



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DANIEL LINHARES MILITÃO VASCONCELOS

**ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL EM CRISTAIS DE D-VALINA SOB
CONDIÇÕES AMBIENTES**

**FORTALEZA
2014**

DANIEL LINHARES MILITÃO VASCONCELOS

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL EM CRISTAIS DE D-VALINA SOB
CONDIÇÕES AMBIENTES

Monografia de Bacharelado apresentada à Coordenação da Graduação do Curso de Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Física.

Orientador: Paulo De Tarso
Cavalcante Freire

FORTALEZA

2014

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

-
- V45e Vasconcelos, Daniel Linhares Militão
Espectroscopia vibracional em cristais de D-valina sob condições ambientes / Daniel Linhares Militão Vasconcelos. – Fortaleza, 2014.
38 f. : il. algumas color. enc.; 30 cm.
- Monografia (Graduação em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Curso de Bacharelado em Física, Fortaleza, 2014.
Orientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.
Área de concentração: Física da Matéria Condensada.
1. Raman, Espectroscopia de. 2. Aminoácidos. 3. Espectros vibracionais. I. Freire, Paulo de Tarso Cavalcante. II. Título.

DANIEL LINHARES MILITÃO VASCONCELOS

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL EM CRISTAIS DE D-VALINA SOB
CONDIÇÕES AMBIENTES

Monografia de Bacharelado apresentada
à Coordenação da Graduação do Curso
de Física, da Universidade Federal do
Ceará, como requisito parcial para a
obtenção do Título de Bacharel em Física.

Aprovada em 03/12/2014

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. José de Arimatea Freitas e Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, **Vicente Vasconcelos** e **Júlia Militão**, por me educarem e sempre me apoiarem durante toda a minha graduação. Aos meus irmãos **Diego** e **Débora Vasconcelos** que da maneira deles puderam me ajudar na minha graduação e pelos momentos de distração que proporcionaram.

Aos meus amigos **Matheus Gomes**, **Matheus Siqueira**, **Emanuel Victor**, **Evangleison Marques** e **Luiz Gonzaga** pelo apoio e incentivo. Agradeço aos amigos de faculdade, os que já são graduados, **Ravenna Rodrigues**, **João Paulo Nogueira**, **Diego Felix**, **Gabriel Oliveira** e **Augusto Plácido**, aos que estão graduando e aos que vão graduar. Principalmente a **João Paulo Nobre Soares**, **Arilo Pinheiro**, **Matheus Pinheiro**, **Lucas Miranda**, **Ícaro Rodrigues**, **Victor Nocrato**, **Wagner de Senna**, **Matheus Falcão**, **Pedro Henrique**, **Jonathan Amâncio** e **Laura Barth**, que passaram as mesmas dificuldades encontradas durante o curso e juntas conseguimos superá-las.

Agradeço aos professores do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, por sempre incentivarem e proporcionarem o aprendizado.

Agradeço ao meu orientador, **Paulo de Tarso Cavalcante Freire**, pela paciência e competência em me orientar nos trabalhos e por dividir um pouco do seu conhecimento. Obrigado ao professor **Alexandre Rocha Paschoal** pela ajuda nas medidas Raman e disponibilidade para solucionar dúvidas referente ao trabalho.

Por fim agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho tem como principal objetivo a investigação dos modos normais de vibração do cristal de aminoácido D-valina. Para tal, inicialmente o reagente que se encontrava em forma de pó foi cristalizado pelo método da evaporação lenta do solvente, o que permitiu se obter cristais em forma de placas. Numa segunda etapa realizou-se a investigação do cristal sob a ótica da espectroscopia Raman usando um espectrômetro da WITec com detecção do tipo *charge-coupled device* (CCD) refrigerado a nitrogênio líquido. Realizou-se a medida de espectroscopia Raman em condições ambiente de pressão e temperatura. A região espectral avaliada estendeu-se de 85 cm^{-1} até 3100 cm^{-1} , sendo encontrados 61 modos de vibração. A maioria dos modos observados também encontra-se presente no espectro da L-valina, embora uns poucos não tenham sido observados na forma L, como foi o caso do modo verificado em 716 cm^{-1} . Uma classificação tentativa de todos os modos observados foi feita, com a classificação tendo como referência trabalhos realizados tanto na L-valina quanto em outros aminoácidos alifáticos.

Palavras-Chave: Espectroscopia Raman, Aminoácidos, Espectros Vibracionais.

Abstract

This work has with principal objective to investigate the normal modes of vibration of the amino acid crystal D- valine . For this purpose, initially the reagent which was in powder form was crystallized by the method of slow evaporation of the solvent , which allowed to obtain crystals in the form of plates. In the second stage there was the investigation of the crystal from the perspective of Raman spectroscopy using a spectrometer of WITec with type detection *charge-coupled device* (CCD) cooled liquid nitrogen. We conducted the measurement of Raman spectroscopy at ambient conditions of temperature and pressure. The measured spectral region extended from 85 cm^{-1} to 3100 cm^{-1} , and there are 61 modes of vibration. Most of the observed vibrational modes is also present in the spectrum of L-valine, although a few have not been observed in the L form, as was the case of the vibrational mode found at 716 cm^{-1} . A classification attempt to all the observed vibrational modes was made, with the classification by reference to work done both in L-valine as for other aliphatic amino acids.

Keywords: Raman spectroscopy, Amino Acids, Vibrational spectra.

Lista de figuras

<i>Figura 1: Estrutura básica de um aminoácido, onde o carbono central está ligado a um hidrogênio (H), um grupo carboxila (COOH), um grupo amina (NH₂) e a um radical R [3].</i>	13
<i>Figura 2: Exemplo de estereoisômeria na molécula de alanina [5].</i>	14
<i>Figura 3: Enantiômeros da valina; A esquerda L- Valina e a direita D- Valina [8].</i>	16
<i>Figura 4: (a) Espalhamento Raman Stokes; (b) Espalhamento Rayleigh; (c) Espalhamento Raman anti-Stokes [11].</i>	18
<i>Figura 5: (a) modo longitudinal simétrico; (b) modo longitudinal assimétrico; (c) modo angular. Os sinais + e – indicam que esta entrando ou saindo do plano da pagina [12].</i>	22
<i>Figura 6: (a) modo longitudinal simétrico; (b) modo angular; (c) modo longitudinal antissimétrico [12].</i>	22
<i>Figura 7: Modos vibracionais angulares: a) scissoring; b) rocking; c) wagging; d) twisting [13].</i>	23
<i>Figura 8: deslocamento de planos de átomos devido a uma onda longitudinal. Pontos escuros representam átomos em sua posição de equilíbrio e as setas representam os deslocamentos dos planos</i>	23
<i>Figura 9: Ramo ótico e acústico da relação de dispersão para uma rede diatômica linear. Com $K= 0$ e $K = \pi/2a$ [10].</i>	25
<i>Figura 10: a) Material usado, fabricado pela empresa Sigma-Aldrich Corporation; b) Material já cristalizado.</i>	26
<i>Figura 11: Espectrômetro WITec : a) Espectrômetro; b) Laser; c) Microscópio; d) Amostra; e) Cabo de fibra ótica ligando o espectrômetro ao microscópio; f) Cabo de fibra ótica ligando o laser ao microscópio [16].</i>	27

<i>Figura 12 : Visão geral do microscópio [16].</i>	28
<i>Figura 13: Região espectral da D-valina entre 85 cm⁻¹ e 750 cm⁻¹, em condições ambientes de temperatura e pressão.</i>	30
<i>Figura 14: Região espectral da D-valina entre 750 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹, em condições ambientes de temperatura e pressão.</i>	31
<i>Figura 15: Região espectral da D-valina entre 1100 cm⁻¹ e 1900 cm⁻¹, em condições ambientes de temperatura e pressão.</i>	33
<i>Figura 16: Região espectral da D-valina entre 2600 cm⁻¹ e 3100 cm⁻¹, em condições ambientes de temperatura e pressão.</i>	35

Lista de tabelas

<i>Tabela 1: Classificação dos aminoácidos devido aos radicais. Apolares: apresentam hidrocarbonetos apolares ou hidrocarbonetos modificados; Polares sem cargas: apresentam grupos hidroxila, amida ou tiol; Polares com cargas: podem ser carregados positivamente ou negativamente [4].</i>	14
<i>Tabela 2: lista de símbolos para cada tipo de vibração.</i>	29
<i>Tabela 3: Tabela de classificação dos modos vibracionais da D-valina, em condições ambientes de temperatura e pressão, na região espectral entre 85 cm⁻¹ e 750 cm⁻¹</i>	30
<i>Tabela 4: Continuação da Tabela 3, classificação dos modos vibracionais da D-valina, em condições ambientes de temperatura e pressão, na região espectral entre 85 cm⁻¹ e 750 cm⁻¹</i>	31
<i>Tabela 5: Tabela de classificação dos modos vibracionais da D-valina, em condições ambientes de temperatura e pressão, na região espectral entre 85 cm⁻¹ e 750 cm⁻¹.</i>	32
<i>Tabela 6 : Classificação dos modos vibracionais da D-valina, em condições ambientes de temperatura e pressão, na região espectral entre 1100 cm⁻¹ e 1900 cm⁻¹.</i>	34
<i>Tabela 7: Classificação dos modos vibracionais da D-valina, em condições ambientes de temperatura e pressão, na região espectral entre 2600 cm⁻¹ e 3100 cm⁻¹.</i>	36

