



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE FÍSICA BACHARELADO

PEDRO DIEGO DE LIMA

**CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS DO
AMINOÁCIDO ISOLEUCINA NAS FORMAS L E DL**

Fortaleza – CE

2018

PEDRO DIEGO DE LIMA

**CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS DO
AMINOÁCIDO ISOLEUCINA NAS FORMAS L E DL**

Monografia apresentada ao curso de Física Bacharelado do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Alves de Lima Jr.

Fortaleza – CE

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- L71c Lima, Pedro Diego de.
Crescimento e Caracterização de Cristais do Aminoácido Isoleucina nas Formas L e DL /
Pedro Diego de Lima. – 2018.
78 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro
de Ciências, Curso de Física, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. José Alves de Lima Junior.
1. Espectroscopia Raman. 2. Aminoácidos. 3. Crescimento de Cristais. I. Título.

CDD 530

PEDRO DIEGO DE LIMA

**CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS DO
AMINOÁCIDO ISOLEUCINA NAS FORMAS L E DL**

Monografia apresentada ao curso de Física Bacharelado do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Alves de Lima Jr.

Aprovada em: 25/06/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Alves de Lima Jr. (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. João Hermínio da Silva
Universidade Federal do Cariri (UFCA)

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

Em memória da minha bisavó,
Julia Ana Dias.

AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente, à minha mãe: Geruza Socorro de Lima, ao meu irmão: Paulo David de Lima e ao Sr. Francisco Almeida de Sousa.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

À PRAE-UFC, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Prof. Dr. José Alves de Lima Jr., pela orientação e paciência.

Aos professores participantes da banca examinadora: Prof. Dr. João Hermínio da Silva e Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal, pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos meus colegas do grupo de espectroscopia vibracional.

A todos aqueles que acreditaram em mim, pelas palavras de apoio.

“Por favor, poderia me dizer que caminho devo seguir agora? Isso depende bastante de até onde você quer chegar.”

Lewis Carrol – Alice no País das Maravilhas.

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas as propriedades vibracionais dos cristais de Isoleucina ($C_6H_{13}NO_2$), um dos 20 aminoácidos que compõe as proteínas encontradas nos seres vivos, nas formas L (quiral) e DL(não racêmico). Os cristais foram crescidos pelo método da evaporação lenta do solvente. Medidas de difração de raios-X confirmaram a estrutura cristalina de ambas as amostras. Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em temperatura ambiente e uma classificação tentativa dos modos Raman foi feita baseando-se em trabalhos prévios e em outros aminoácidos.

Palavras Chave: Espectroscopia Raman. Aminoácidos. Crescimento de Cristais.

ABSTRACT

In this work we investigated vibrational properties of Isoleucine ($C_6H_{13}NO_2$), one of protein amino acids, in L (chiral) and DL(not racemic)forms. Crystals were grown by the slow evaporation method. X-ray diffraction measurements confirmed the crystalline structure of both samples. Raman spectroscopic measurements were performed at room temperature and the assignment of modes was done based in previous results.

Key words: Raman spectroscopy, Amino acids, Crystal growth.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: LAGARTOS, PEIXES E MORCEGOS. ESCHER. N. 85. 1952	17
FIGURA 2: PESSIMISTA – OTIMISTA. ESCHER. N. 63. 1944	17
FIGURA 3: ESTRUTURA DO CLORETO DE SÓDIO.	18
ÍONS. Na^+ (AZUL) E Cl^- (VERDE).....	18
FIGURA 4: ESFERA DE EWALD. REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL DA ESFERA DE REFLEXÃO NO ESPAÇO RECÍPROCO EQUIVALENTE A LEI DE BRAGG. HAVERÁ DIFRAÇÃO SEMPRE QUE A VARIAÇÃO DO VETOR DE ONDA ' Δk ' FOR IGUAL A UM VETOR DA REDE RECÍPROCA ' G '.	21
FIGURA 5: RESOLVENDO UMA ESTRUTURA USANDO DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	23
FIGURA 6: ILUSTRAÇÃO DA LEI DE BRAGG. A DIFERENÇA DE CAMINHO ÓPTICO ENTRE DOIS RAIOS É $2d\sin\theta$, ONDE 'd' É A DISTÂNCIA ENTRE OS PLANOS CONSIDERADOS, E ' θ ' O ÂNGULO DE INCIDÊNCIA.	24
FIGURA 7: (A) POSIÇÃO MÉDIA DOS ÁTOMOS NA REDE CRISTALINA. (B) UMA CONFIGURAÇÃO INSTANTÂNEA DOS ÁTOMOS EM PARTICULAR. (C) RELAÇÃO ENTRE A POSIÇÃO MÉDIA, A POSIÇÃO INSTANTÂNEA E A PERTURBAÇÃO.....	25
FIGURA 8: CORRENTE LINEAR DIATÔMICA SENDO DESLOCADA DE SUA POSIÇÃO DE EQUILÍBRIO.	27
FIGURA 9: RAMOS ÓTICO E ACÚSTICO DA RELAÇÃO DE DISPERSÃO DE UMA REDE LINEAR DIATÔMICA, MOSTRANDO AS FREQUÊNCIAS LIMITE PARA $K = 0$ E $K = K_{\text{MÁX.}} = \pi / D$	31
FIGURA 10: ESQUEMA DOS MECANISMOS DE ESPALHAMENTO	37
FIGURA 11: FÓRMULA ESTRUTURAL DOS ALPHA-AMINOÁCIDOS.....	46
FIGURA 12: ILUSTRAÇÃO DE UMA LIGAÇÃO PEPTÍDICA SIMPLES.....	47
FIGURA 13: MOLÉCULAS QUIRAIS. IMAGEM ESPELHADA NÃO SUPERPONÍVEL DAS MÃOS.	48
À ESQUERDA UM AMINOÁCIDO NATURAL LEVÓGERO L. À DIREITA UM AMINOÁCIDO NATURAL DESTRÓGERO D. UMA MISTURA DAS DUAS FORMAS DO MESMO AMINOÁCIDO EM QUANTIDADES IGUAIS É DENOMINADA MISTURA RACÊMICA.	48
FIGURA 14: ALANINA	49
FIGURA 15: ISOLEUCINA.....	49
FIGURA 16: LEUCINA.....	49
FIGURA 17: METIONINA	49
FIGURA 18: VALINA.....	49
FIGURA 19: FENILALANINA.....	49
FIGURA 20: TRIPTOFANO	49
FIGURA 21: TIROSINA	49
FIGURA 22: ASPARAGINA	50
FIGURA 23: CISTEINA.....	50
FIGURA 24: GLUTAMINA	50
FIGURA 25: SERINA	50
FIGURA 26: TREONINA.....	50

