores (em vez de um contínuo). E a transformação *senal*  $\rightarrow$  *espectro* deve ser feita via *transformada de Fourier discreta*. Suponhamos que o interferograma  $I(x)$  é obtido com intervalo de amostragem  $\Delta x$ , entre  $-L$  e  $L$ , totalizando  $2N$  valores tal que:

$$x_j = j\Delta x, \quad j = -N, -N + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, N - 1 \quad (1)$$

$$L = N\Delta x \quad (2)$$

Dados os valores discretos, podemos fazer  $I(x_j) = I_j$

A transformada contínua se torna discreta, substituindo  $\int_{-\infty}^{\infty} dx$  por  $\Delta x \sum_{j=-N}^{N-1}$  :

O espectro será então<sup>15</sup>:

$$E_L^{\Delta x} = \Delta x \sum_{j=-N}^{N-1} I_j e^{-i2\pi k j \Delta x} \quad (3)$$

[A expressão acima leva em conta o caráter discreto e o fato de haver limites no domínio  $x$  (de  $-L$  a  $L$ )]. Estudemos separadamente os efeitos de truncamento e de amostragem

discreta sobre um espectro real  $I(x)$ . O interferograma truncado  $I_L(x)$  pode ser expresso através de:

$$I_L(x) = \Pi_{2L}(x)I(x) \quad (4)$$

$$\text{Onde } \Pi_{2L}(x) = \begin{cases} 1, & |x| \leq L \\ 0, & |x| > L \end{cases}$$

O espectro computado será dado por

$$\begin{aligned} E_L(k) &= \mathcal{F}^{-1}\{I_L(x)\} = \mathcal{F}^{-1}\{\Pi_{2L}(x)I(x)\} = \mathcal{F}^{-1}\{\Pi_{2L}(x)\} * \mathcal{F}^{-1}\{I(x)\} \rightarrow \\ E_L(k) &= W_L(k) * E(k) = \int_{-\infty}^{\infty} W_L(u)E(k-u)du \end{aligned} \quad (5)$$

Onde  $W_L(k) = \mathcal{F}^{-1}\{\Pi_{2L}(x)\} = \int_{-\infty}^{\infty} \Pi_{2L}(x)e^{-i2\pi kx}dx = 2L \text{sinc}(2\pi kL)$  ( $\text{sinc } x = \frac{\text{sen } x}{x}$ ) e o sinal “\*” é a operação de *convolução*<sup>15</sup> de duas funções (conforme definida acima).

Podemos concluir, portanto, que o efeito do truncamento é que em vez de obter o espectro real  $E(k)$  obtemos um espectro  $E_L(k)$  que é a convolução do espectro real pela função convolvente  $W_L(k) = 2L \text{sinc}(2\pi kL)$  (Fig. E.9).

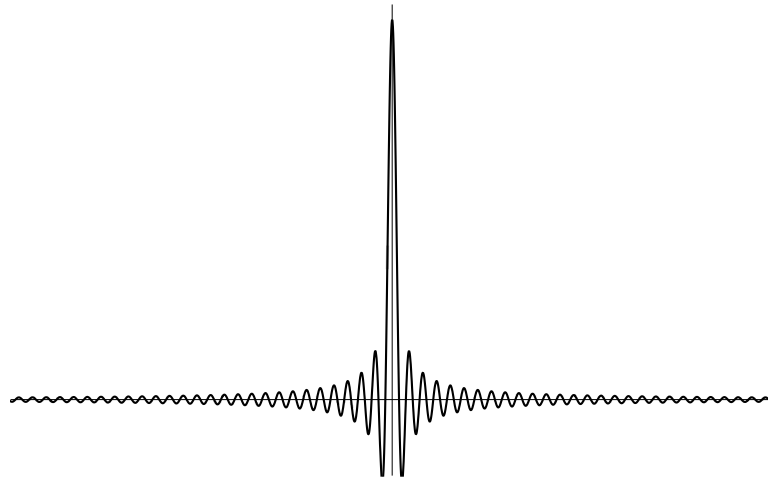


Fig. E.9. A função convolvente  $W_L(k) = 2L \text{sinc}(2\pi kL)$  lembra uma função delta de Dirac ( $\delta(x)$ ).

Segue um exemplo simples do efeito. Considerando um interferograma ideal  $I(x) = \cos(2\pi k_0 x)$ , vimos (seção anterior) que o espectro é dado por  $E(k) = \frac{1}{2}[\delta(k - k_0) + \delta(k + k_0)]$ . Mas a eq. (5) nos dá o espectro que seria obtido na prática, que é a convolução da função  $W_L(k) = 2L \text{sinc}(2\pi kL)$  com o espectro real:

$$\begin{aligned} E_L(k) &= W_L(k) * E(k) = \int_{-\infty}^{\infty} 2L \text{sinc}(2\pi uL) \frac{1}{2}[\delta(k - k_0 - u) + \delta(k + k_0 - u)]du \rightarrow \\ E_L(k) &= L \text{sinc}[2\pi(k - k_0)L] + \text{sinc}[2\pi(k + k_0)L] \end{aligned} \quad (6)$$

Ou seja, em vez dos espectros delta ideais, encontramos (Fig. E.10):