Sumário

1. Introdução	12
2. Aminoácidos.....	13
2.1 <i>Definição e classificação</i>	13
2.2 <i>Enantiômeros</i>	14
2.3 <i>Valina</i>	15
3. Espalhamento Raman	17
3.1 <i>Aspectos teóricos do espalhamento Raman</i>	18
3.2 <i>Modos vibracionais</i>	20
3.3 <i>Classificação dos modos vibracionais</i>	21
3.4 <i>Vibrações em cristais</i>	23
4. Procedimento experimental.....	26
4.1 <i>Amostra</i>	26
4.2 <i>Espectroscopia Raman à temperatura ambiente</i>	27
5. Propriedades vibracionais da D-valina	29
5.1 <i>Região espectral entre 85 cm⁻¹ e 750 cm⁻¹</i>	29
5.2 <i>Região espectral entre 750 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹</i>	31
5.3 <i>Região espectral entre 1100 cm⁻¹ e 1900 cm⁻¹</i>	33
5.4 <i>Região espectral entre 2600 cm⁻¹ e 3100 cm⁻¹</i>	35
6. Conclusões e perspectivas.....	37

1. Introdução

Os aminoácidos são a matéria prima para a produção de proteínas no interior das células [1]. Sabe-se que, com exceção da glicina, todos os outros aminoácidos são moléculas que apresentam quiralidade, ou seja, apresentam duas possibilidades de terem seus grupos arranjados em torno do carbono central, essas possibilidades são chamadas de moléculas L e moléculas D [2]. Por razões ainda não entendidas, os aminoácidos que formam as proteínas necessárias para os seres vivos são do tipo L.

O estudo dos espectros vibracionais dos aminoácidos, através da espectroscopia Raman, tem como principal objetivo caracterizar os modos normais de vibração do material para se obter informações relacionadas a conformação da molécula e investigar a existência de polimorfismo quando se varia pressão ou temperatura [2].

Nesse trabalho foi realizado a espectroscopia Raman em um cristal de aminoácido D-valina, os modos vibracionais encontrados foram classificados de acordo com trabalhos realizados na L-valina e em outros aminoácidos alifáticos, devido a semelhança na composição molecular e na forma estrutural desses materiais. As medidas foram realizadas em condições de temperatura e pressão ambiente, por isso não foi possível identificar nenhum polimorfismo.

O trabalho está dividido em capítulos. O capítulo seguinte, capítulo 2, se trata de um aspecto geral dos aminoácidos, como composição e classificação, principalmente da valina e das formas que ela é encontrada, enantiômeros. No capítulo 3 foi feita uma explanação a respeito da teoria do Efeito Raman e os tipos de vibrações encontrados em moléculas e em cristais. O capítulo 4 apresenta o procedimento experimental. O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos, com tabelas e gráficos mostrando os modos vibracionais em quatro regiões separadas. Por fim, no capítulo 6 temos as conclusões e perspectivas para trabalho futuros.

2. Aminoácidos

2.1 Definição e classificação

Uma das substâncias fundamentais para o funcionamento do organismo, a proteína, é formada por aminoácidos. Os aminoácidos consistem de um grupo formado por átomos de carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, arranjados da seguinte maneira:

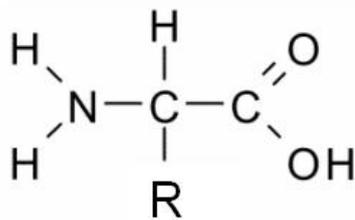


Figura 1: Estrutura básica de um aminoácido, onde o carbono central está ligado a um hidrogênio (H), um grupo carboxila (COOH), um grupo amina (NH₂) e a um radical R [3].

No estado sólido os aminoácidos assumem a forma de um íon bipolar, o hidrogênio do grupo carboxila (COOH) se ioniza formando o íon H⁺, como os aminoácidos apresentam um grupo amina (NH₂) ele mesmo se liga com o H⁺ [4].

São 20 os aminoácidos que formam proteínas, são os chamados aminoácidos protéicos, necessários para o organismo humano, mas nem todos os 20 aminoácidos são produzidos pelo nosso organismo. Por isso eles são divididos entre naturais, que são os aminoácidos que o nosso organismo consegue produzir, são 12 dos 20, e os essenciais, que devem ser ingeridos, são 8 dos 20. O que diferencia os 20 aminoácidos, na forma estrutural, é a chamada cadeia lateral, ou radical, (R). A cadeia lateral é responsável também por várias propriedades, entre elas a polarização do material, eles podem ser polares (com cargas ou sem cargas), solúveis em água, ou apolares, pouco solúveis em água. Há várias maneiras de classificar os aminoácidos devido ao seu radical. Na tabela seguinte os aminoácidos estão classificados quanto a sua polaridade.

Tabela 1: Classificação dos aminoácidos devido aos radicais. Apolares: apresentam hidrocarbonetos apolares ou hidrocarbonetos modificados; Polares sem cargas: apresentam grupos hidroxila, amida ou tiol; Polares com cargas: podem ser carregados positivamente ou negativamente [4].

Apolares	Alanina	Polares	Com carga	Arginina
	Leucina			Lisina
	Valina			Histidina
	Isoleucina			Ácido aspártico
	Prolina			Ácido glutâmico
	Fenilalanina		Sem carga	Serina
	Triptofano			Treonina
	Metionina			Cisteína
	Glicina			Tirosina
				Glutamina
	Asparagina			

2.2 Enantiômeros

Moléculas que são imagens especulares não sobreponíveis são chamadas de enantiômeros. Os aminoácidos são enantiômeros e podem ser divididos em L-aminoácidos e D-aminoácidos, onde o pré fixo L significa levorrotatória e o prefixo D significa dextrorrotatória. Isso se dá devido à rotação do plano da luz polarizada, seja ela no sentido horário, seja ela no sentido contrário. As moléculas dextrorrotatórias desviam a luz para a direita, sentido horário, já as levorrotatórias desviam a luz para a esquerda, sentido anti-horário. Isso se dá devido à forma que a molécula está arranjada na sua forma estrutural, um exemplo é mostrado na figura 2.

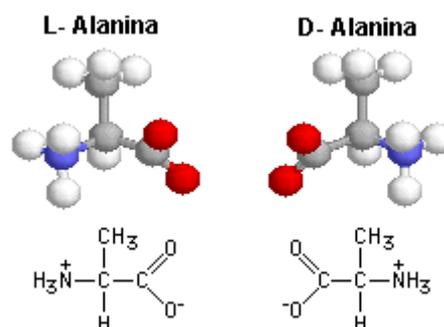


Figura 2: Exemplo de estereoisômeria na molécula de alanina [5].

Veja que na L- alanina o grupo amina está à esquerda do carbono central, enquanto que na D- alanina ela está a direita. Percebe-se que as imagens não podem ser sobrepostas, nem mesmo se sofrer uma rotação.

Os enantiômeros são física e quimicamente indistinguíveis pela maior parte das técnicas. Apenas quando verificada assimetricamente por luz polarizada ou por um reagente que contenha centros quirais podem ser distinguíveis ou diferentemente manipuladas [4].

Por razões ainda não claras os aminoácidos encontrados nas moléculas de proteínas são todos L- aminoácidos. Uma das hipóteses é que o corpo humano é termodinamicamente mais favorável a formação dos L- aminoácidos, mas sabe-se que eles são de origem química e não biológica [6]. Os D- aminoácidos foram encontrados em pequenos peptídeos de parede celular bacteriana e em alguns peptídeos que têm funções antibióticas.

2.3 Valina

A valina ($C_5H_{11}NO_2$) é um dos 20 aminoácidos que constituem as proteínas necessárias para o funcionamento do organismo humano e é um dos 8 aminoácidos essenciais, ou seja, para conseguirmos temos que ingeri-la. A valina é um aminoácido apolar, pouco solúvel em água, que apresenta, no seu radical, uma cadeia hidrocarbonada alifática, $CH_3-CH(CH_3)$, como mostra a figura 3. Os cristais de valina crescem em forma de placas. Podemos encontrar a valina em alimentos como leite, carne e ovos.

A valina atua juntamente com a leucina e com a isoleucina em diversas funções do organismo, protegendo os músculos de lesões devido a esforços excessivos. Esses três aminoácidos, juntos, ainda podem ser usados no tratamento pós-cirúrgico, pois eles podem promover a cicatrização óssea e muscular em fraturas e lesões [7].