FIGURA 27: ÁCIDO ASPÁRTICO	50
FIGURA 28: ÁCIDO GLUTÂMICO.....	50
FIGURA 29: ARGININA.....	50
FIGURA 30: HISTIDINA.....	51
FIGURA 31: LISINA	51
FIGURA 32: GLICINA	51
FIGURA 33: PROLINA.....	51
FIGURA 34: A ESQUERDA TEMOS: A BALANÇA ANALÍTICA, O MICROPIPETADOR, UM BÉQUER E A ÁGUA DESTILADA. À DIREITA TEMOS A SOLUÇÃO DE ISOLEUCINA SENDO AGITADA.	55
FIGURA 35: CONFORMAÇÕES GAUCHE I E TRANS QUE CONSTITUEM A ESTRUTURA DO CRISTAL DE L-ISOLEUCINA (TORII, IITAKA 1970).....	57
FIGURA 36: DIFRATOGRAMAS EXPERIMENTAL E TEÓRICO: L-ISOLEUCINA.	58
FIGURA 37: QUATRO MOLÉCULAS POR CÉLULA UNITÁRIA E LIGAÇÕES HIDROGÊNIO DA L-ISOLEUCINA.	59
FIGURA 38: DUAS MOLÉCULAS POR CÉLULA UNITÁRIA E LIGAÇÕES HIDROGÊNIO DA DL-ISOLEUCINA.	59
FIGURA 39: APARATO EXPERIMENTAL USADO NAS MEDIDAS DE ESPALHAMENTO RAMAN À TEMPERATURA AMBIENTE.....	60
FIGURA 40: ESPECTROS RAMAN A TEMPERATURA AMBIENTE DOS CRISTAIS L E DL ISOLEUCINA NA REGIÃO ESPECTRAL ENTRE 20 E 636 cm^{-1}	62
FIGURA 41: ESPECTROS RAMAN A TEMPERATURA AMBIENTE DOS CRISTAIS L E DL ISOLEUCINA NA REGIÃO ESPECTRAL ENTRE 648 E 1223 cm^{-1}	64
FIGURA 42: ESPECTROS RAMAN A TEMPERATURA AMBIENTE DOS CRISTAIS L E DL ISOLEUCINA NA REGIÃO ESPECTRAL ENTRE 1220 E 1720 cm^{-1}	66
FIGURA 43: ESPECTROS RAMAN A TEMPERATURA AMBIENTE DOS CRISTAIS L E DL ISOLEUCINA NA REGIÃO ESPECTRAL ENTRE 2800 E 3135 cm^{-1}	68

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: TODAS AS 14 REDES DE BRAVAIS ORGANIZADAS EM FAMÍLIAS CRISTALINAS.....	19
TABELA 2: COMPARAÇÃO DOS NÚMEROS DE ONDA DAS BANDAS RAMAN OBSERVADAS NOS CRISTAIS DE L E DL ISOLEUCINA, BEM COMO IDENTIFICAÇÃO TENTATIVA DAS MESMAS USANDO RESULTADOS ANTERIORES DE MEDIDAS RAMAN E INFRAVERMELHO. (CONVENÇÃO: REDE: VIBRAÇÃO DA REDE; T = TORÇÃO; Δ = DEFORMAÇÃO; R = BALANÇO; W = ABANANDO; N = ESTIRAMENTO; Γ = VIBRAÇÃO FORA DO PLANO DE VIBRAÇÃO; AS = ASSIMÉTRICO.) PARTE 1.....	69
TABELA 3: COMPARAÇÃO DOS NÚMEROS DE ONDA DAS BANDAS RAMAN OBSERVADAS NOS CRISTAIS DE L E DL ISOLEUCINA, BEM COMO IDENTIFICAÇÃO TENTATIVA DAS MESMAS USANDO RESULTADOS ANTERIORES DE MEDIDAS RAMAN E INFRAVERMELHO. (CONVENÇÃO: REDE: VIBRAÇÃO DA REDE; T = TORÇÃO; Δ = DEFORMAÇÃO; R = BALANÇO; W = ABANANDO; N = ESTIRAMENTO; Γ = VIBRAÇÃO FORA DO PLANO DE VIBRAÇÃO; AS = ASSIMÉTRICO.) PARTE 2.....	70
TABELA 4: COMPARAÇÃO DOS NÚMEROS DE ONDA DAS BANDAS RAMAN OBSERVADAS NOS CRISTAIS DE L E DL ISOLEUCINA, BEM COMO IDENTIFICAÇÃO TENTATIVA DAS MESMAS USANDO RESULTADOS ANTERIORES DE MEDIDAS RAMAN E INFRAVERMELHO. (CONVENÇÃO: REDE: VIBRAÇÃO DA REDE; T = TORÇÃO; Δ = DEFORMAÇÃO; R = BALANÇO; W = ABANANDO; N = ESTIRAMENTO; Γ = VIBRAÇÃO FORA DO PLANO DE VIBRAÇÃO; AS = ASSIMÉTRICO.) PARTE 3.....	71
TABELA 5: COMPARAÇÃO DOS NÚMEROS DE ONDA DAS BANDAS RAMAN OBSERVADAS NOS CRISTAIS DE L E DL ISOLEUCINA, BEM COMO IDENTIFICAÇÃO TENTATIVA DAS MESMAS USANDO RESULTADOS ANTERIORES DE MEDIDAS RAMAN E INFRAVERMELHO. (CONVENÇÃO: REDE: VIBRAÇÃO DA REDE; T = TORÇÃO; Δ = DEFORMAÇÃO; R = BALANÇO; W = ABANANDO; N = ESTIRAMENTO; Γ = VIBRAÇÃO FORA DO PLANO DE VIBRAÇÃO; AS = ASSIMÉTRICO.) PARTE 4.....	72

Sumário

AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	8
ABSTRACT.....	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
Capítulo 01: Introdução	15
Capítulo 02: Fundamentação Teórica	17
2.1. Introdução aos Cristais.....	17
2.2. Difração de Ondas Eletromagnéticas por Cristais.....	20
2.2.1. Espalhamento Elástico de Fótons em Cristais	23
2.3. Vibrações da Rede Cristalina.....	25
2.4. Vibração de Moléculas Poliatômicas.....	32
2.5. Efeito RAMAN.....	35
2.5.1. Atividade no RAMAN (Clássico)	36
2.5.2. Atividade no RAMAN (Quântico)	37
Capítulo 03: AMINOÁCIDOS.....	46
3.1. OS ALPHA-AMINOÁCIDOS.....	46
3.1.1. Interações entre os ALPHA-AMINOÁCIDOS.....	47
3.1.2. Classificação dos ALPHA-AMINOÁCIDOS.....	47
3.1.3. ATIVIDADE ÓTICA.....	48
3.1.4. Os 20 Tipos de Aminoácidos Proteicos:.....	49
3.1.5. Alguns Resultados Sobre Aminoácidos Submetidos a Condições Extremas.....	52
3.1.6. ISOLEUCINA.....	54
Capítulo 04: Procedimento Experimental.....	55
4.1. Crescimento dos Cristais de L e DL Isoleucina.....	55
Capítulo 05: Resultados	57
5.1. Estrutura da L e da DL ISOLEUCINA.....	57
5.2. Medidas de Espalhamento RAMAN	60
5.3. Propriedades Vibracionais dos Cristais de L e DL Isoleucina.....	61
5.3.1. Espectros Raman da Isoleucina nas Formas L e DL na Região Espectral A: 20-636 cm ⁻¹	61
5.3.2. Espectros Raman da Isoleucina nas Formas L e DL na Região Espectral B: 648-1223 cm ⁻¹	63

5.3.3.	Espectros Raman da Isoleucina nas Formas L e DL na Região Espectral C: 1220-1720 cm ⁻¹	65
5.3.4.	Espectros Raman da Isoleucina nas Formas L e DL na Região Espectral D: 2800-3135 cm ⁻¹	67
Capítulo 06:	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	73
REFERÊNCIAS.....		74

Capítulo 01: Introdução

Sabe-se que os aminoácidos são as unidades básicas que compõem as proteínas, estruturas essenciais para a ocorrência da vida como a conhecemos. A partir de um conjunto de vinte aminoácidos podemos construir diferentes proteínas, enzimas e outros tecidos existentes nos organismos vivos onde suas propriedades serão determinadas pelo número e sequência de aminoácidos na cadeia.

O estudo dos aminoácidos e de seus complexos é importante não só pelo aspecto biológico das amostras ou por ter importância na física básica pela busca de maior entendimento acerca das ligações de hidrogênio, mas também porque estes materiais apresentam algumas propriedades interessantes como piezoelectricidade (IITAKA, 1958), ferroelectricidade (HEREDIA et al., 2012) e efeitos de ótica não linear (KUMAR et al., 2008).