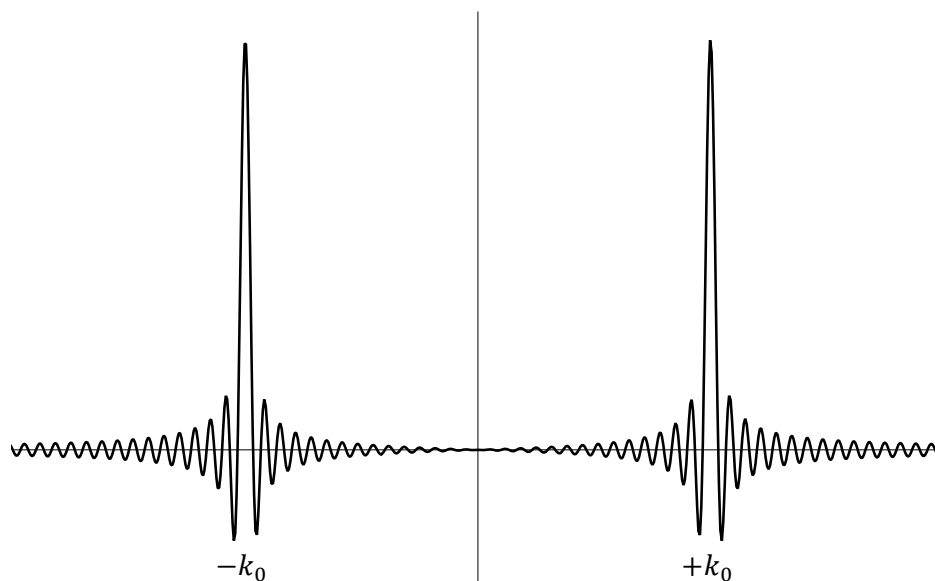


Fig. E.10. Espectros obtidos como consequência de não dispormos de um sinal infinitamente longo ideal  $I(x) = \cos(2\pi k_0 x)$ . Gráfico de  $E_L(k) = L \operatorname{sinc}[2\pi(k - k_0)L] + \operatorname{sinc}[2\pi(k + k_0)L]$  no lugar do gráfico da figura 8(b).

### *Amostragem*

A transformada de Fourier discreta, porém infinita, é:

$$E^{\Delta x}(k) = \Delta x \sum_{-\infty}^{\infty} I_j e^{-i2\pi k j \Delta x} \quad (1)$$

Observe que  $e^{-i2\pi k j \Delta x} = e^{-i2\pi(k + \frac{1}{\Delta x})j \Delta x} \rightarrow E^{\Delta x}(k) = E^{\Delta x}\left(k + \frac{1}{\Delta x}\right)$ , logo o espectro obtido a partir de uma amostragem discreta com intervalo  $\Delta x$  terá período  $\Delta k = \frac{1}{\Delta x}$ . No espectro calculado, as contribuições de todas as ondas com números de onda  $k + \frac{n}{\Delta x}$  estarão superpostas e não poderão ser distinguidas (resolvidas, Fig. E.11).

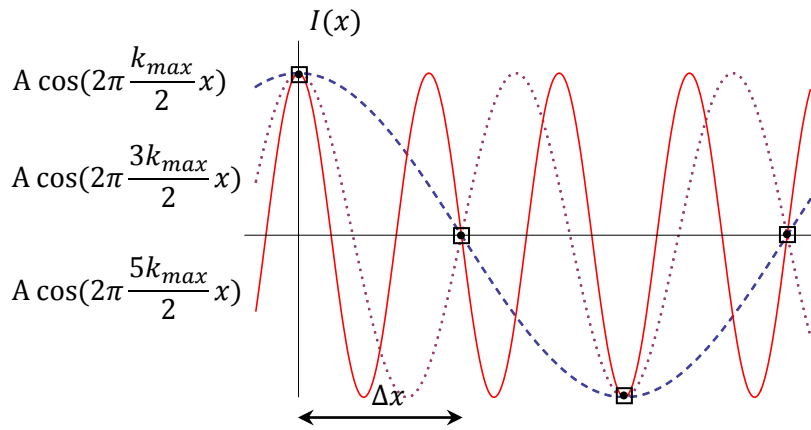


Fig. E.11. As três frequências não podem ser distintas com taxa de amostragem  $\Delta x$ , portanto estarão superpostas.

Para uma amostragem contínua ( $\Delta x \rightarrow 0$ ) obteríamos as funções  $\delta$  (Fig. E.12):

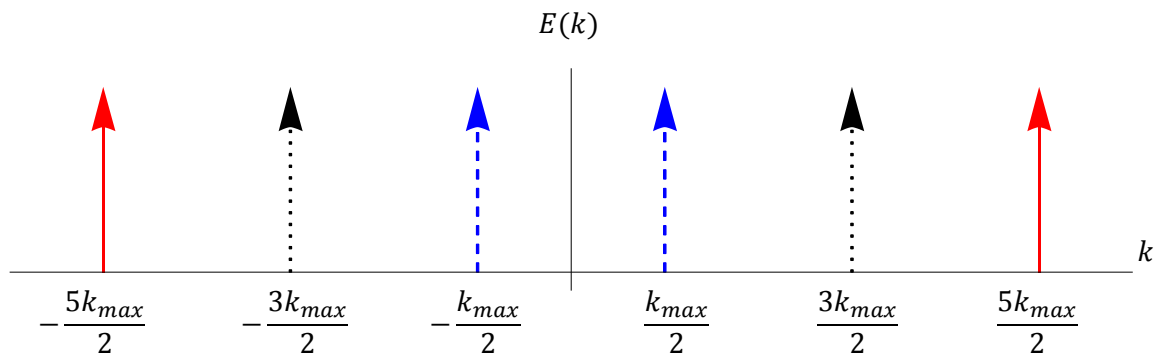


Fig. E.12. Espectro que seria obtido em caso de amostragem contínua.

A conclusão da superposição é que os valores deverão ser somados:

$$E^{\Delta x}(k) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} E(k - \frac{j}{\Delta x}) \quad (2)$$

Como dito antes, a função acima tem período  $1/\Delta x$ . No truncamento, apesar de bastante estreita, a função na fig. E.9 distorce o sinal. Se além da amostragem tivermos o truncamento, então:

$$\begin{aligned} E^{\Delta x}(k) &= \sum_{j=-\infty}^{\infty} E(k - \frac{j}{\Delta x}) \rightarrow E_L^{\Delta x}(k) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} E_L(k - \frac{j}{\Delta x}) \rightarrow \\ E_L^{\Delta x}(k) &= \sum_{j=-\infty}^{\infty} \delta(k - \frac{j}{\Delta x}) * E_L(k) \rightarrow \\ &= \sum_{j=-\infty}^{\infty} \delta(k - \frac{j}{\Delta x}) * W_L(k) * E(k) \rightarrow \\ &= \sum_{j=-\infty}^{\infty} [\delta(k - \frac{j}{\Delta x}) * 2L \operatorname{sinc}(2\pi kL)] * E(k) \rightarrow \\ &= \sum_{j=-\infty}^{\infty} 2L \operatorname{sinc}[(2\pi(k - \frac{j}{\Delta x})L)] * E(k) \rightarrow \end{aligned}$$

$$E_L^{\Delta x}(k) = W_L^{\Delta x}(k) * E(k) \rightarrow$$

onde  $W_L^{\Delta x}(k) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} 2L \operatorname{sinc} [(2\pi (k - \frac{j}{\Delta x}) L)]$  (3) é a chamada *função instrumental*.