A valina, como todos os aminoácidos, tem os seus enantiômeros, como mostra a figura 3. A D-valina, em particular, foi o material usado nesse trabalho.

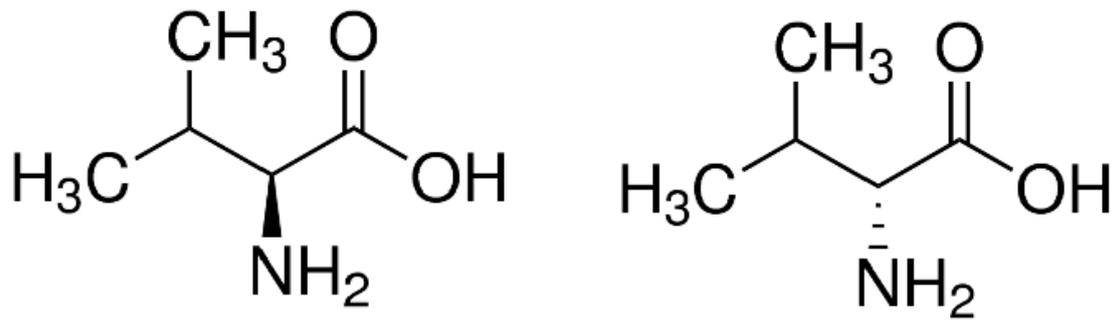


Figura 3: Enantiômeros da valina; A esquerda L- Valina e a direita D- Valina [8].

3. Espalhamento Raman

O ato de desviar luz é conhecido há bastante tempo, fenômeno de difração, reflexão, refração etc.. Muitas vezes o desvio da luz é usado como simples decoração. O que não se sabia era que quando um feixe de luz incide em uma amostra, cuja dimensão é menor que o comprimento de onda da luz, o feixe irá espalhar e a luz espalhada irá carregar informações sobre a tal amostra. A observação e interpretação dessas informações foram feitas pela primeira vez pelo físico indiano C.V. Raman em 1923, daí o nome Espalhamento Raman.

Quando um fóton incide em um material a luz pode passar por ele sem sofrer nenhuma mudança na sua frequência, ou a luz passa sofrendo mudança na frequência. Quando não há mudança de frequência o efeito é chamado espalhamento Rayleigh. Quando há mudanças de frequências é chamado de espalhamento Raman.

O espalhamento Raman ainda se divide em Raman Stokes, onde a frequência final do fóton é $\nu_0 - \nu$. Temos também o espalhamento Raman anti-Stokes, onde a frequência final do fóton será $\nu_0 + \nu$, onde ν_0 é a frequência inicial do fóton [9].

No espalhamento Raman Stokes a molécula, que se encontra no estado fundamental sofre colisão com um fóton de energia $h\nu_0$, onde h é a constante de Planck. Após a colisão a molécula irá passar para um estado intermediário e logo em seguida decai para um estado excitado. Já no espalhamento Raman anti-Stokes, a molécula já está em um estado excitado e após a interação a molécula decai para o estado fundamental. E no espalhamento Rayleigh, após a interação com o fóton a molécula volta para o estado que estava antes da colisão. O espalhamento Rayleigh também é chamado de espalhamento elástico [10]. A figura 4 ilustra a situação descrita.

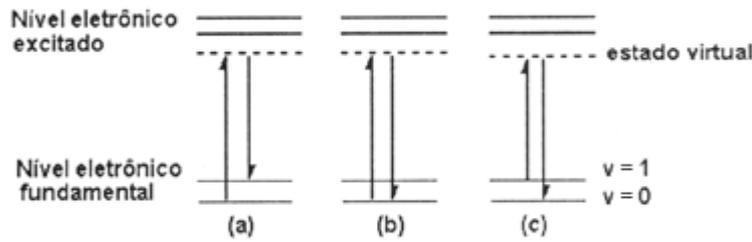


Figura 4: (a) Espalhamento **Raman** Stokes; (b) Espalhamento Rayleigh; (c) Espalhamento Raman anti-Stokes [11].

3.1 Aspectos teóricos do espalhamento Raman

O efeito Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide em uma molécula [10]. A atividade Raman está ligada ao momento de dipolo induzida na molécula pelo campo elétrico da radiação.

Classicamente o vetor do momento de dipolo pode ser escrito como:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (1)$$

onde α é a polarizabilidade da molécula e \mathbf{E} é o vetor campo elétrico da radiação incidente. Podemos ainda escrever α em uma série de Taylor na coordenada q .

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \left(\frac{d^2\alpha}{dq^2}\right)_0 q^2 + \dots \quad (2)$$

Supondo que q e \mathbf{E} , tenham caráter oscilatórios e sejam da forma:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \text{ e } \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (3)$$

onde ν_v é a frequência vibracional e ν_0 é a frequência de radiação incidente. Portanto o momento de dipolo ficará:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t). \quad (4)$$

Percebe-se que os termos de ordens altas em (2) foram desconsiderados, pois estamos tratando de pequenas variações de coordenada q .

Trabalhando na equação (4) podemos usar a seguinte relação:

$$\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a + b) + \cos(a - b)] \quad (5)$$

onde $a = 2\pi\nu_0 t$ e $b = 2\pi\nu_v t$, portanto (4) ficará:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t)] \quad (6)$$

Percebe-se também que o primeiro termo de (6) se trata do espalhamento Rayleigh. O segundo membro, com frequência $\nu_0 + \nu_v$, e o terceiro, com frequência $\nu_0 - \nu_v$, correspondem respectivamente ao espalhamento Raman anti-Stokes e ao espalhamento Raman Stokes.

Correspondendo ao momento de transição do dipolo, podemos introduzir para a polarizabilidade a seguinte expressão.

$$\alpha_{m n} = \int \Psi_m \alpha \Psi_n d\tau \quad (7)$$

As equações que relacionam o momento de dipolo induzido e o campo elétrico serão, para moléculas com mais de dois átomos:

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

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \quad (8)$$

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

Ou podemos escrever na forma tensorial:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (9)$$

Percebe-se que um campo elétrico na direção x não induz um dipolo elétrico apenas na direção x, mas também na direção y e z, assim como os campos na coordenadas y e z induzem um dipolo nas outras coordenadas, como mostra a equação (8) e (9).

No efeito Raman o tensor formado pelas componentes α_{ij} , é um tensor simétrico, ou seja, $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ e $\alpha_{zy} = \alpha_{yz}$.

Para cada transição entre os estados vibracionais m e n devemos ter pelo menos uma das seis integrais seguintes diferentes de zero para que haja atividade no Raman.

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \alpha_{ij} \Psi_n d\tau \quad (10)$$

Podemos, agora, substituir a equação (2) em (10), desconsiderando os termos de alta ordem

$$\alpha_{mn} = \alpha_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (11)$$

No efeito Raman os estados vibracionais, m e n , são diferentes, logo a primeira integral em (11) será zero, devido à ortogonalidade entre as funções de onda

$$\int \Psi_m \Psi_n d\tau = \delta_{m n} \quad (12)$$

$\delta_{m n}$ é o delta de Kronecker, que assume o valor 1 se os sub-índices m e n forem iguais, ou assumem 0 se forem diferentes.

Portanto para haver atividade no Raman o segundo termo em (11) deve ser diferente de zero, ou seja, é necessário que haja polarizabilidade com uma pequena vibração em torno da posição de equilíbrio, assim $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$. E que Ψ_m e Ψ_n tenham diferente paridade, de tal maneira que o produto $\Psi_m \Psi_n$ seja uma função ímpar. Caso contrário, como q é uma função ímpar, o produto $\Psi_m q \Psi_n$ será uma função ímpar e a integral $\int \Psi_m q \Psi_n d\tau$ será igual a zero e não haverá atividade no Raman [10].

3.2 Modos vibracionais

Se um determinado sistema tem N átomos livres que se movimentam nas três dimensões (x, y, z), então o sistema terá $3N$ graus de liberdade. Contudo, se esses átomos estiverem ligados entre si formando uma molécula, teremos 3 graus de liberdade para a translação e 3 graus para rotação contido nos $3N$ graus que foram determinados antes. Assim teremos $3N-6$ graus de liberdade para moléculas não lineares e $3N-5$ para moléculas lineares, pois não há rotação em torno do eixo intermolecular [9]. Cada grau de liberdade corresponde a um modo normal de vibração.

No modo normal de vibração cada núcleo realiza um movimento oscilatório em torno da posição de equilíbrio, ou seja, cada núcleo se comporta como um oscilador harmônico. Mas nem sempre todos os modos são observados em bandas do espectro diferentes, isso ocorre porque um núcleo apresenta a mesma frequência de oscilação de outro núcleo e, portanto apresentam a mesma energia. Quando isso ocorre dizemos que há degenerescência.