Os aminoácidos são bastante versáteis no que se refere à formação de complexos podendo se ligar a uma infinidade de outras moléculas como: metais (WOJCIECHOWSKA et al., 2013), ácidos (RAJKUMAR e RAMAKRISHNAN, 2000), moléculas orgânicas (NANDHINI, KRISHNAKUMAR e NATARAJAN, 2001) e incluindo outros aminoácidos formando dipeptídeos (GÖRBITZ e BACKE, 1996) e polipeptídeos, ou inorgânicas formando diversos complexos com propriedades distintas. Assim estudar os aminoácidos individualmente é naturalmente o primeiro passo para o entendimento das propriedades das amostras complexadas.

Dentre as diversas técnicas utilizadas para o estudo e caracterização de aminoácidos, pode-se destacar a Difração de Raios X e a espectroscopia Raman, que serão as técnicas utilizadas na execução deste trabalho. Uma vez que os aminoácidos são formados predominantemente por ligações de hidrogênio, a técnica de espectroscopia Raman pode fornecer informações a respeito do comprimento das ligações, além de ser sensível a alterações oriundas de deuteração ou dopagem e transições de fase com temperatura e pressão. As ligações de hidrogênio são as responsáveis pela estabilidade da estrutura cristalina do cristal e em parte por suas propriedades físicas e químicas.

Outro ponto importante é o polimorfismo (propriedade pela qual substâncias quimicamente iguais apresentam propriedades físicas diferentes) apresentado por

alguns aminoácidos. Muitas formas polimórficas são observadas para alguns aminoácidos tanto em condições normais de pressão e temperatura como em experimentos variando temperatura e pressão.

Podemos ainda destacar em um aminoácido (a L-Alanina (FUNNELL, MARSHALL e PEARSONS, 2011)) foi observada a amorfização de sua estrutura em pressões de aproximadamente 13 GPa. Embora em outros aminoácidos tenham sido atingidas pressões bem mais altas (na L-asparagina mono-hidratada chegou-se a 29 GPa (SILVA et al. 2015)) nenhum outro caso de amorfização foi reportado.

Neste trabalho procurou-se investigar as propriedades vibracionais de cristais do aminoácido Isoleucina, $C_6H_{13}NO_2$, nas formas L e DL, por espectroscopia Raman à temperatura ambiente. O interesse neste tipo de trabalho se faz pois muitos trabalhos têm sido publicados comparando as propriedades destas duas formas, mas ainda não é perfeitamente entendido o porquê de em alguns casos as duas formas terem comportamento parecido quando submetidos à variação de pressão ou temperatura e em outros um comportamento distinto.

No capítulo 2 apresento a parte teórica deste trabalho, com um breve apanhado da teoria de cristais, em especial cristais harmônicos, e da condição de difração dos mesmos, bem como da existência de fônons. Apresento também um estudo das vibrações no nível de molécula e do efeito Raman com suas condições de existência no tratamento clássico e quântico.

No capítulo 3 apresento uma descrição dos alpha-aminoácidos, com suas interações e classificação. Também foi feito um levantamento de resultados anteriores sobre os aminoácidos em condições extremas. E por fim falou-se um pouco da Isoleucina.

No capítulo 4 apresento o modo como os cristais foram crescidos.

No capítulo 5 apresento os resultados deste trabalho, com uma descrição estrutural da L e da DL Isoleucina, e descrições do aparelho usado no Raman. Depois seguem as medidas e a classificação dos modos Raman.

No capítulo 6 apresento a conclusão deste trabalho destacando semelhanças entre a L e a DL Isoleucina.

Capítulo 02: Fundamentação Teórica

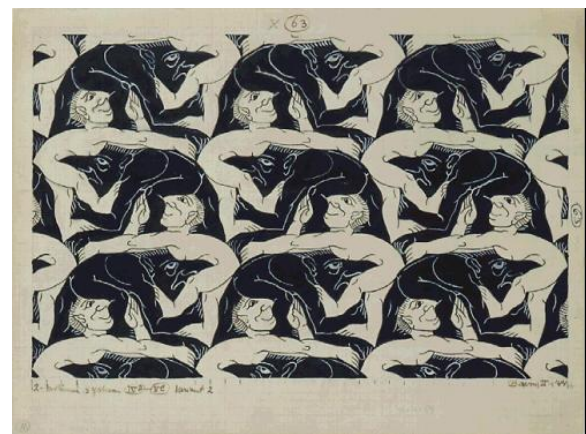
2.1. Introdução aos Cristais

Tal como nos quadros de Escher abaixo que contêm certa simetria e repetição, um cristal consiste na repetição de uma base de átomos, íons ou moléculas, que conserva composição, arranjo e orientação. Na (Figura 1) por exemplo, o desenho de lagartos, peixes e morcegos baseia-se numa grade de triângulos, mas a repetição exata só é possível através da divisão do padrão em hexágonos. Enquanto que na (Figura 2) a repetição se dá por planos deslizantes (translação + reflexão.)

FIGURA 1: LAGARTOS, PEIXES E MORCEGOS.
ESCHER. N. 85. 1952



FIGURA 2: PESSIMISTA – OTIMISTA. ESCHER. N. 63. 1944



FONTE: <http://www.mcescher.com> (2017)

Uma rede cristalina ou rede direta pode ser definida associando um ponto matemático a cada base do cristal, onde o arranjo de átomos, íons ou moléculas é o mesmo da perspectiva de quaisquer dois pontos da rede. Quando a diferença entre dois pontos (adjacentes) quaisquer da rede (\vec{r} e \vec{r}') é dada pela combinação linear em múltiplos inteiros (u_1, u_2, u_3) dos vetores de translação ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) diz-se que a rede é primitiva. (Equação 1). (Qualquer vetor que liga dois pontos da rede pode ser um vetor de translação.)

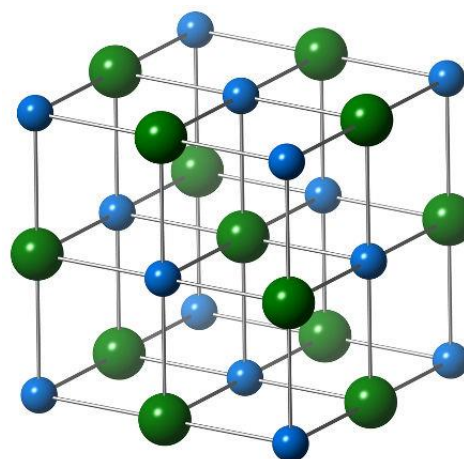
$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 = \vec{r} + \vec{T} \quad (1)$$

A célula unitária do cristal é um paralelepípedo, cujos lados adjacentes são formados pelos eixos cristalinos, que podem ser eixos primitivos: os vetores de

translação que obedecem a (Equação 1) acima ou não primitivos. Eixos não primitivos podem ser usados para uma melhor visualização da simetria do cristal, mas a célula com eixos primitivos é a de menor volume.

FIGURA 3: ESTRUTURA DO CLORETO DE SÓDIO.
ÍONS. Na^+ (AZUL) E Cl^- (VERDE).

São exemplos de estrutura cristalina (rede mais base): a estrutura do cloreto de sódio (Figura 3) com base formada pelos íons: Na^+ e Cl^- e o cristal de Isoleucina (será visto no capítulo 5) onde a base é composta por duas moléculas cristalograficamente independentes: uma na forma trans e outra na forma gauche I.