Vejamos novamente o exemplo com  $I(x) = \cos(2\pi k_0 x)$ . O espectro computado ( $E_L^{\Delta x}(k)$ ) será:

$$E_L^{\Delta x}(k) = W_L^{\Delta x}(k) * E(k) \rightarrow$$

$$= W_L^{\Delta x}(k) * \frac{1}{2} [\delta(k - k_0) + \delta(k + k_0)] \rightarrow$$

$$= \frac{1}{2} W_L^{\Delta x}(k - k_0) + \frac{1}{2} W_L^{\Delta x}(k + k_0) \rightarrow$$

$$= \sum_{j=-\infty}^{\infty} 2L \operatorname{sinc} [(2\pi (k - k_0 - \frac{j}{\Delta x}) L)] + \sum_{l=-\infty}^{\infty} 2L \operatorname{sinc} [(2\pi (k + k_0 - \frac{l}{\Delta x}) L)]$$

Cujo gráfico (em vez de funções  $\delta$ ) é (E.13):

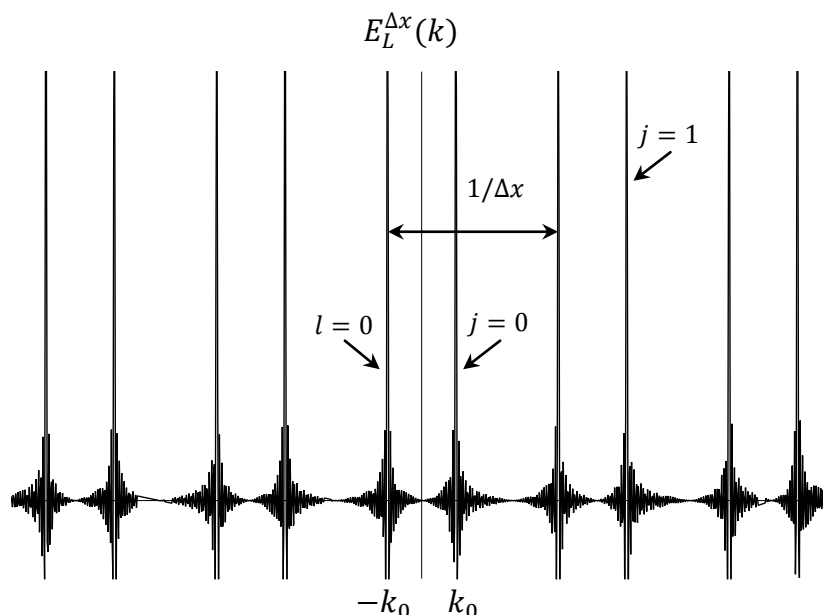


Fig. E.13. Espectro que seria obtido em caso de amostragem discreta e truncamento. Observe a periodicidade  $1/\Delta x$ , a simetria  $[E_L^{\Delta x}(-k) = E_L^{\Delta x}(k)]$

Por fim, suponhamos uma banda espectral como na figura abaixo (E.14), limitada a  $f_{max}$ :

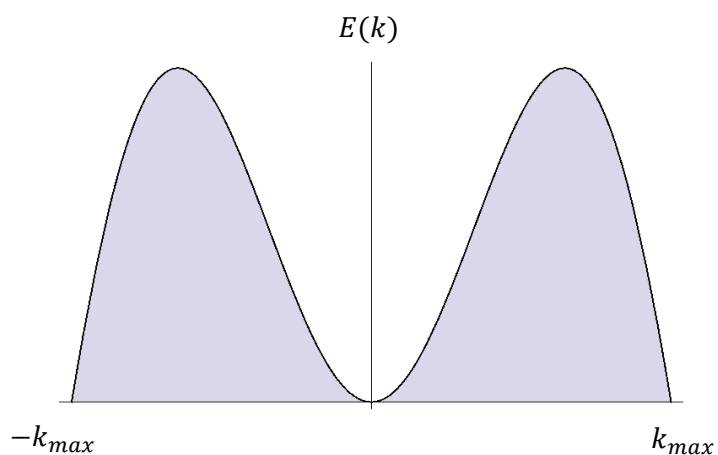


Fig. E.14. Espectro hipotético com número de onda máximo  $k_{max}$ .

A amostragem com taxa  $\Delta x$  implica uma periodicidade  $1/\Delta x$ . O sinal acima sob a ação da função instrumental  $W_L^{\Delta x}(k) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} 2L \operatorname{sinc} \left[ (2\pi \left( k - \frac{j}{\Delta x} \right) L) \right]$  resulta o seguinte gráfico (E.15):

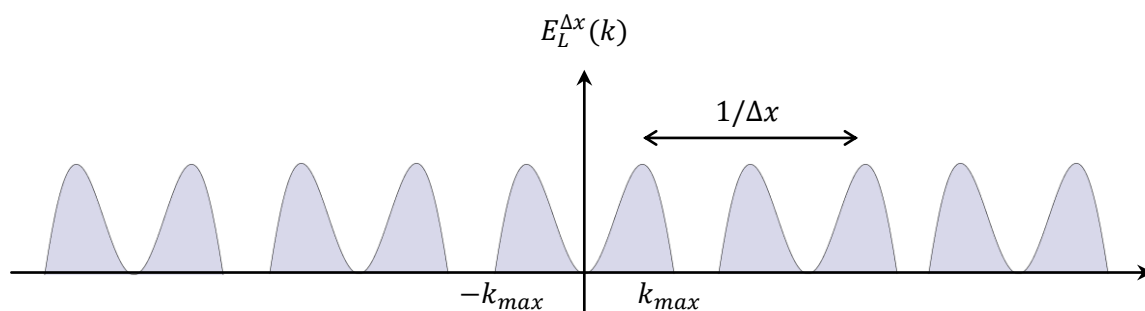


Fig. E.15. Espectro obtido após truncamento e amostragem.