A energia de cada modo será diretamente proporcional à sua frequência de oscilação:

$$E = h\nu \quad (13)$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência [10]. Para obter essa equação basta tratar cada átomo como sendo um oscilador harmônico simples.

3.3 Classificação dos modos vibracionais

Os modos normais são divididos em estiramento longitudinal (*stretching*), simétricos ou antissimétricos, e angulares (*bending*).

Vamos analisar primeiro o caso de uma molécula linear do tipo ABA, por exemplo, CO₂. Para vibrações *stretching* simétricas, nós podemos observar atividade no espectro Raman [12], pois:

$$\left(\frac{d\alpha_{xx}}{dq}\right)_0, \left(\frac{d\alpha_{yy}}{dq}\right)_0 \text{ e } \left(\frac{d\alpha_{zz}}{dq}\right)_0 \neq 0 \text{ e } \left(\frac{d\alpha_{xy}}{dq}\right)_0 = \left(\frac{d\alpha_{xz}}{dq}\right)_0 = \left(\frac{d\alpha_{yz}}{dq}\right)_0 = 0$$

Para vibrações *stretching* antissimétricos teremos:

$$\left(\frac{d\alpha_{xx}}{dq}\right)_0 = \left(\frac{d\alpha_{yy}}{dq}\right)_0 = \left(\frac{d\alpha_{zz}}{dq}\right)_0 = \left(\frac{d\alpha_{xy}}{dq}\right)_0 = \left(\frac{d\alpha_{xz}}{dq}\right)_0 = \left(\frac{d\alpha_{zy}}{dq}\right)_0 = 0$$

Portanto não teremos atividades no espectro Raman. No caso de as vibrações serem do tipo *bending* todas as derivadas da polarizabilidade será zero, portanto não irá apresentar atividade no Raman [12]. A figura 5 ilustra as vibrações *stretching* simétricas, antissimétricas e vibração do tipo *bending*.

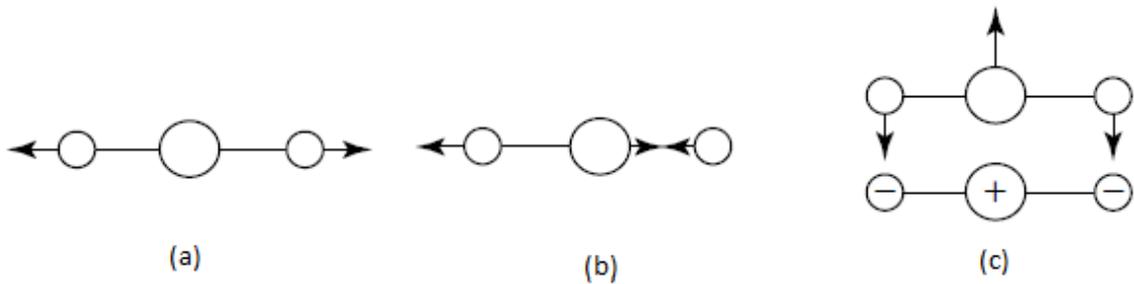


Figura 5: (a) modo longitudinal simétrico; (b) modo longitudinal assimétrico; (c) modo angular. Os sinais + e - indicam que esta entrando ou saindo do plano da pagina [12].

Veremos agora o caso de moléculas não lineares do tipo ABA, como ilustra a figura 6, a molécula de H₂O é um exemplo. No caso de vibrações no modo *stretching* simétrico teremos:

$$\left(\frac{d\alpha_{xx}}{dq}\right)_0, \left(\frac{d\alpha_{yy}}{dq}\right)_0 \text{ e } \left(\frac{d\alpha_{zz}}{dq}\right)_0 \neq 0 \text{ e } \left(\frac{d\alpha_{xy}}{dq}\right)_0 = \left(\frac{d\alpha_{xz}}{dq}\right)_0 = \left(\frac{d\alpha_{yz}}{dq}\right)_0 = 0$$

Portanto, teremos atividade no Raman. No caso de *stretching* antissimétrico teremos o mesmo caso que o simétrico, porem $\left(\frac{d\alpha_{yz}}{dq}\right)_0 \neq 0$. Para o modo *bending* teremos atividade no Raman [12], pois derivadas da polarizabilidade são do tipo:

$$\left(\frac{d\alpha_{xx}}{dq}\right)_0, \left(\frac{d\alpha_{yy}}{dq}\right)_0 \text{ e } \left(\frac{d\alpha_{zz}}{dq}\right)_0 \neq 0 \text{ e } \left(\frac{d\alpha_{xy}}{dq}\right)_0 = \left(\frac{d\alpha_{xz}}{dq}\right)_0 = \left(\frac{d\alpha_{yz}}{dq}\right)_0 = 0$$

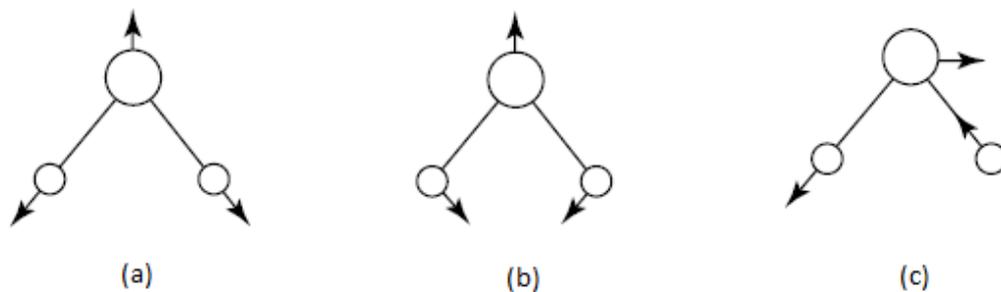


Figura 6: (a) modo longitudinal simétrico; (b) modo angular; (c) modo longitudinal antissimétrico [12].

Podemos, ainda, subdividir os modos *bending* em *scissoring*, *wagging*, *rocking* e *twisting*, como mostra a figura 7.

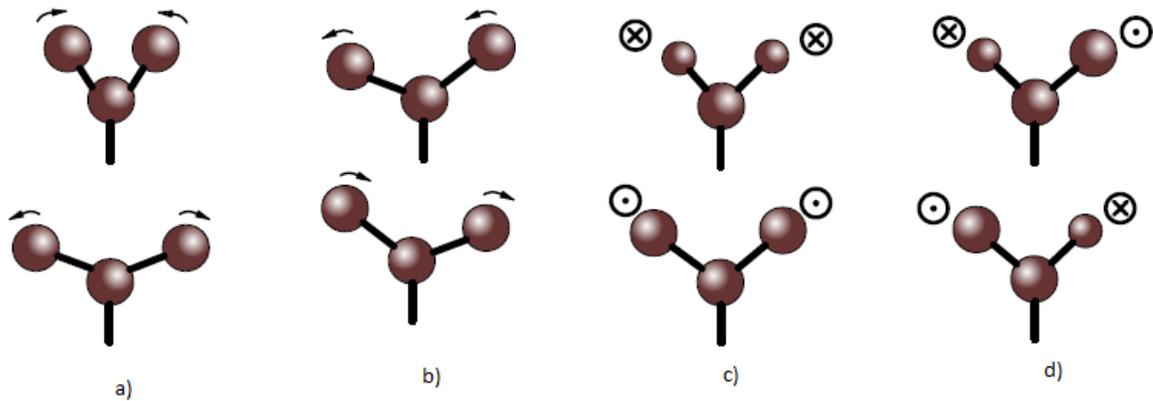


Figura 7: Modos vibracionais angulares: a) *scissoring*; b) *rocking*; c) *wagging*; d) *twisting* [13].

3.4 Vibrações em cristais

Até agora só falamos em vibrações em moléculas. Quando falamos de vibrações em cristais temos que ter certo cuidado, pois o movimento de cada átomo irá influenciar no movimento de seu vizinho, como ilustra a figura 8.

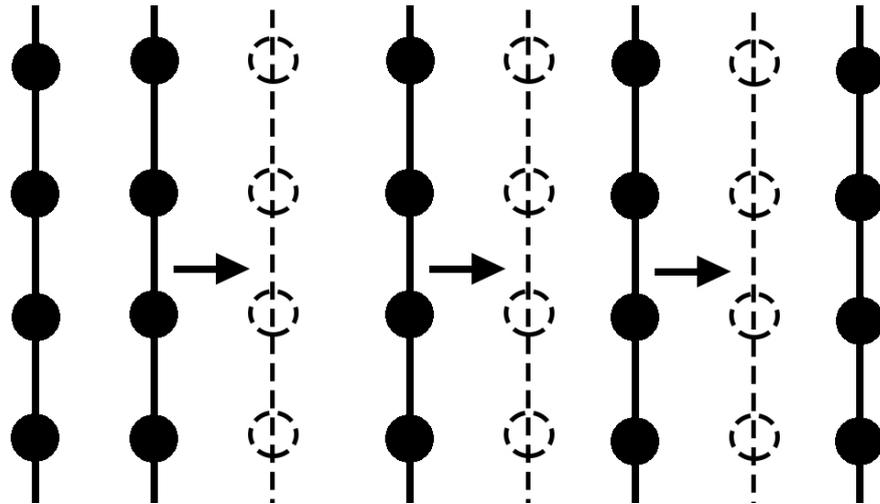


Figura 8: deslocamento de planos de átomos devido a uma onda longitudinal. Pontos escuros representam átomos em sua posição de equilíbrio e as setas representam os deslocamentos dos planos.