FONTE: <http://brasilecola.uol.com.br> (2017)

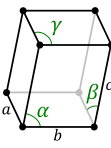
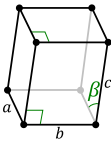
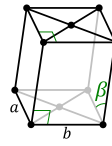
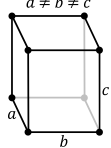
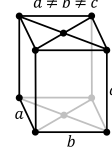
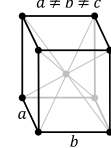
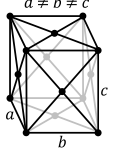
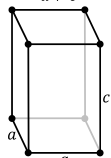
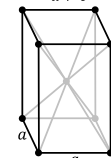
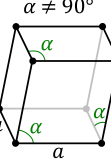
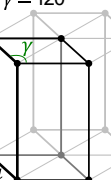
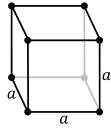
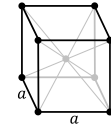
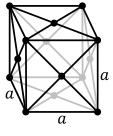
A toda estrutura cristalina (rede mais base) é possível aplicar operações de simetria que transformam a estrutura nela própria. Essas operações podem ser simórficas ou não-simórficas:

- Operações simórficas segundo Ashcroft (2011, p. 122):
 1. Translações por meio de vetores da rede de Bravais [rede cristalina];
 2. Operações que deixam um ponto em particular da rede fixo;
 3. Operações que podem ser construídas por sucessivas aplicações das operações do tipo (1) ou (2).
- Além dos tipos (1), (2) e (3), quando a base tiver um tamanho próximo ao tamanho da rede, aparecem também as seguintes operações não-simórficas segundo Ashcroft (2011, p. 136):
 4. Eixos parafuso: Uma estrutura cristalina com um eixo parafuso é trazida para coincidir consigo mesma por translação mediante um vetor que não está na rede de Bravais [rede cristalina], seguida de uma rotação em torno do eixo definida pela translação;
 5. Planos deslizantes: Uma estrutura cristalina com um plano deslizante é trazida para coincidir consigo mesma por translação mediante um vetor que não está na rede de Bravais [rede cristalina], seguida de uma reflexão em um plano que contém aquele vetor.

A tentativa de construir uma rede que fosse invariante sob operações simórficas teve como consequência a imposição de certas restrições nos eixos. Cada tipo de restrição leva a um tipo especial de rede chamado rede de Bravais. Surgem então 14 possibilidades de grupos de simetria espaciais ou 14 redes de Bravais possíveis.

Quando se considera apenas um subconjunto das operações simórficas, operações tipo (2), aparecem 7 grupos de simetria pontuais possíveis ou 7 sistemas cristalinos.

Tabela 1: Todos as 14 redes de Bravais organizadas em famílias cristalinas.

FAMÍLIA CRISTALINA	SISTEMA DE REDE	14 REDES DE BRAVAIS			
		SÍMPLES	BASE CENTRADA	CORPO CENTRADO	FACE CENTRADA
	TRICLÍNICO $a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				
	MONOCLÍNICO $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$ 	$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$ 		
	ORTORRÔMBICO $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
	TETRAGONAL $a = b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq c$ 		$a \neq c$ 	
HEXAGONAL	ROMBOEDRAL OU TRIGONAL $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$	$\alpha \neq 90^\circ$ 			
	HEXAGONAL $a = b \neq c$ e $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$\gamma = 120^\circ$ 			
	CÚBICO $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

FONTE: Kittel (2006, p. 08)

2.2. Difração de Ondas Eletromagnéticas por Cristais

Segundo Kittel (2006, p. 24) qualquer propriedade física do cristal é invariante sob uma operação de translação. Assim a concentração de elétrons é periódica na forma:

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}) \quad (2)$$

Essa é uma situação ideal para uma série de Fourier. Expandindo a concentração de elétrons em série de Fourier temos:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad \text{onde} \quad n_{\vec{G}} = \frac{1}{V_C} \int_{\text{célula}} n(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} dV \quad (3)$$

Onde ' V_C ' é o volume da célula unitária e ' \vec{r} ' é um ponto da rede cristalina.

O problema agora consiste em encontrar os vetores ' \vec{G} ' tais que a concentração de elétrons seja invariante sob uma translação. Define-se então o espaço recíproco ou espaço dos vetores de onda. Em particular, existem vetores ' \vec{b}_i ' no espaço recíproco satisfazendo a seguinte relação com os vetores ' \vec{a}_j ' primitivos:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (4)$$

Em Hsu (1972, p. 16) encontramos que:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (5)$$

Tais vetores definem uma nova rede associada ao cristal chamada de rede recíproca. Escrevendo ' \vec{G} ' como uma combinação linear em múltiplos inteiros dos vetores da rede recíproca temos:

$$\vec{G} = v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3 \quad (6)$$

O que deixa a concentração de elétrons invariante.

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}} = n(\vec{r})$$

Pois: $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) = \exp[i(v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3) \cdot (u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3)] =$
 $= \exp[i2\pi(v_1u_1 + v_2u_2 + v_3u_3)] = 1$, Onde usou-se a (Equação 1).

Kittel (2006, p. 27) também define uma amplitude de espalhamento proporcional ao campo elétrico aplicado.

$$\|\vec{E}\| \propto F = \int_{\text{cristal}} n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} dV \quad (7)$$

Onde $\Delta\vec{k}$ é a variação do vetor de onda ou vetor de espalhamento.

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} \quad \text{ou} \quad \vec{k}' = \vec{k} + \Delta\vec{k}$$

Substituindo a série de Fourier (Equação 3) da concentração de elétrons na amplitude de espalhamento (Equação 7) temos:

$$F = \sum_{\vec{G}} \int n_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}-\Delta\vec{k})\cdot\vec{r}} dV = n_{\vec{G}}V + \sum_{\vec{G} \neq \Delta\vec{k}} 8\pi^3 n_{\vec{G}} \delta^3(\vec{G} - \Delta\vec{k}) \quad (8)$$

Onde usou-se a delta de Dirac: $\delta(x - x') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(x-x')t} dt$.

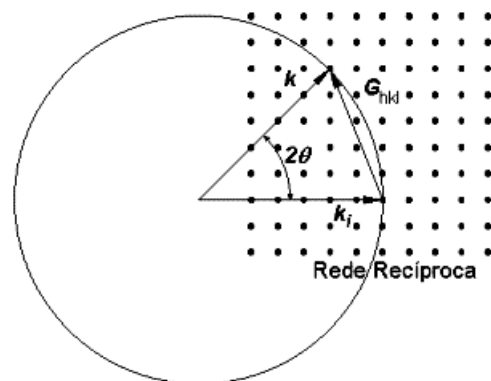
A integral $\iiint_{-\infty}^{+\infty} dV \equiv V$ (todo o cristal);

e $\Delta\vec{k} \neq \vec{G} \Rightarrow \delta^3(\vec{G} - \Delta\vec{k}) = 0$, pela propriedade da delta.

$$\text{Então: } \Delta\vec{k} = \vec{G} \Rightarrow F = Vn_{\vec{G}} \quad (9)$$

A (Figura 4) mostra a esfera de Ewald que ilustra a condição de difração, onde o vetor de onda incidente ' \vec{k}_i ', é posicionado de tal forma a terminar em um ponto da rede recíproca. Então haverá difração quando a esfera construída pelo vetor de onda coincidir com um outro ponto da rede recíproca.

FIGURA 4: ESFERA DE EWALD. REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL DA ESFERA DE REFLEXÃO NO ESPAÇO RECÍPROCO EQUIVALENTE A LEI DE BRAGG. HAVERÁ DIFRAÇÃO SEMPRE QUE A VARIAÇÃO DO VETOR DE ONDA ' $\Delta\vec{k}$ ' FOR IGUAL A UM VETOR DA REDE RECÍPROCA ' \vec{G} '.



FONTE:
<http://www.las.inpe.br/~cesar/Infrared/rheed.htm>
 (2017)

Aplicando a condição ' $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ ' na amplitude de espalhamento e dividindo o cristal em N células iguais temos:

$$F(\vec{G}) = N \int_{\text{célula}} n(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} dV = NS(\vec{G}) \quad (10)$$

Com $\vec{r} = 0$ em um dos vértices. Onde $S(\vec{G})$ é chamado fator de estrutura.