Do espectro acima é fácil perceber que o número de onda limite, para que as bandas não se superponham obscurecendo o resultado, ocorre quando  $\frac{1}{\Delta x} = 2k_{max}$ , ou seja:

$$\Delta x_{lim} = \frac{1}{2k_{max}} \quad (4)$$

[L13,L35]

1 O campo elétrico em  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t + \delta)}$ , evidentemente, corresponde à parte real (embora a parte imaginária possa igualmente ser utilizada).  $\vec{k}$  é o chamado vetor de onda (dá a direção de propagação e evidentemente  $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ ),  $\omega$  é a frequência angular e  $\delta$  um fator de fase. Ondas planas, pois  $\vec{k} \cdot \vec{r} = cte$  é o lugar geométrico de pontos pertencentes a um plano cujo vetor normal é  $\vec{k}$ . [Mais à frente utilizamos  $k = 1/\lambda$ , número de onda.]

2 Uma observação no tópico sobre espectroscopia Raman mostra que o campo elétrico deve satisfazer uma equação de onda com termos fontes, mas ao considerarmos o vácuo as equações de onda permanecem e a restrição sobre a solução é que as ondas componentes presentes na superposição se propaguem à velocidade  $c$ , ou seja  $\frac{\omega}{k} = c$ .

3 Num meio transparente, como sabemos, a velocidade de propagação da luz é menor do que  $c$ , conforme o índice de refração  $n$  do meio:  $v = c/n$ . Mais ainda, a velocidade depende também do comprimento de onda, o que significa que as várias componentes de uma luz *policromática* se propagam a diferentes velocidades resultando o fenômeno da *dispersão* [diferentes  $v$ 's  $\rightarrow$  diferentes  $n$ 's  $\rightarrow$  diferentes  $\theta$ 's (desvios), por exemplo]. Vejamos o que dizem as equações de Maxwell:  $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) + \vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \rightarrow \nabla^2 \vec{E} - \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) + \frac{\partial(\vec{\nabla} \times \vec{B})}{\partial t} = 0 \rightarrow \nabla^2 \vec{E} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) \rightarrow \nabla^2 \vec{E} = \frac{1}{[1/\sqrt{\kappa \epsilon_0 \mu_0}]^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$  (já que  $\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ ,  $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$ ,  $\vec{H} = \vec{B}/\mu_0$  e  $\vec{D} = \kappa \epsilon_0 \vec{E}$ ,  $\kappa$  é a constante dielétrica do meio), ou seja, a onda se propaga com velocidade  $v = 1/\sqrt{\kappa \epsilon_0 \mu_0}$ , logo  $n = \sqrt{\kappa}$  ( $c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$ ). Para comprimentos de onda maiores ( $\lambda > \sim 1m$ ) a dispersão é menor e a relação  $n = \sqrt{\kappa}$  é uma boa aproximação. Na água com  $\lambda > \sim 1m$  temos  $n \approx 9$  (lembrando que a constante dielétrica da água é  $\kappa_{H_2O} \cong 80,4$ ) ou seja  $\sqrt{80,4} \cong 9$ . Entretanto na faixa do visível o índice de refração da água é  $n = 1,33$  (para a luz amarela). [L14,L30].

4 Após Thomas Young (1773-1829), que em 1801 provou experimentalmente que a luz é uma onda, contrariando o pensamento da maioria dos cientistas da época.

5 A diferença de fase também pode se dar por diferenças devidas ao meio. Suponha que um raio luminoso ( $\lambda$  no vácuo) percorra em determinado meio (índice de refração  $n_1$ ) a distância  $L$ , então, se a frequência dessa radiação for  $\nu$ , o número de ondas que cabem no comprimento  $L$  será  $N_1 = \frac{L}{\lambda_1} = \frac{L}{\lambda} = \frac{n_1 L}{\lambda}$ . Se a mesma frente

de onda percorrer outro meio de índice  $n_2$  também de comprimento  $L$  então o número de ondas presente nesse comprimento será  $N_2 = \frac{n_2 L}{\lambda}$ . Nesse caso os raios poderão interferir e  $N_2 - N_1$  será a diferença de fase em comprimentos de onda, a qual multiplicada por  $2\pi$  rad resultará a diferença de fase em radianos:  $\Delta\phi = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_2 - n_1)$ . Podemos sempre tratar todas as onda como se seus comprimentos fossem os do vácuo, todavia deve ser feita a correção: em vez de  $L$  com  $\lambda_1$  temos  $nL$  com  $\lambda$ . [ $nL$  é o chamado *caminho ótico*].

6 Lembrando sempre que a parte real corresponde ao campo elétrico real. Apesar do caráter vetorial do campo elétrico, utilizamos um escalar para o campo. Tal prática se justifica pela correção dos resultados obtidos e concordância com o experimento. [no estudo da polarização por reflexão, ângulo de Brewster, atividade ótica, evidentemente (onde a direção de vibração do campo exerce um papel fundamental) deve-se utilizar o tratamento vetorial].