Devido ao arranjo periódico, os modos vibracionais corresponderão a ondas de deslocamento que caminham através do cristal, constituindo as vibrações da rede, ou seja, as vibrações dos átomos com uma determinada frequência darão origem a uma onda que se propaga na rede e cujo comprimento de onda dependerá da diferença de fase entre uma célula e sua vizinha. Se o deslocamento dos átomos for paralelo à direção de propagação da onda, teremos ondas longitudinais. Entretanto, se o deslocamento for perpendicular à direção de propagação da onda teremos as ondas transversais.

Para uma rede linear, formada por átomos iguais, podemos mostrar usando apenas mecânica clássica que a frequência de oscilação da rede será [10]:

$$\omega = \pm 2 \sqrt{\frac{f}{m}} \operatorname{sen}\left(\frac{Ka}{2}\right) \quad (14)$$

onde K é o módulo do vetor de onda, “ a ” é a distância entre os átomos, f é a constante de força de ligação dos átomos e m é a massa de cada átomo. O sinal + ou - indica se a onda se propaga para a esquerda ou para a direita.

Para um valor de K muito pequeno teremos uma onda acústica, de comprimento de onda longo. [10]

Para uma rede linear com dois átomos diferentes, podemos mostrar que a frequência de oscilação será dada por [10]:

$$\omega^2 = f \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right] \pm f \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \operatorname{sen}^2(Ka)}{mM} \right]^{1/2} \quad (15)$$

onde m e M são as massas dos dois átomos. Para cada valor de K irá existir dois valores de ω , um irá corresponder ao ramo ótico e outro ao ramo acústico, como mostra a figura 9 seguinte. A equação 15 pode ser deduzida tratando o sistema como sendo vários osciladores harmônicos acoplados, com iguais constantes de força (f), mas com diferentes massas.

Quando fazemos $K = 0$, teremos as seguintes raízes:

$$\omega = 0 \quad (16)$$

$$\omega = \sqrt{2f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)} \quad (17)$$

onde a equação 16 representa o modo acústico e a equação 17 representa o modo ótico. Para $K = \frac{\pi}{2a}$, teremos:

$$\omega = \sqrt{\frac{2f}{M}} \quad (18)$$

e

$$\omega = \sqrt{\frac{2f}{m}} \quad (19)$$

Que representam um modo acústico, equação 18, e um modo ótico, equação 19. As duas situações estão sendo mostradas na figura 9.

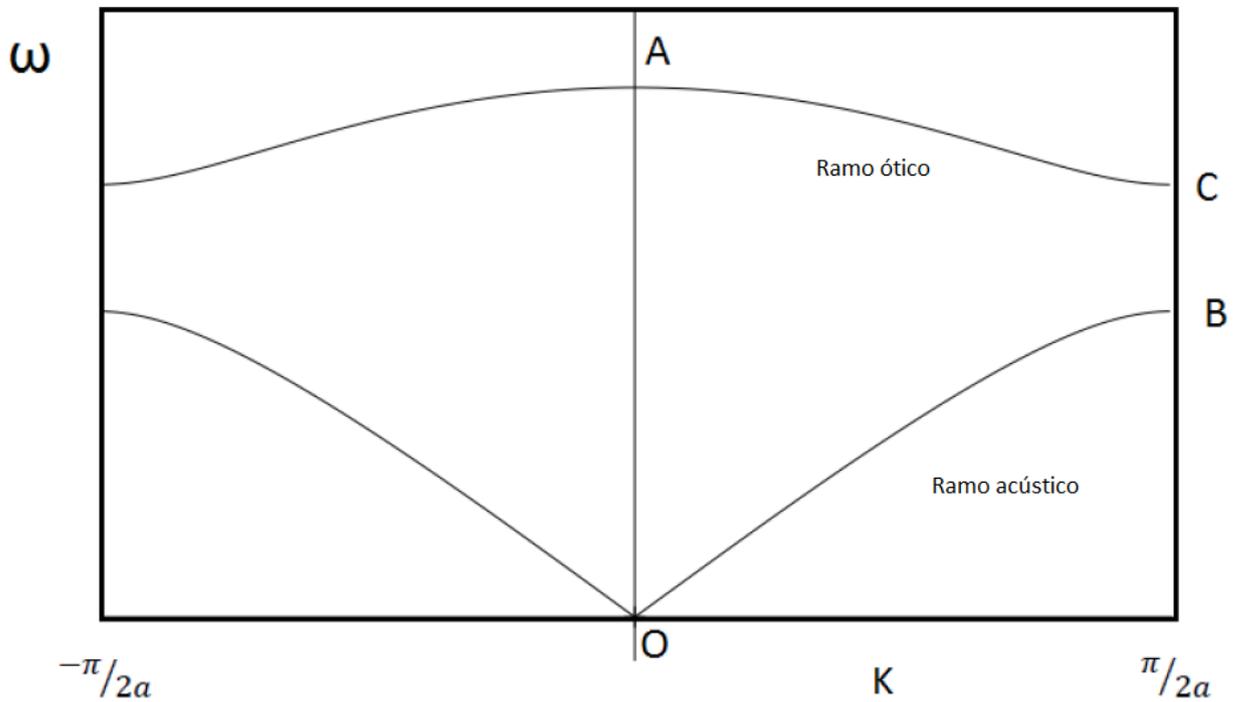


Figura 9: Ramo ótico e acústico da relação de dispersão para uma rede diatômica linear. Com $K=0$ e $K = \frac{\pi}{2a}$ [10].

O sinal negativo na equação 15 representa modos acústicos, esse ramo representa os átomos que se movem em conjunto, como uma onda acústica. Já o sinal positivo na equação 15 representa o ramo ótico, que é o tipo de movimento que pode ser excitado por ondas eletromagnéticas [14].

Podemos generalizar esse raciocínio para sistemas com vários átomos. Imagine que tenhamos p átomos por célula e N células, então teremos um total de pN átomos. Cada átomo tem três graus de liberdade, um para cada eixo coordenado, então temos $3pN$ graus de liberdade por átomo do cristal, dos quais $3N$ são modos acústicos e $(3p-3)N$ são modos óticos [15].

4. Procedimento experimental

Neste capítulo serão apresentadas as amostras utilizadas, assim como o processo de cristalização, e o equipamento usado para fazer a espectroscopia Raman.

4.1 Amostra

As amostras de D-valina utilizadas neste trabalho são em formas de plaquetas. O material que foi fornecido para o crescimento, figura 10 a), obtido comercialmente, foi fabricado pela empresa *Sigma-Aldrich Corporation*.



Figura 10: a) Material usado, fabricado pela empresa *Sigma-Aldrich Corporation*; b) Material já cristalizado.

As amostras foram crescidas utilizando o método da evaporação lenta. Esse método consiste basicamente em dissolver certa quantidade de soluto, no caso a amostra, em um determinado solvente. Após dissolver o material, a solução é vedada e colocada em uma mesa para que atinja o repouso. A solução deve ficar em um ambiente com temperatura de aproximadamente 25°C. Com o passar do tempo a água na solução irá evaporando e, portanto, a solução se tornará supersaturada e a amostra irá cristalizar. O tempo para finalizar esse processo varia de acordo com o material usado, a quantidade de soluto e de solvente.

Para obter as amostras de D-valina cristalizada foi dissolvida aproximadamente 1,12g do aminoácido em 20 ml de água Mili-Q. O processo de cristalização demorou quase 2 meses e meio para ser finalizado. A figura 10 b)

mostra a amostra já cristalizada. Essa demora foi devido à forma que os cristais foram se aglomerando na superfície do béquer enquanto a água evaporava, dificultando a saída da água do recipiente.

4.2 Espectroscopia Raman à temperatura ambiente

Depois de finalizado o processo de cristalização, as amostras são levadas para análise no espectrômetro Raman. A espectroscopia Raman foi feita pelo professor Alexandre Rocha Paschoal e supervisão do professor Paulo de Tarso Cavalcante Freire, ambos professores do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC), no laboratório de Espectroscopia Raman disponível na UFC.

No experimento foi usado o espectrômetro da WITec modelo alpha 300. O laser utilizado, 532 nm, é ligado ao microscópio por meio de um cabo de fibra ótica, a potência do laser é “controlada” a partir do ajuste do atenuador da fibra ótica que está localizada na saída do laser. A figura 11 mostra o arranjo do equipamento. A potência do laser usado era de 4 mW na amostra.