Reescrevendo a concentração de elétrons como uma combinação em termos das contribuições de cada átomo 'j' temos:

$$n(\vec{r}) = \sum_j n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (11)$$

Substituindo na (Equação 10) do fator de estrutura temos:

$$S(\vec{G}) = \sum_j \int n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} dV = \sum_j e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j} \int n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}} dV$$

Com $\vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}_j$ e

$$f_j(\vec{G}) = \int n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}} dV \quad (12)$$

Onde $f_j(\vec{G})$ é a transformada de Fourier da concentração de elétrons de cada átomo chamado fator de forma atômico.

Como:

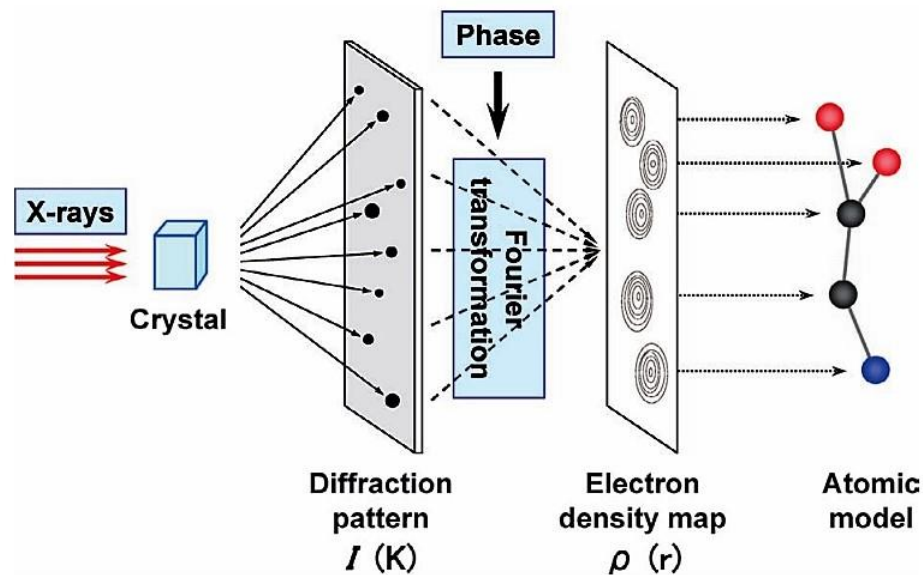
$$\vec{G} \cdot \vec{r}_j = (v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3) \cdot (x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3) = 2\pi(v_1x_j + v_2y_j + v_3z_j)$$

A amplitude de espalhamento é agora expressa como:

$$F(\vec{G}) = N \sum_j f_j(\vec{G}) \exp[-i2\pi(v_1x_j + v_2y_j + v_3z_j)] \quad (13)$$

A (Figura 5) ilustra como se resolve uma estrutura: O cristal é submetido a um feixe de raios X e gera uma figura de difração no espaço recíproco. Então é feita uma transformada de Fourier para transformar a figura de difração no mapa da densidade eletrônica no espaço direto e assim poder resolver a estrutura.

FIGURA 5: RESOLVENDO UMA ESTRUTURA USANDO DIFRAÇÃO DE RAIOS X.



FONTE: <http://www.rigaku.com/newsletters/mabu/august2015/intro.to.single.crystal.x-ray.analysis.pdf> (2017)

2.2.1. Espalhamento Elástico de Fótons em Cristais

No espalhamento elástico a energia do fóton é conservada e, portanto, também a frequência:

$$E = E' \Rightarrow \hbar\omega = \hbar\omega' \Rightarrow ck = ck' \Rightarrow k^2 = k'^2 \quad (14)$$

Onde 'k' é o número de onda. Usando a condição de difração (Equação 9):

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G} \Rightarrow \vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$$

Substituindo:

$$\|\vec{k} + \vec{G}\|^2 = k^2 \Rightarrow k^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = k^2 \Rightarrow 2\vec{k} \cdot \vec{G} = -G^2 \quad (15)$$

Trocando \vec{G} por $-\vec{G}$:

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \Rightarrow 2k\sin(\theta) = \|\vec{G}\| \quad (16)$$

É possível demonstrar que:

$$d(hkl) = \frac{2\pi}{\|\vec{G}\|} \Rightarrow \|\vec{G}\| = \frac{2\pi}{d(hkl)} \quad (17)$$

Onde hkl são os índices que definem o vetor \vec{G} . Usando a (Equação 16):

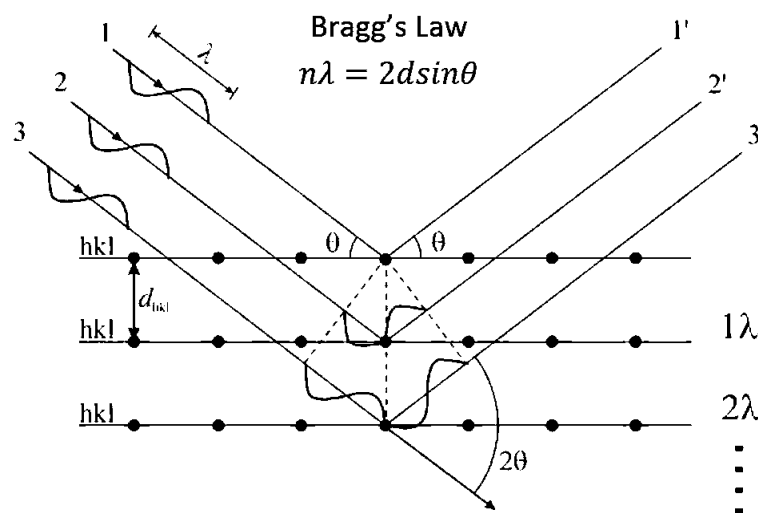
$$2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\theta) = \frac{2\pi}{d(hkl)} \Rightarrow 2d(hkl) \sin(\theta) = \lambda$$

Dividindo 'hkl' pelo seu fator em comum encontramos os índices de Miller do plano. Substituindo chegamos na lei de Bragg:

$$2d\left(\frac{h}{n} \frac{k}{n} \frac{l}{n}\right) \sin(\theta) = \lambda \Rightarrow 2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (18)$$

A (Figura 6) ilustra mais uma vez a condição de difração em um cristal, dessa vez com o uso da lei de Bragg.

FIGURA 6: ILUSTRAÇÃO DA LEI DE BRAGG. A DIFERENÇA DE CAMINHO ÓPTICO ENTRE DOIS RAIOS É $2d \sin(\theta)$, ONDE 'D' É A DISTÂNCIA ENTRE OS PLANOS CONSIDERADOS, E 'θ' O ÂNGULO DE INCIDÊNCIA.



FONTE: <https://oceanografiaeafins.wordpress.com/category/diario-de-bordo/page/2/> (2017)

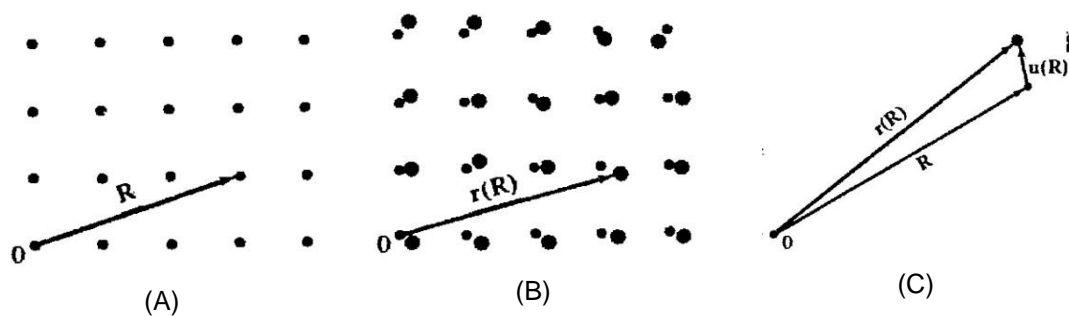
2.3. Vibrações da Rede Cristalina

Um cristal pode apresentar desde uma estrutura simples: composta de uma base monoatômica dos gases inertes (gases nobres) ou uma estrutura complexa cuja a base é constituída por moléculas. Podemos ter potenciais de Lennard–Jones no caso simples, podemos ter cristais iônicos com potenciais de Madelung ou no caso complexo podemos ter cristais covalentes. Por uma questão de conveniência matemática utiliza-se o modelo mais simples. O objetivo é demonstrar a existência e diferença das energias de vibração do cristal.