7 Num meio de constante dielétrica  $\kappa$ :  $\vec{S} = \kappa \epsilon_0 E^2 v \hat{k}$ , a intensidade será  $I = \langle |\vec{S}| \rangle = \frac{1}{2} \kappa \epsilon_0 E^2 v$  ( $v$  é a velocidade da luz no meio). O fator  $\frac{1}{2}$  se deve ao valor médio temporal de  $\cos^2 \omega t$  ( $E = E_m \cos \omega t$ ):  $\frac{1}{2} = \frac{1}{T} \int_{t'}^{t'+T} \cos^2(\omega t) dt$ , com  $T = 2\pi/\omega$ . Senão vejamos: a energia  $U = \frac{1}{2} \int V dq = \frac{1}{2} \int V \rho dv = \frac{1}{2} \int V \vec{\nabla} \cdot \vec{D} dv$  (pois  $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho$ )  $\rightarrow U = \frac{1}{2} \int [\vec{\nabla} \cdot (V \vec{D}) - \vec{D} \cdot (\vec{\nabla} V)] dv = \frac{1}{2} \int V \vec{D} \cdot \hat{n} da + \frac{1}{2} \int [\vec{D} \cdot \vec{E}] dv$  (onde utilizamos o teorema do divergente). Entretanto a integral de superfície é nula pois o integrando cai com  $1/r^3$  enquanto que a área superficial cresce com  $r^2$ , considerando um meio linear ( $\vec{D} = \kappa \epsilon_0 \vec{E}$ )  $U = \int \frac{1}{2} \kappa \epsilon_0 E^2 dv$ , ou seja, a energia elétrica por unidade de volume é  $u_E = \frac{1}{2} \kappa \epsilon_0 E^2$ . Para encontrar o fluxo de energia por unidade de área (vetor de poynting) devido ao campo elétrico, basta multiplicar pela velocidade ( $v$ ):  $\frac{1}{2} \kappa \epsilon_0 E^2 v$ . A outra parte do fluxo de energia (exatamente a metade) corresponde ao campo magnético. A densidade de energia magnética tem, portanto, o mesmo valor que a elétrica:  $u_m = \frac{B^2}{2\mu_0} = \frac{1}{2} \kappa \epsilon_0 E^2 = u_E$ . Para verificar basta introduzir  $\vec{B} = \frac{1}{v} \hat{k} \times \vec{E}$  na expressão de  $\vec{S}$  para mostrar que  $S = \kappa \epsilon_0 E^2 v$ . [L14,L30].

8 A frequência de oscilação do campo elétrico na região do visível é extraordinariamente alta:  $\sim 10^{12}$  Hz.

9 É como se duas fontes  $E(k)$  e  $E(k + dk)$  com diferença de caminho ótico  $x$  interferissem. A dimensão da grandeza  $E(k)$  é de intensidade por número de onda, já que  $E(k)dk$  deve ter unidade de intensidade.  $E(k)$  é definido de tal forma que  $E(k)dk$  nos dá a intensidade entre  $k$  e  $k + dk$ .

10 Há várias maneiras de definir a *transformada de Fourier*, aqui adotamos a seguinte:  $h(t) = \mathcal{F}\{H(f)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} H(f)e^{2\pi ift} df$ ,  $H(f) = \mathcal{F}^{-1}\{h(t)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t)e^{-2\pi ift} dt$ . Nessa não há termos constantes multiplicando as integrais, e os sinais das exponenciais seguem o sinal de  $\mathcal{F}$ .

11 C. J. Davisson e L. H. Germer, em 1927, nos laboratórios Bell, confirmaram a propriedade ondulatória dos elétrons, verificando sua difração numa rede cristalina. Também em 1927, G. P. Thomson confirmou de forma independente o caráter ondulatório dos elétrons. A figura de difração obtida por aqueles consistiu de pontos numa tela (utilizaram um *monocristal*) ao passo que esse obteve anéis circulares (por ter utilizado um pó, que consiste de inúmeros pequenos cristais orientados em todas as direções). [veja Herch. Moysés] para uma discussão básica dessas figuras de difração. Mais ainda, confirmaram a relação de de Broglie, de que associada a uma partícula de massa  $m$  e momento  $p$  está uma onda cujo comprimento é  $\lambda = \frac{h}{p}$  ( $h$  é a constante de Planck). [Para baixas velocidades ( $v \ll c$ ),  $p = m_0v$ ; mas no caso de elétrons com alta energia deve-se empregar a expressão relativística (para obter o momento e consequentemente  $\lambda$ ):  $E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4$  ( $m_0 \cong 9,11 \times 10^{-31}$  kg é a massa de repouso).]

12 Para tanto, basta que os fótons tenham o mesmo comprimento de onda dos elétrons (e o experimento seja feito sob condições semelhantes). Para os fótons, o comprimento de onda é obtido a partir da energia através de:  $E = hc/\lambda$ . [das relações de Einstein-de Broglie:  $E = h\nu$ , e  $c = \lambda\nu \rightarrow E = hc/\lambda$  e se  $p = h/\lambda$  então  $E = pc$ , relação obtida também em mecânica relativística.]

13  $\delta(x)$  é a função *delta de Dirac*, definida através de  $\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x - x_0)dx = f(x_0)$ .

Com base na observação anterior, podemos calcular aproximadamente o campo elétrico, taxa de incidência de fótons, etc. numa amostra: Suponhamos um feixe monocromático (em 514.5 nm) de potência 500 mW

distribuída numa região de 0,5 cm de diâmetro.  $I = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 c = \frac{P}{\pi d^2/4} \rightarrow E = \sqrt{\frac{2P}{\epsilon_0 c \pi d^2/4}}$ , substituindo os devidos valores resulta:  $E \cong 1,3$  kV/m. O fóton tem energia  $E_f = hc/\lambda \rightarrow E_f = 3,8 \times 10^{-19}$  J (2,4 eV), e já que  $P = N_f E_f$  ( $N_f$  é a taxa de fótons por segundo) então  $N_f = P/E_f \rightarrow N_f \cong 1,3 \times 10^{18}$  fótons/s.

14 Utilizamos aqui a definição comum do desvio padrão da estatística:  $\Delta x = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ , onde a média de uma grandeza ( $\alpha$ ) é  $\langle \alpha \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\alpha\psi(x)dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx}$  (conforme a probabilidade na mecânica quântica). Omitimos a prova da desigualdade fundamental.