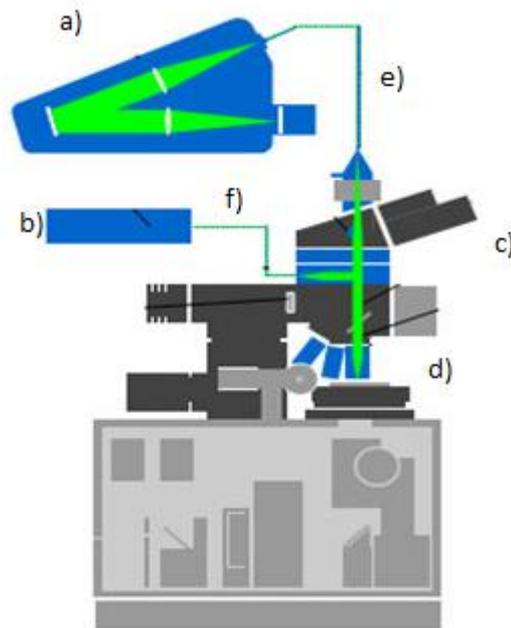


Figura 11: Espectrômetro WITec : a) Espectrômetro; b) Laser; c) Microscópio; d) Amostra; e) Cabo de fibra ótica ligando o espectrômetro ao microscópio; f) Cabo de fibra ótica ligando o laser ao microscópio [16].

A captura dos dados é realizada por um dispositivo CCD (dispositivo de carga acoplada) que é ligado ao microscópio por meio de um cabo de fibra ótica. O

equipamento possui duas grades de difração, uma com 600 ranhuras/mm e outro com 1800 ranhuras/mm. A figura 12 mostra uma visão geral do microscópio usado. Nessas medidas foi usada a grade de 1800 ranhuras/mm. O laser foi focalizado na amostra utilizando uma lente objetiva de aumento de 100 vezes, com abertura numérica de 0,9 e distancia focal de 0,23 mm. O espectros foram gerados a partir de 3 acumulações de 30 segundos cada.



Figura 12 : Visão geral do microscópio [16].

Por fim os espectros foram analisados com o auxílio dos softwares Peakfit, da SPSS INC, e Origin, da OriginLab *corporation*.

5. Propriedades vibracionais da D-valina

Este capítulo apresenta uma classificação dos modos vibracionais encontrados no espectro Raman realizado na amostra de D-valina. A maior parte dos modos foi classificada seguindo um trabalho realizado por José Alves Lima Júnior, referência [17], onde foram classificados os modos vibracionais do aminoácido L-valina. Outros modos que foram encontrados nesse trabalho e que não foram encontrados no trabalho citado foram tentativamente classificados a partir de trabalhos publicados sobre outros aminoácidos alifáticos.

Os espectros foram divididos em quatro regiões, das quais, uma varre de 85 cm^{-1} até 750 cm^{-1} , outra de 750 cm^{-1} até 1100 cm^{-1} e outras duas de 1100 cm^{-1} até 1900 cm^{-1} e de 2900 cm^{-1} até 3100 cm^{-1} . Dentre essas quatro regiões foram encontradas 61 modos vibracionais. Os tipos de vibrações vão seguir a simbologia apresentada na tabela 2.

Tabela 2: lista de símbolos para cada tipo de vibração.

Vibração	Símbolo	Vibração	Símbolo
Estiramento	ν	Torção	τ
Estiramento simétrico	ν_s	<i>Wagging</i>	ω
Estiramento antissimétrico	ν_{as}	<i>Rocking</i>	r
<i>Bending</i>	δ	<i>Scissoring</i>	sci
<i>Bending</i> simétrico	δ_s	Vibração da rede	Rede
<i>Bending</i> antissimétrico	δ_{as}	Vibração fora do plano	γ

5.1 Região espectral entre 85 cm^{-1} e 750 cm^{-1}

Nesta região foram encontrados 18 modos vibracionais. É nessa região que estão localizados os modos externos, ou seja, os modos de vibração de rede. Não se sabe ao certo até que frequência estão localizado os modos externos, em muitos trabalhos são ditos que eles são encontrados até uma região próximo de 200 cm^{-1} . No caso da D-valina o modo externo com maior número de onda encontrado está localizado em 163 cm^{-1} como mostra a figura 13. O modo em 181 cm^{-1} e 212 cm^{-1} foram associados a uma torção no CO_2 e uma torção em CH, respectivamente, encontrados nos modos vibracionais da L-isoleucina [18].

Os modos em 295 cm^{-1} e 333 cm^{-1} foram classificados, respectivamente, como uma torção no CH_3 e um dobramento em N-C-C. Os modos 356 cm^{-1} , 375 cm^{-1}

e 395 cm^{-1} foram classificados de acordo com os modos vibracionais encontrados na L-isoleucina como dobramento no esqueleto. O modo 429 cm^{-1} , de baixa intensidade, foi encontrado na L-isoleucina com intensidade média e foi classificado como um dobramento C-C [18].

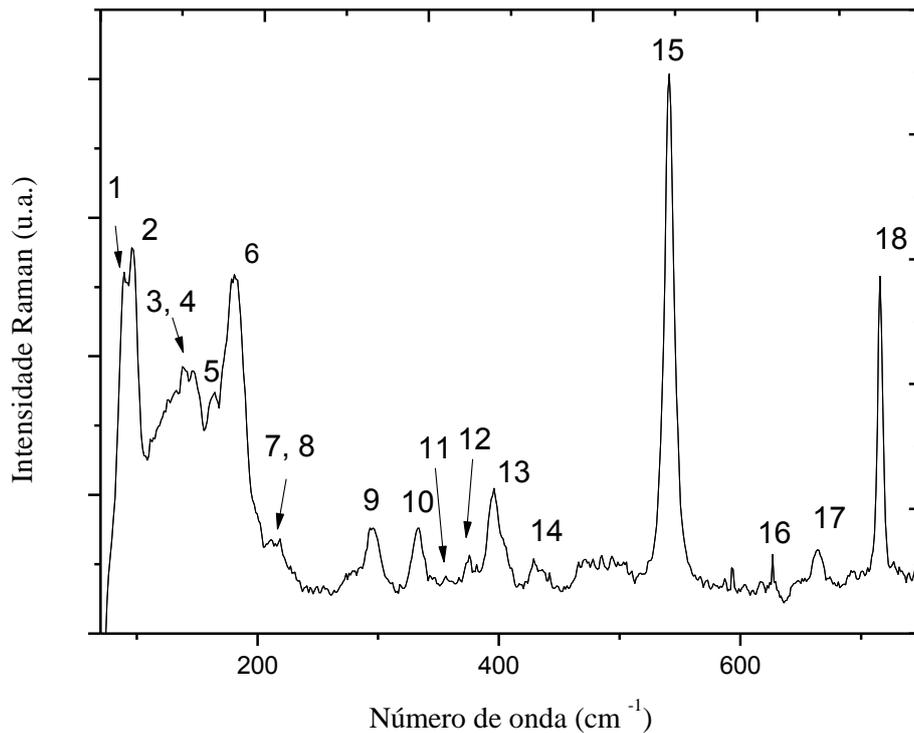


Figura 13: Região espectral da D-valina entre 85 cm^{-1} e 750 cm^{-1} , em condições ambientes de temperatura e pressão.

O modo encontrado em 541 cm^{-1} foi classificado com uma vibração do tipo *rocking* no CO_2 . O último modo classificado nessa região foi encontrado e classificado está em 666 cm^{-1} , e foi classificado como uma deformação no CO_2 . É interessante notar que o modo 716 cm^{-1} não aparece no espectro da L-valina, não foi possível encontrar referência para esse modo, por isso ele não foi classificado.

Tabela 3: Tabela de classificação dos modos vibracionais da D-valina, em condições ambientes de temperatura e pressão, na região espectral entre 85 cm^{-1} e 750 cm^{-1}

Pico	Frequência (cm^{-1})	Tipo de vibração
1	89	Rede
2	97	Rede
3	136	Rede
4	148	Rede
5	163	Rede

Tabela 4: Continuação da Tabela 3, classificação dos modos vibracionais da D-valina, em condições ambientes de temperatura e pressão, na região espectral entre 85 cm^{-1} e 750 cm^{-1} .

Picos	Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração
6	181	$\tau(\text{CO}_2)$
7	212	$\tau(\text{CH})$
8	218	
9	294	$\tau(\text{CH}_3)$
10	333	$\delta(\text{NCC})$
11	356	$\delta(\text{sck.})$
12	375	$\delta(\text{sck.})$
13	395	$\delta(\text{sck.})$
14	429	$\delta(\text{CC})$
15	541	$r(\text{CO}_2)$
16	626	
17	666	$\delta(\text{CO}_2)$
18	716	

5.2 Região espectral entre 750 cm^{-1} e 1100 cm^{-1}

Nessa região foram encontrados 16 modos vibracionais, como mostra a figura 14. Espera-se encontrar nessa região vibrações do tipo *bending* (deformação) de CO_2 estiramento em C-C e no C-N e vibrações do tipo *rocking* de NH_3 .