Considere uma estrutura cristalina com base monoatômica e as seguintes suposições:

1. A posição média dos átomos coincide com os sítios da rede (Figura 7a);
2. Os átomos oscilam em pequenos deslocamentos (menor que a distância interatômica) em torno da posição de equilíbrio (Figura 7b);
3. A posição instantânea é dada pela relação: $\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R})$, (Figura 7c).

FIGURA 7: (A) POSIÇÃO MÉDIA DOS ÁTOMOS NA REDE CRISTALINA. (B) UMA CONFIGURAÇÃO INSTANTÂNEA DOS ÁTOMOS EM PARTICULAR. (C) RELAÇÃO ENTRE A POSIÇÃO MÉDIA, A POSIÇÃO INSTANTÂNEA E A PERTURBAÇÃO.



FONTE: Ashcroft (2011, p. 458,459)

A energia potencial do cristal é a soma das contribuições de cada par de átomos em função da posição instantânea:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \phi[\vec{r}(\vec{R}) - \vec{r}(\vec{R}')] = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \phi[\vec{R} - \vec{R}' + \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')] \quad (19)$$

Expandindo a energia potencial em série de Taylor:

$$f(\vec{r} + \vec{a}) = f(\vec{r}) + \vec{a} \cdot \nabla f(\vec{r}) + \frac{1}{2!} (\vec{a} \cdot \nabla)^2 f(\vec{r}) + \frac{1}{3!} (\vec{a} \cdot \nabla)^3 f(\vec{r}) + \dots \quad (20)$$

Temos:

$$\begin{aligned}
 U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \phi[\vec{R} - \vec{R}'] + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} [\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')] \cdot \nabla \phi[\vec{R} - \vec{R}'] \\
 + \frac{1}{4} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \{[\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')] \cdot \nabla\}^2 \phi[\vec{R} - \vec{R}'] + \dots
 \end{aligned} \quad (21)$$

No equilíbrio não há força líquida em nenhum átomo:

$$\vec{F}^{eq.} = - \sum_{\vec{R}'} \nabla \phi[\vec{R} - \vec{R}'] \equiv 0 \quad (22)$$

O primeiro termo é a energia de equilíbrio que é uma constante:

$$U^{eq.} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \phi[\vec{R} - \vec{R}'] \quad (23)$$

O segundo termo não nulo recebe o nome de harmônico. Os outros termos são ditos anarmônicos.

$$U^{harm.} = \frac{1}{4} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \{[\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')] \cdot \nabla\}^2 \phi[\vec{R} - \vec{R}'] \quad (24)$$

Desenvolvendo a expressão harmônica:

$$\begin{aligned}
 \{[\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')] \cdot \nabla\}^2 &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} [u_{\mu}(\vec{R}) - u_{\mu}(\vec{R}')] \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} [u_{\nu}(\vec{R}) - u_{\nu}(\vec{R}')] \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} = \\
 &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} u_{\mu}(\vec{R}) \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} u_{\nu}(\vec{R}) \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} - \sum_{\mu} \sum_{\nu} u_{\mu}(\vec{R}) \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} u_{\nu}(\vec{R}') \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} \\
 &\quad - \sum_{\mu} \sum_{\nu} u_{\mu}(\vec{R}') \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} u_{\nu}(\vec{R}) \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} u_{\mu}(\vec{R}') \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} u_{\nu}(\vec{R}') \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} = \\
 &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} u_{\mu}(\vec{R}) \left\{ \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} u_{\nu}(\vec{R}) \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} + u_{\nu}(\vec{R}) \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} \right\} \\
 &\quad - \sum_{\mu} \sum_{\nu} u_{\mu}(\vec{R}) \left\{ \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} u_{\nu}(\vec{R}') \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} + u_{\nu}(\vec{R}') \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} \right\} \\
 &\quad - \sum_{\mu} \sum_{\nu} u_{\mu}(\vec{R}') \left\{ \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} u_{\nu}(\vec{R}) \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} + u_{\nu}(\vec{R}) \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} \right\} \\
 &\quad + \sum_{\mu} \sum_{\nu} u_{\mu}(\vec{R}') \left\{ \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} u_{\nu}(\vec{R}') \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} + u_{\nu}(\vec{R}') \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{\mu} \sum_{\nu} u_{\mu}(\vec{R}') \left\{ \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} u_{\nu}(\vec{R}') \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} + u_{\nu}(\vec{R}') \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} \right\} \\
 & \{ [\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')] \cdot \nabla \}^2 \phi = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \{ u_{\mu}(\vec{R}) u_{\nu}(\vec{R}) \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} \phi - u_{\mu}(\vec{R}) u_{\nu}(\vec{R}') \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} \phi \} + \\
 & + \sum_{\mu} \sum_{\nu} \{ u_{\mu}(\vec{R}') u_{\nu}(\vec{R}') \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} \phi - u_{\mu}(\vec{R}') u_{\nu}(\vec{R}) \frac{\partial}{\partial r_{\mu}} \frac{\partial}{\partial r_{\nu}} \phi \} = \\
 & = \sum_{\mu} \sum_{\nu} [u_{\mu}(\vec{R}) - u_{\mu}(\vec{R}')] \frac{\partial^2 \phi}{\partial r_{\mu} \partial r_{\nu}} [u_{\nu}(\vec{R}) - u_{\nu}(\vec{R}')]
 \end{aligned}$$

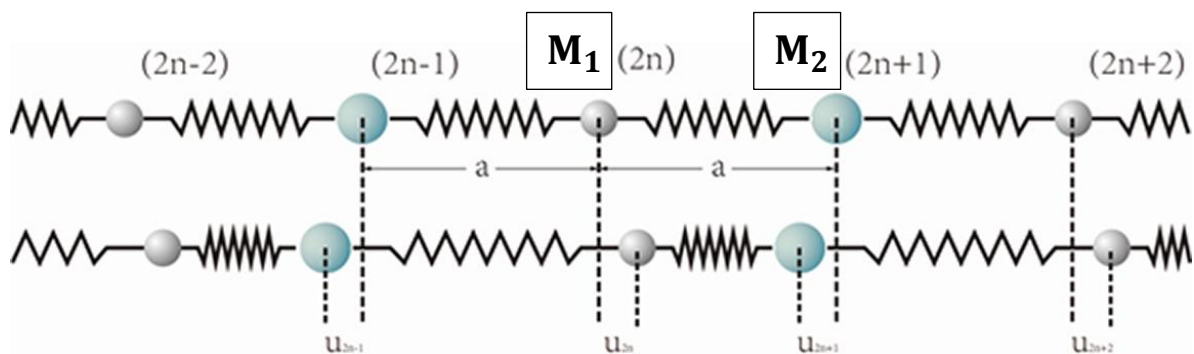
Onde usou-se a (Equação 22). Assim na aproximação harmônica a energia potencial de interação fica:

$$U \approx \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \sum_{\mu\nu} [u_{\mu}(\vec{R}) - u_{\mu}(\vec{R}')] \frac{\partial^2 \phi[\vec{R} - \vec{R}']}{\partial r_{\mu} \partial r_{\nu}} [u_{\nu}(\vec{R}) - u_{\nu}(\vec{R}')] \quad (25)$$

Aplicação: Rede unidimensional com uma base diatômica.