15 Em  $E_L^{\Delta x}$  o índice superior ( $\Delta x$ ) representa o caráter discreto, o índice inferior  $L$  os limites para a medida, um *truncamento*.

## REFERÊNCIAS

### *Artigos*

[A1] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto. Normal mode determination in Crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*. vol. 10, p. 253-290, (1981).

[A2] H. Susi, D. M. Byler, *J. Mol. Struct.* 63, 1 (1980).

[A3] E. Deplazeo, W. van Bronswijk, F. Zhu, L. D. Barron, S. Ma, L. A. Nafie, K. J. Jalkenen, *Theor. Chem. Account* 119: 155 (2008).

[A4] Tapati Mallik; Tanusree Kar; Gabriele Bocelli; Amos Musatti. *Crystal Research Technology*. 41, No.3, 289-284 (2006).

[A5] Patrick G. Olafsson, Ashley M. Bryan; Evaluation of Thermal Decomposition Temperatures of Amino Acids by Differential Enthalpic Analysis; *Mikrochimica Acta*, p. 871-878, (1970).

[A6] P. F. Façanha Filho, P. T. C. Freire, K. C. V. Lima, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, P. S. Pizani, *Brazilian Journal of Physics* 38, p131-137, (2008).

[A7] R. J. C. Lima, P. T. C. Freire, J. M. Sasaki, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho; *Journal of Raman Spectroscopy* 33, p625-630, (2002).

[A8] J. A. Lima Jr, P. T. C. Freire, R. J. C. Lima, A. J. D. Moreno, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo; *Journal of Raman Spectroscopy* 36, p1076-1081, (2005).

[A9] F. M. Almeida, P. T. C. Freire, R. J. C. Lima, C. M. R. Remédios, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, *Journal of Raman Spectroscopy* 37, p1296-1301, (2006).

[A10] Sabino, A. S., G. P. De Sousa, C. Luz Lima, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, *Solid State Communications*, 149, p1553-1556, (2009).

- [A11] J. L. B. Faria, F. M. Almeida, O. Pilla, F. Rossi, J. M. Sasaki, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, P. T. C. Freire, *Journal of Raman Spectroscopy* **35**, p242-248 (2004).
- [A12] P.F. Façanha Filho, X. Jiao, P.T.C. Freire, J.A. Lima Jr., A.O. dos Santos, P.F. Henry, F. Yokaichiya, E. Kremner, H.N. Bordallo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, p6576-6583 (2011).
- [A13] M. S. Lehmann, T. F. Koetzle, W. C. Hamilton, *J. Cryst. Mol. Structure.* **2**, 225-233 (1972)
- [A14] K. Torii, Y. Iitaka, *Acta Cryst.* **B26**, 1317 (1970).
- [A15] J. H. da Silva et al., *J. Phys.: Condensed Matter* **21**, 415404 (2009)
- [A16] M. Barthes, H.N. Bordallo, F. Dénover, J.-E. Lorenzo, J. Zaccaro, A. Robert, F. Zontone, *Eur. Phys. J. B* **37**, 375 – 382 (2004).
- [A17] B.A. Kolesov, E.V. Boldyreva, *J. Raman Spectrosc.* **42**, 696 – 705 (2011).
- [A18] P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, R.J.C. Lima, A.M.R. Teixeira, *Vib. Spectrosc.* **45**, **99** (2007).
- [A19] J. T. López Navarrete, V. Hernández, F. J. Ramirez; *Vibrational Spectra of [<sup>15</sup>N] Glutamic Acid and [<sup>2</sup>H<sub>4</sub>] Glutamic Acid; Journal of Raman Spectroscopy*, vol. **25**, 861-867 (1994)
- [A20] Spoorthi Dharmayat, Robert B. Hammond et al; *An examination of the Kinetics of the Solution-mediated Polymorphic Phase Transformation between  $\alpha$ - and  $\beta$ - forms of L-Glutamic Acid as determined using online Powder X-ray Diffraction;*
- [A21] S. Hirokawa, *Acta Cryst.* **8**, 637 (1955).

- [A22] M.S. Lehman, A.C. Nunes, *Acta Cryst. B* **36**, 1621 (1980).
- [A23] P.F. Façanha Filho, P.T.C. Freire, K.C.V. Lima, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, P.S. Pizani, *Braz. J. Phys.* **38**, 131 (2008).
- [A24] J.A. Lima Jr., P.T.C. Freire, R.J.C. Lima, A.J.D. Moreno, J.M. Filho, F.E.A. Melo, *J. Raman Spectrosc.* **36**, 1076 (2005).
- [A25] E.V. Boldyreva, V.A. Drebuschak, T.N. Drebuschak, I.E. Paukov, Y.A. Kovalevskaya, E.S. Shutova, *J. Thermal Anal. Calor.* **73**, 409 – 418 (2003).
- [A26] P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, R.J.C. Lima, A.M.R. Teixeira, *Vib. Spectrosc.* **45**, **99** (2007).
- [A27] M.S. Lehmann, A.C. Nunes, *Acta Cryst. B* **36**, 1621 (1980).
- [A28] X. Cao, G. Fisher, *J. Phys. Chem. A* **106**, 41 (2002).
- [A29] K.A. Kerr, J.P. Ashmore, *Acta Crystallogr. B* **29**, 2124 (1973).
- [A30] K.A. Kerr, J.P. Ashmore, F. Koetzle *Acta Crystallogr. B* **31**, 2022 (1975).
- [A31] J.A. Lima Jr., P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J.M. Filho, G.P. de Sousa, R.J.C. Lima, P.F. Façanha Filho, H.N. Bordallo, *J. Raman Spectrosc.* **41**, 808 (2010).
- [A32] P.F. Façanha Filho, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, V. Lemos, J. Mendes Filho, P.S. Pizani, D.Z. Rossatto, *J. Raman Spectrosc.* **40**, 46 (2008).
- [A33] B.A. Kolesov, V.S. Nubjivm E.V. Boldyreva, T.N. Drebuschak, *J. Phys. Chem. B* **112**, 12827 (2008).
- [A34-krist] E.V. Boldyreva, H. Ashbahs, H.-P. Weber, *Z. Krystallogr.* **218**, 231 (2003).