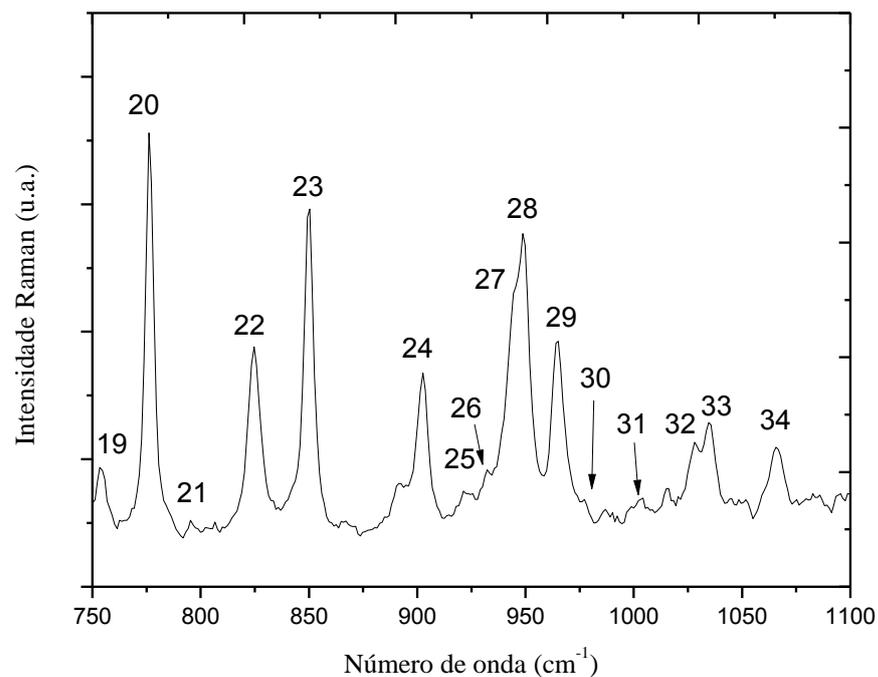


Figura 14: Região espectral da D-valina entre 750 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} , em condições ambientes de temperatura e pressão.

Os primeiros modos encontrados foram os 754 cm^{-1} e 776 cm^{-1} , e foram classificados, respectivamente, como *wagging* no CO_2 e deformação no CO_2 . O modo encontrado em 825 cm^{-1} foi classificado como uma vibração do CO_2 fora do plano. É interessante destacar que essa mesma vibração ocorre na L-asparagina monohidratada [19]. Os modos que estão na região entre 890 cm^{-1} e 990 cm^{-1} são classificados como estiramento de C-C, o que nos leva a acreditar que o modo 977 cm^{-1} é também um estiramento C-C, mas o modo é de pouca intensidade que também nos faz pensar se é um modo vibracional ou apenas um ruído, pois diferente do modo correspondente a 932 cm^{-1} , que também apresenta baixa intensidade, não foi encontrado nenhuma referência para esse modo e por isso não foi classificado na tabela 5. Destaque para os modos 949 cm^{-1} e 966 cm^{-1} que estão presentes nos modos encontrados na L-leucina [20].

Os modos na região entre 1000 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} são devido, principalmente, ao estiramento C-N, o modo em 1003 cm^{-1} não foi classificado pelo mesmo motivo do modo 977 cm^{-1} . A tabela 5 mostra os modos encontrados na região entre 750 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} .

Tabela 5: Tabela de classificação dos modos vibracionais da D-valina, em condições ambientes de temperatura e pressão, na região espectral entre 85 cm^{-1} e 750 cm^{-1} .

Pico	Frequência (cm^{-1})	Tipo de vibração
19	754	$\omega(\text{CO}_2^-)$
20	776	$\delta(\text{CO}_2^-)$
21	795	
22	825	$\gamma(\text{CO}_2^-)$
23	849	
24	902	$\nu(\text{CC})$
25	922	$\nu(\text{CC})$
26	932	$\nu(\text{CC})$
27	943	$\nu(\text{CC})$
28	949	$\nu(\text{CC})$
29	966	$\nu(\text{CC})$
30	977	
31	1003	
32	1027	$\nu(\text{CN})$
33	1034	$\nu(\text{CN})$
34	1066	$\nu(\text{CN})$

5.3 Região espectral entre 1100 cm^{-1} e 1900 cm^{-1}

Na região em estudo foram encontrados 20 modos vibracionais, todos eles estão marcados na figura 15, mas nem todos foram classificados, como mostra a tabela 6.

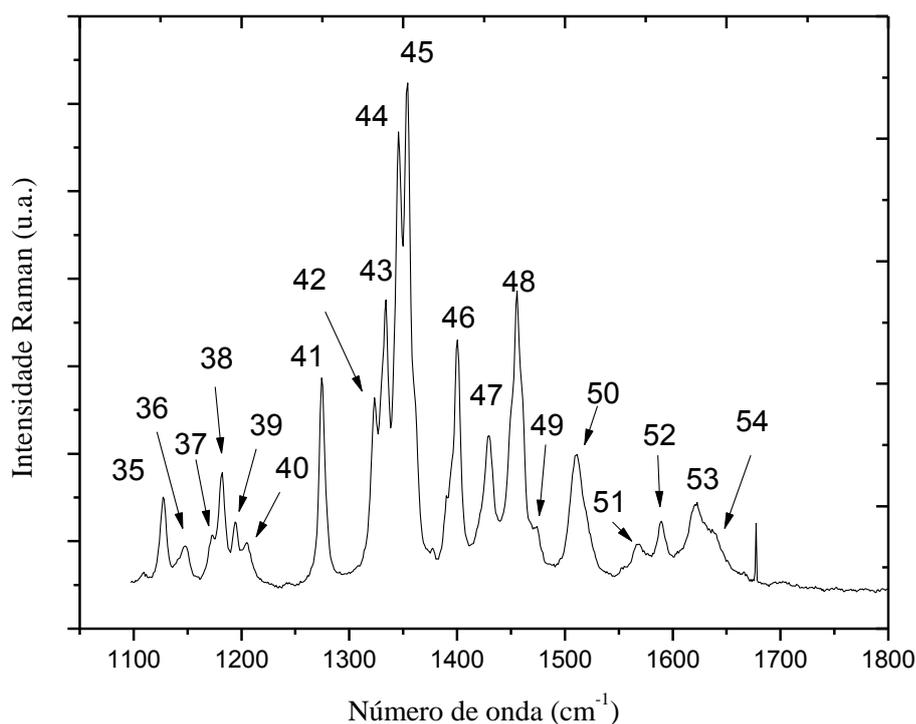


Figura 15: Região espectral da D-valina entre 1100 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} , em condições ambientes de temperatura e pressão.

As vibrações que compreendem a região entre 1100 cm^{-1} até 1200 cm^{-1} , são devido principalmente a vibrações do tipo *rocking* do NH_3 , então os modos que estão entre 1124 cm^{-1} e 1204 cm^{-1} foram classificados como *rocking* do NH_3 .

O modo em 1273 cm^{-1} foi atribuído a uma deformação em CH. A região entre 1300 cm^{-1} até 1400 cm^{-1} são classificadas geralmente como deformações no CH ou no CH_3 , como aparecem na L-alanina [21]. Os modos 1346 cm^{-1} e 1354 cm^{-1} não foram encontrados no espectro da L-valina, então esses modos foram classificados como uma deformação no CH de acordo com a referência [22].

Os modos em 1400 cm^{-1} e 1426 cm^{-1} são classificados como deformação antissimétrica do CH_3 , enquanto que em 1455 cm^{-1} foi classificado como deformação

simétrica do CH_3 . O modo em 1475 cm^{-1} foi encontrado no espectro da L-leucina [20] com intensidade alta, o que nos leva a pensar que esse modo é devido a uma deformação antissimétrica do CH_3 , mas a intensidade do modo encontrado é bem baixa, o que dificulta a sua classificação.

A banda encontrada em 1510 cm^{-1} foi classificada como estiramento do CN, e o modo em 1569 cm^{-1} foi classificado como estiramento antissimétrico do CO_2 . Os modos 1589 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} não foram possíveis de identificar. O modo em 1637 cm^{-1} foi classificado como uma deformação antissimétrica do NH_3 . O pico encontrado em 1677 cm^{-1} é encontrado e classificado na L-valina [20] como um estiramento no CO, mas no nosso espectro ele aparece com um ruído, por isso não foi marcado e classificado. Para diminuir a intensidade desse ruído é necessário fazer mais medidas nessa região.