Considere uma corrente linear na qual átomos alternados tem massas M_1 e M_2 e apenas vizinhos mais próximos interagem (Figura 8). Seja ‘d’ a distância entre átomos de um mesmo tipo e ‘a’ a distância entre átomos diferentes na posição de equilíbrio.

FIGURA 8: CORRENTE LINEAR DIATÔMICA SENDO DESLOCADA DE SUA POSIÇÃO DE EQUILÍBRIO.



FONTE: <https://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/51575.pdf> (2017)

A energia potencial de interação pode então ser escrita como:

$$U = \frac{1}{2} C \sum_n [u_1(nd) - u_2(nd)]^2 + \frac{1}{2} C \sum_n [u_2(nd) - u_1([n + 1]d)]^2 \quad (26)$$

Aplicando: $\vec{F} = -\nabla U$ em cada átomo chegamos nas equações de movimento:

$$\begin{cases} M_1 \ddot{u}_1(md) = -\frac{\partial U}{\partial u_1(md)} \\ M_2 \ddot{u}_2(md) = -\frac{\partial U}{\partial u_2(md)} \end{cases} \quad (27)$$

Derivando em cada termo na (Equação 27):

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial u_1(md)} &= \frac{1}{2}C \sum_n 2[u_1(nd) - u_2(nd)]\delta_{m,n} - \frac{1}{2}C \sum_n 2[u_2(nd) - u_1([n+1]d)]\delta_{m,n+1} = \\ &= C[u_1(md) - u_2(md)] - C[u_2([m-1]d) - u_1(md)] = \\ &= C[2u_1(md) - u_2([m-1]d) - u_2(md)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial u_2(md)} &= -\frac{1}{2}C \sum_n 2[u_1(nd) - u_2(nd)]\delta_{m,n} + \frac{1}{2}C \sum_n 2[u_2(nd) - u_1([n+1]d)]\delta_{m,n} = \\ &= -C[u_1(md) - u_2(md)] + C[u_2(md) - u_1([m+1]d)] = \\ &= C[2u_2(md) - u_1(md) - u_1([m+1]d)] \end{aligned}$$

Chegamos no sistema de equações diferenciais acopladas:

$$\begin{cases} M_1 \ddot{u}_1(md) = -C[2u_1(md) - u_2([m-1]d) - u_2(md)] \\ M_2 \ddot{u}_2(md) = -C[2u_2(md) - u_1(md) - u_1([m+1]d)] \end{cases} \quad (28)$$

Procuramos soluções que representem ondas progressivas com diferentes amplitudes, e mesma frequência angular ' ω ' e vetor de onda ' k '.

$$\begin{cases} u_1(md) = \varepsilon_1 \exp[i(kmd - \omega t)] \\ u_2(md) = \varepsilon_2 \exp[i(kmd - \omega t)] \end{cases} \quad (29)$$

Utilizando a condição de contorno periódica de Born-von Karman:

$$\begin{cases} u_1([N+1]d) = u_1(d) ; u_1(0) = u_1(Nd) \\ u_2([N+1]d) = u_2(d) ; u_2(0) = u_2(Nd) \end{cases} \Rightarrow e^{ikNd} = 1 \Rightarrow k = \frac{2n\pi}{Nd} \quad (30)$$

Segundo Ashcroft (2011, p. 468,471): Há apenas N valores de ' k ' consistentes que produzem soluções distintas. Consideremos que sejam valores entre $-\pi/d$ e $+\pi/d$ [primeira zona de Brillouin].

Substituindo as soluções (Equação 29) no sistema (Equação 28) e desenvolvendo:

$$\begin{cases} -M_1\omega^2\varepsilon_1 = -2C\varepsilon_1 + C\varepsilon_2 + C\varepsilon_2e^{-ikd} \\ -M_2\omega^2\varepsilon_2 = -2C\varepsilon_2 + C\varepsilon_1 + C\varepsilon_1e^{ikd} \end{cases} \quad (31)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} (2C - M_1\omega^2)\varepsilon_1 - C(1 + e^{-ikd})\varepsilon_2 = 0 \\ -C(1 + e^{ikd})\varepsilon_1 + (2C - M_2\omega^2)\varepsilon_2 = 0 \end{cases}$$

Para encontrar uma solução não trivial temos:

$$\det \begin{vmatrix} (2C - M_1\omega^2) & -C(1 + e^{-ikd}) \\ -C(1 + e^{ikd}) & (2C - M_2\omega^2) \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow$$

Desenvolvendo:

$$(2C - M_1\omega^2)(2C - M_2\omega^2) - C^2(1 + e^{-ikd})(1 + e^{ikd}) = 0 \Rightarrow$$

$$4C^2 - 2CM_2\omega^2 - 2CM_1\omega^2 + M_1M_2\omega^4 - C^2(1 + e^{ikd} + e^{-ikd} + 1) = 0 \Rightarrow$$

Chegamos na equação de 4º grau da relação de dispersão:

$$M_1M_2\omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2[1 - \cos(kd)] = 0 \quad (32)$$

Procurando o discriminante:

$$\Delta = b^2 - 4ac = 4C^2(M_1 + M_2)^2 - 4M_1M_22C^2[1 - \cos(kd)]$$

$$\Delta = 4C^2\{M_1^2 + 2M_1M_2 + M_2^2 - 2M_1M_2[1 - \cos(kd)]\}$$

$$\Delta = 4C^2[M_1^2 + M_2^2 + 2M_1M_2 \cos(kd)]$$

Chegamos:

$$\omega^2 = \frac{C}{M_1M_2} [M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1M_2 \cos(kd)}] \quad (33)$$

Para pequenos valores de 'kd' no limite da primeira zona de Brillouin:

$$\cos(kd) \approx 1 - \frac{1}{2}(kd)^2 \Rightarrow$$

Substituindo na relação de dispersão (Equação 33):

$$M_1^2 + M_2^2 + 2M_1M_2 \left[1 - \frac{1}{2}(kd)^2\right] = (M_1 + M_2)^2 - M_1M_2(kd)^2 =$$

$$(M_1 + M_2)^2 \left[1 - \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} (kd)^2 \right]$$

Chegamos:

$$\omega^2 = \frac{C}{M_1 M_2} (M_1 + M_2) \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} (kd)^2} \right]$$

Usando mais uma aproximação:

$$\sqrt{1 - x^2} \approx 1 - \frac{1}{2} x^2$$

$$\omega^2 \approx \frac{C}{M_1 M_2} (M_1 + M_2) \left[1 \pm \left(1 - \frac{1}{2} \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} (kd)^2 \right) \right]$$

Temos:

$$\begin{cases} \omega_1^2 \approx 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) & (\text{ramo ótico}) \\ \omega_2^2 \approx \frac{1}{2} \frac{C}{(M_1 + M_2)} (kd)^2 & (\text{ramo acústico}) \end{cases} \quad (34)$$

Substituindo esses valores no sistema (Equação 31) com $k = 0$:

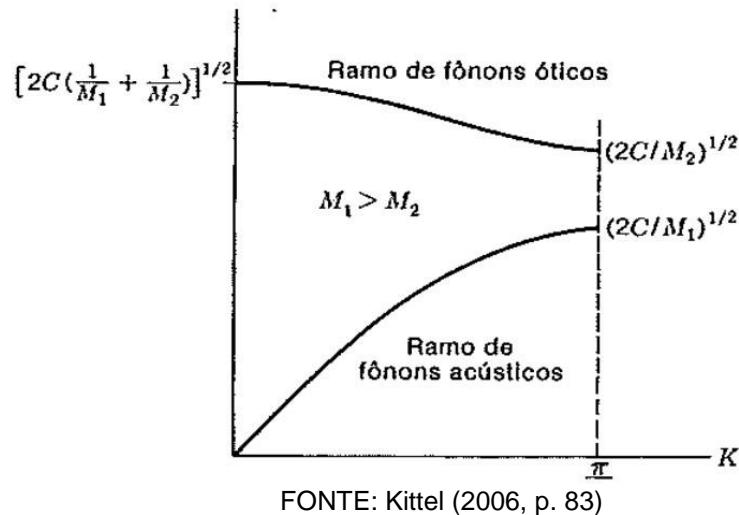
$$\begin{cases} \varepsilon_1 = -\frac{M_2}{M_1} \varepsilon_2, & \text{para } \omega = \omega_1 \text{ e } k = 0 & (1) \\ \varepsilon_1 = \varepsilon_2, & \text{para } \omega = \omega_2 \text{ e } k = 0 & (2) \end{cases} \quad (35)$$