*Teses*

[T1] Antônio Jeferson de Deus Moreno. Estudo de Transições de Fase por Espectroscopia Raman em Monocristais de L-Asparagina Monohidratada. (1996). 139f. Doutorado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[T2] Bartolomeu Cruz Viana Neto. Propriedades estruturais e vibracionais de nanotubos e nanofitas de titanato. (2009). 68f. Doutorado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[T3] B. L. Silva, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: (1997).

[T4] Cleânio da Luz Lima. Estudo espectroscópico de materiais: a múltipla aplicabilidade da espectroscopia Raman na caracterização de aminoácidos, molibdato e tungstato de sódio, e óxidos nanomoldados. (2011). 144f. Doutorado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[T5] Fabrício Moraes de Almeida. Propriedades Vibracionais de Cristais de L-Isoleucina e Transição de Fase em Cristais de L-Histidina. (2005). 102f. Doutorado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[T6] Francisco Ferreira de Sousa. Estudo de espalhamento Raman nos ácidos palmítico e esteárico: forma C. (2010). 152f. Doutorado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[T7] Isabel Cristina Vieira Bento Bastos. Crescimento de Cristais de L-Asparagina Monohidratada Dopada com Metais de Transição e Propriedades Vibracionais a Altas temperaturas. (2006). 111f. Doutorado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[T8] João Hermínio da Silva, Propriedades vibracionais de cristais de L-valina a altas temperaturas e a altas pressões. (2007). 82f. Doutorado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[T9] Joelma Monteiro de Souza. Espalhamento Raman em Cristal de Taurina parcialmente deuterado e de policristais de L-Alanina parcial e totalmente deuterados em função da temperatura. (2005). 107f. Doutorado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[T10] Jorge Luiz Brito de Faria, Propriedades Vibracionais de Cristais de L-arginina-HCl-H<sub>2</sub>O por Espectroscopias Raman e Brillouin e Cálculos de Primeiros Princípios. (2004). 123f. Doutorado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[T11] José Alves de Lima Júnior. Espectroscopia Raman dos Aminoácidos L-metionina e DL-alanina e de Nanotubos de Carbono. (2008). 215f. Doutorado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[T12] Kellem Cristina Vilhena de Lima. Qualidade de gasolinas através de espectroscopia vibracional FT-Raman combinada com correção 2D generalizada. (2005). 304f. Doutorado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[T13] Lino Misoguti. Estudo das propriedades ópticas lineares e não-lineares de cristais de L-alanina, L-treonina e L-lisina. (1999). 150f. Doutorado em Física – Universidade de São Paulo, São Paulo.

[T14] Pedro de Freitas Façanha Filho. Estudo de espalhamento Raman em cristais de L-leucina submetidos a altas temperaturas e a altas pressões. (2007). 113f. Doutorado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[T15] Gardênia de Sousa Pinheiro. Propriedades Vibracionais do dipeptídeo  $\alpha$ -L-aspartil-L-Alanina em condições extremas de temperatura. (2013). 140f. Doutorado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[T16] Bruno Tavares de Oliveira Abagaro. Propriedades Vibracionais de Cristais de DL-Leucina e L-Prolina Monohidratada Submetidos a Altas Pressões. (2012). 115f. Doutorado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[T17] Sabino, Adelmo Santiago; Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, Espectroscopia Raman em cristais de L-valina deuterada e L-isoleucina sob pressão. (2010). 103f. Doutorado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

### *Dissertações*

[D1] Abraão Cefas Torres Dias. Transições de fase induzidas por altas Pressões no Molibdato de Ítrio. (2011). 55 f. Mestrado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[D2] Ricardo Rodrigues de França Bento, Propriedades vibracionais de cristais de seselina por espectroscopia Raman e F. T. Raman.. (200??). ???f. Mestrado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[D3] Bruno Tavares de Oliveira Abagaro. Espalhamento Raman em policristais de L-prolina sob altas pressões hidrostáticas. (2009). 62f. Mestrado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[D4] César Rodrigues Fernandes. Espalhamento Raman dependente da temperatura em cristais de ácido DL-aspártico. (2010). 101f. Mestrado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[D5] Gardênia de Sousa Pinheiro. Espectroscopia Vibracional em Cristais de L-histidina. (2009). 123f. Mestrado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[D6] Janilson dos Santos Coelho. Estudo das transições de fase do  $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$  submetido a variações de pressão hidrostática e temperatura. (2009). 104f. Mestrado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[D7] José Gláucio da Silva. Estudo dos modos normais de vibração de cristais de dl-leucina por meio de espectroscopia Raman. (2011). 61f. Mestrado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[D8] José Robson Maia. Estudo de Cafeína Anidra sob condições extremas através de espectroscopia Raman. (2010). 83f. Mestrado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[D9] José Valdenir da Silveira. Propriedades vibracionais de nanotubos e nanobastões de óxido de Molibdênio. (2010). 85f. Mestrado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[D10] Marcelo Nunes Coelho. Espectroscopia Raman de policristais de Clorohidrato de L-cisteína sob altas pressões. (2010). 65f. Mestrado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[D11] Ricardo Oliveira Gonçalves. Espalhamento Raman em cristais de L-alanina deuterados sob pressão. (2008). 76f. Mestrado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[D12] Rocicler Oliveira Holanda. Propriedades vibracionais de L-glutamina sob altas pressões e sob altas temperaturas. (2010). 112f. Mestrado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[D13] C. A. Alves, Espectroscopia vibracional em ácido L-Glutâmico sob altas temperaturas. (2010). ???f. Mestrado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[D14] José Alves de Lima Júnior; Propriedades vibracionais de cristais de L-valina, (2004). 79f. Mestrado em Física – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

### ***Livros***

[L1] Derek A. Long. *The Raman Effect: A unified treatment of the theory of Raman Scattering by molecules*. John Wiley & Sons Ltd, (2002). 597f.