Tabela 6 : Classificação dos modos vibracionais da D-valina, em condições ambientes de temperatura e pressão, na região espectral entre 1100 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} .

Pico	Frequência (cm^{-1})	Tipo de vibração
35	1127	$r(\text{NH}_3^+)$
36	1147	$r(\text{NH}_3^+)$
37	1172	$r(\text{NH}_3^+)$
38	1181	$r(\text{NH}_3^+)$
39	1194	$r(\text{NH}_3^+)$
40	1204	$r(\text{NH}_3^+)$
41	1273	$\delta(\text{CH})$
42	1323	$\delta(\text{CH})$ ou $\delta(\text{CH}_3)$
43	1333	$\delta(\text{CH})$ ou $\delta(\text{CH}_3)$
44	1346	$\delta(\text{CH})$
45	1354	$\delta(\text{CH})$
46	1400	$\delta_s(\text{CH}_3)$
47	1426	$\delta_s(\text{CH}_3)$
48	1455	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
49	1475	
50	1510	$\nu(\text{CN})$
51	1569	$\nu_{as}(\text{CO}_2)$
52	1589	
53	1620	
54	1637	$\delta_{as}(\text{NH}_3)$

5.4 Região espectral entre 2600 cm^{-1} e 3100 cm^{-1}

Nessa região foram encontrados 7 modos vibracionais, como mostra a figura 16. É importante salientar que na região entre 1800 cm^{-1} e 2400 cm^{-1} geralmente só apresenta picos quando há modos envolvendo enxofre.

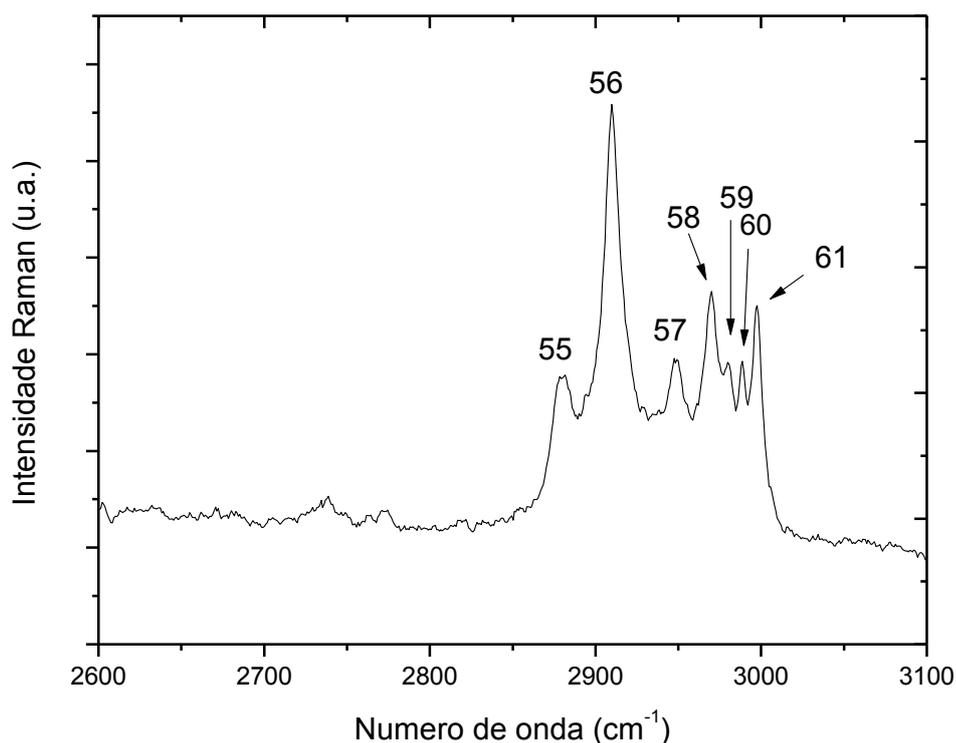


Figura 16: Região espectral da D-valina entre 2600 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} , em condições ambientes de temperatura e pressão.

Os modos encontrados nessa região foram classificados de acordo com o espectro da L-valina, apenas o modo correspondente à frequência 2879 cm^{-1} não pode ser identificado. Nessa região todos os modos encontrados correspondem a estiramentos. O pico encontrado em 2910 cm^{-1} corresponde a um estiramento simétrico do CH_3 , enquanto que 2949 cm^{-1} e 2970 cm^{-1} representam estiramento no CH. Já os modos encontrados em 2981 cm^{-1} e 2988 cm^{-1} são estiramentos antissimétricos do CH_3 . O último modo encontrado, 2997 cm^{-1} , representa um estiramento antissimétrico no CH_3 ou estiramento em NH_3 , como mostra a tabela 7.

Tabela 7: Classificação dos modos vibracionais da D-valina, em condições ambientes de temperatura e pressão, na região espectral entre 2600 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} .

Pico	Frequência (cm^{-1})	Tipo de vibração
55	2879	
56	2910	$\nu_s(\text{CH}_3)$
57	2949	$\nu(\text{CH})$
58	2970	$\nu(\text{CH})$
59	2981	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
60	2988	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
61	2997	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$ ou $\nu(\text{NH}_3)$

6. Conclusões e perspectivas

Nesse trabalho foi realizada uma investigação através da espectroscopia Raman, sob temperatura e pressão ambiente em um cristal de aminoácido D-valina, tendo sido encontrados 61 modos vibracionais. Os modos observados foram comparados com os modos encontrados no aminoácido L-valina, seu enantiômero, e com aqueles relatados em outros trabalhos de alguns aminoácidos alifáticos como a L-leucina, L-isoleucina e a L-alanina. Como era de se esperar alguns modos presentes na D-valina não foram encontrados em nenhum outro cristal de moléculas semelhantes, como foi o caso do modo vibracional com número de onda 716 cm^{-1} .

Como perspectiva, sugere-se a realização de cálculos de primeiros princípios para poder classificar os modos sem referência, e utilizar novamente a espectroscopia Raman, variando a temperatura ou pressão, com o intuito de identificar possíveis polimorfismos e conseguir um melhor entendimento dos cristais de aminoácidos D.

Referências Bibliográficas

1. JUNIOR, C. D. S.; SASSON, S. **Biologia**. 4ª. ed. [S.l.]: [s.n.], v. único, 2007.
2. FREIRE, P. D. T. C. Espalhamento Raman em Cristais de aminoácidos. Notas impressas.
3. Disponível em:
<http://www.alipso.com/monografias4/Aminoacidos_y_Peptidos_Reporte_Bioquimica/>.
4. VOET, D.; VOET, J. G. **Bioquímica**. 4ª. ed. [S.l.]: [s.n.].
5. Disponível em: <<http://www.maph49.galeon.com/biomol2/landd.html>>.
6. SILVA, J. J. R. F. D.; SILVA, J. A. L. D. D-aminoácidos em biologia - mais do que se julga. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 554-561, 2009.
7. Disponível em: <<http://www.tuasaude.com/alimentos-ricos-em-valina/>>.
8. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/>>.
9. FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2ª. ed. [S.l.]: ELSEVIER.
10. SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2ª. ed. [S.l.]: unesp.
11. FARIA, D. L. A. D.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, p. 319-323, 1997.
12. LONG, D. A. **The Raman effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering** by. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2002.
13. ALVES, C. D. A. **Espectroscopia Vibracional em Ácido L-glutâmico**. Universidade Federal do Ceará. [S.l.]. 2010.
14. KITTEL, C. **introdução à física do estado sólido**. 8ª. ed. [S.l.]: LTC, 2006.
15. SANTOS, C. A. A. D. **Modos Vibracionais em Sistemas**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS. [S.l.]. 2011.
16. FISCHER, M. V. T. **SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO PELA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO**. Universitário Franciscano de Santa Maria. [S.l.]. 2010.
17. LIMA, J. A. et al. Raman scattering of L-valine crystals. **Journal of Raman spectroscopy**, v. 36, p. 1076-1081, 2005.

18. PAWLUKOJC, A. et al. The IINS spectroscopy of amino acids: L-isoleucine. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 53, p. 927-931, 1996.
19. MORENO, A. J. D. et al. Raman scattering studies of monohydrated L-asparagine. **Brazilian Journal of Physics**, v. 29, p. 380-387, 1999.
20. RAJKUMAR, B. J. M.; RAMAKRISHNAN, V. Infrared and Raman spectra of L-valine nitrate. **Journal of Raman spectroscopy**, v. 31, p. 1107-1112, 2000.
21. JÚNIOR, J. A. D. L. **Espectroscopia Raman dos aminoácidos L-metionina e DL-alanina e de nanotubos de carbono**. Universidade Federal do Ceará. [S.l.]. 2008.
22. SUSI, H.; BYLER, D. M.; GERASIMOWICZ, W. V. VIBRATIONAL ANALYSLS OF AMINO ACIDS: CYSTEINE, SERINE. **Journal of molecular structure**, v. 63, p. 63-79, 1983.