[L2] Sushchinskiĭ, Mikhail Mikhaĭlovich. Raman spectra of molecules and crystals, (1972). 446f.

[L3] Daniel C. Harris, Michael D. Bertolucci. *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. New York: Dover Publications, (1978). 576f.

[L4] E. Bright Wilson, Jr., J. C. Decius, Paul C. Cross. *Molecular Vibrations: The theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. New York: Dover Publications, Inc, (1980). 388f.

[L5] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. *Solid State Physics*. Harcourrt, (1976). 826f.

[L6] Charles Kittel. *Introdução à Física do estado sólido*. 8ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, (2006). 578f.

[L7] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals: their representation by tensors and matrices*. New York: Oxford University Press, (1985). 329f.

[L8] George Turrel. *Infrared and Raman Spectra of Crystals*. London: Academic Press Inc Ltd, (1972).

[L9] Mildred S. Dresselhaus, Gene Dresselhaus, Ado Jorio. Group Theory: Applications to the physics of condensed matter. Springer-Verlag, (2008). 582f.

[L10] Adalberto Fazzio, Kazunori Watari. Introdução à teoria de grupos: com aplicação em moléculas e sólidos. Santa Maria: Ed. UFSM, (1998). 240f.

[L11] Moshe Gitterman, Vivian (Haim) Halpern. Phase Transitions: A brief account with modern Applications. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., (2004). 134f.

[L12] Ewen Smith, Geoffrey Dent. Modern Raman Spectroscopy: A practical approach. John Wiley & Sons Ltd, (2005). 179f.

[L13] Jyrki Kauppinen, Jari Partanen, Fourier Transforms in Spectroscopy. 1<sup>st</sup> Ed. Berlin: Wiley-VCH, (2001). 271f.

[L14] John David Jackson. Classical Electrodynamics. 3rd Ed. John Wiley & Sons, Inc, (1998). 808f.

[L15] George B. Arfken, Hans J. Weber. Mathematical Methods for Physicists. 6<sup>th</sup> Ed. Elsevier Academic Press, (2005). 1182f.

[L16] Philip McCord Morse, Herman Feshbach, Methods of Theoretical Physics, Vol I, Vol II. (1953). 997f.

[L17] John M. Chalmers, Peter R. Griffiths, Handbook of Vibrational Spectroscopy, John Wiley & Sons, (2002), 4595f.

[L18] Mark Csele. Fundamentals of Light Sources and lasers. New Jersey:, Inc, (2004). 344f.

[L19] Jun John Sakurai. Modern Quantum Mechanics. Addison Wesley, (1985). 474f.

[L20] R. K. Pathria. Statistical Mechanics. 2<sup>nd</sup> Ed. (1996). 529f.

- [L21] Física Quântica: Átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. Robert Eisberg, Robert Resnick. Rio de Janeiro: Campus, (1979). 928f.
- [L22] Barbara H. Stuart. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications. John Wiley & Sons, Inc, (2004). 242f.
- [L23] Dana W. Mayo, Foil A. Miller, Robert W. Hannah. Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra. John Wiley & Sons, Inc, (2003). 567f.
- [L24] Pierre Papon, Jacques Leblond, Paul H. E. Meijer. The physics of phase transitions: concepts and applications. 2<sup>nd</sup> Ed. Springer-Verlag, (2006). 409f.
- [L25] Mark Fox. Optical Properties of solids. Oxford University Press, (2001). 305f.
- [L26] Paula Yurkanis Bruice. Química orgânica. 4<sup>a</sup> Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, (2006). vol. 1, 658f.
- [L27] F. James Holler, Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch. Princípios de análise instrumental. 6<sup>a</sup> Ed. São Paulo: Bookman, (2007).1055f.
- [L28] Herbert Goldstein, Charles Poole, John Safko. Classical Mechanics. 3<sup>rd</sup> Ed. Addison Wesley, (2000). 638f.
- [L29] K. R. Symon. Mecânica. Editora Campus, (1996). 685f.
- [L30] Herch Moysés Nussenzveig. Física Básica, vols I, II, III. Editora Edgard Blucher. (2002).
- [L31] Morton Hamermesh. Group Theory and Its Application to Physical Problems. Dover Publications. (1989). 509f.

[L32] Landau, Lev Davidovich, Lifshitz, Evgenii Mikhailovich. Course of Theoretical Physics, vol III, Quantum Mechanics, non-Relativistic Theory, Third Edition. Pergamon Press, (1977). 691f.

[L33] David Lee Nelson, Michael M. Cox. Lehninger Principles of Biochemistry. Fourth edition, W. H. Freeman. (2005). 1120f.

[L34] F. Crick. F. Crick, Vida. O mistério da sua origem e natureza.

[L35] F. James Holler, Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch. Princípios de análise instrumental. 6ª Ed. São Paulo: Bookman, (2007).1055f.

[L36] Feynman, Richard P., Leighton, Robert B., Sands, Matthew. Lições de Física de Feynman, vols. I, II, III e IV. Bookman, (2008).

[L37] Jose Luiz Boldrini, Sueli I. Rodrigues Costa, Vera Lucia Figueiredo, Henry G. Wetzler. Algebra Linear, 1986.

### ***Manuais***

[M1] DOE Fundamentals Handbook Nuclear Physics and Reactor Theory vol 1. (1993). 142f.

### ***Outros***

[O1] 21 Freire, P. T. C. Pressure-induced phase transitions in crystalline amino acids. Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Lectures Notes of 41st. Course of High-pressure Crystallography*. Erice, Itália, (2009). p.165.

*Sítios de internet*

<http://www.journals.elsevier.com/vibrational-spectroscopy/>

[http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1097-4555](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1097-4555)

<http://journals.iucr.org/>

<http://rd.springer.com>

<http://www.sciencedirect.com>

*Softwares*

*Opus*

*Origin*

*Fitik*

*Microsoft excel*

*Mathematica*

*Mercury/atoms*