Sobre a relação das amplitudes (equação 35), Kittel (2006, p. 85) explica que:

1. [no primeiro caso:] Os átomos vibram em sentidos opostos, mas o centro de massa permanece fixo. Se os átomos possuem cargas opostas, [...], podemos excitar um movimento deste tipo com o campo elétrico de uma onda luminosa; é por isso que este ramo é chamado de ramo ótico.
2. [no segundo caso:] [...] Os átomos (e seu centro de massa) se movem no mesmo sentido, como as partículas de uma onda acústica clássica; é por isso que este ramo é chamado de ramo acústico.

O gráfico da relação de dispersão de uma rede diatômica com os dois ramos é visto na (Figura 9):

FIGURA 9: RAMOS ÓTICO E ACÚSTICO DA RELAÇÃO DE DISPERSÃO DE UMA REDE LINEAR DIATÔMICA, MOSTRANDO AS FREQUÊNCIAS LIMITE PARA $K = 0$ E $K = K_{\text{MÁX.}} = \pi / D$.



Segundo Kittel (2006, p. 86) a energia de vibração do cristal é quantizada.

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

O quantum de energia é chamado fônon.

Como existem duas frequências ou dois ramos distintos, existem dois diferentes fônons: fônons acústicos e fônons óticos.

Kittel (2006, p. 88) afirma que: “Quando um fônon de vetor de onda \vec{K} é criado pelo espalhamento inelástico de um fóton ou nêutron de vetor de onda \vec{k} para \vec{k}' , a regra de seleção que governa o processo é: $\vec{k} = \vec{k}' + \vec{K} + \vec{G}$.” Ou seja: fônons são criados pelo espalhamento inelástico de fótons ou nêutrons em cristais.

Kittel (2006, p. 83) afirma também que: “No caso de redes tridimensionais, temos modos longitudinais acústicos (LA) e transversais acústicos (TA) e modos longitudinais óticos (LO) e transversais óticos (TO)”

Outra característica geral de ondas elásticas em cristais com base poliatômica é a existência de banda proibida na relação de dispersão.

2.4. Vibração de Moléculas Poliatômicas

Uma molécula pode ser modelada por um conjunto de osciladores acoplados se estivermos interessados somente no movimento vibracional dos átomos. Podemos colocar o Centro de Massa na origem (Equação 36) e fazer o Momento Angular total igual a zero (Equação 37), o que corresponde a evitar o movimento de translação e rotação da molécula como um todo.

$$\vec{R}_{cm} = \frac{\sum_i m_i \vec{r}_i}{\sum_i m_i} \equiv 0 \quad (36)$$

$$\vec{L}_{total} = \sum_i \vec{r}_i \wedge \vec{p}_i = \sum_i m_i \vec{r}_i \wedge \vec{v}_i \equiv 0 \quad (37)$$

Podemos expandir a energia cinética em torno de um mínimo e utilizar a aproximação do oscilador harmônico:

$$T = T(p_1, p_2, p_3, \dots, p_n)$$

Onde os ' p_j ' são os momentos generalizados.

$$\begin{aligned} T = T_0 + \sum_i \left(\frac{\partial T}{\partial p_i} \right) \Big|_0 p_i + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 T}{\partial p_i \partial p_j} \right) \Big|_0 p_i p_j \\ + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 T}{\partial p_i \partial p_j \partial p_k} \right) \Big|_0 p_i p_j p_k + \dots \end{aligned} \quad (38)$$

No ponto zero não há movimento, todos os momentos são nulos, podemos dizer que nesse ponto a energia cinética é zero, e no ponto de mínimo a derivada primeira deve ser zero. Os termos de ordem mais altas podem ser desprezados:

$$T_0 = 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p_i} \right) \Big|_0 = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial p_i \partial p_j} \right) \Big|_0 = g_{ij} \quad (39)$$

$$T \approx \frac{1}{2} \sum_i \sum_j g_{ij} p_i p_j \quad (40)$$

Podemos fazer o mesmo com a energia potencial e utilizar a aproximação do oscilador harmônico:

$$V = V(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$$

Onde os ' q_j ' são as coordenadas generalizadas.

$$\begin{aligned}
 V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right) \Big|_0 q_i + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) \Big|_0 q_i q_j \\
 + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right) \Big|_0 q_i q_j q_k + \dots
 \end{aligned} \quad (41)$$

A energia potencial inicial é somente o zero da escala e pode ser zero:

$$V_0 = 0, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right) \Big|_0 = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) \Big|_0 = f_{ij} \quad (42)$$

$$V \approx \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} q_i q_j \quad (43)$$

Se as forças derivarem de um potencial o Hamiltoniano é igual a energia total:

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j g_{ij} p_i p_j + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} q_i q_j \quad (44)$$

Usando as equações de Hamilton podemos chegar na equação de movimento:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (45)$$

$$\begin{aligned}
 \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j g_{ij} \left(p_j \frac{\partial p_i}{\partial p_k} + p_i \frac{\partial p_j}{\partial p_k} \right) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j g_{ij} (p_j \delta_{ik} + p_i \delta_{jk}) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j g_{ij} p_j \delta_{ik} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j g_{ij} p_i \delta_{jk} = \frac{1}{2} \sum_j g_{kj} p_j + \frac{1}{2} \sum_i g_{ik} p_i \\
 &= \sum_i g_{ik} p_i
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} &= -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} \left(q_j \frac{\partial q_i}{\partial q_k} + q_i \frac{\partial q_j}{\partial q_k} \right) = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} (q_j \delta_{ik} + q_i \delta_{jk}) \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} q_j \delta_{ik} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} q_i \delta_{jk} = -\frac{1}{2} \sum_j f_{kj} q_j - \frac{1}{2} \sum_i f_{ik} q_i \\
 &= -\sum_i f_{ik} q_i
 \end{aligned}$$

$$\ddot{q}_i = \sum_j g_{ij} \dot{p}_j = - \sum_j \sum_k g_{ij} f_{jk} q_k \quad \text{ou} \quad \ddot{q}_i + \sum_j \sum_k g_{ij} f_{jk} q_k = 0 \quad (46)$$

Essa equação é semelhante a equação de um oscilador harmônico unidimensional, podemos supor uma solução particular harmônica:

$$q_i = A_i \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad , \quad \dot{q}_i = -2\pi\nu A_i \sin(2\pi\nu t + \phi) \quad , \quad \ddot{q}_i = -(2\pi\nu)^2 A_i \cos(2\pi\nu t + \phi)$$

Onde os ' A_i ' são as amplitudes, ' ν ' é a frequência e ' ϕ ' a fase de cada átomo. Substituindo na (Equação 46):

$$\begin{aligned} -(2\pi\nu)^2 A_i \cos(2\pi\nu t + \phi) &= - \sum_j \sum_k g_{ij} f_{jk} A_k \cos(2\pi\nu t + \phi) \\ \Rightarrow \sum_j \sum_k g_{ij} f_{jk} A_k - (2\pi\nu)^2 A_i &= 0 \quad \text{ou} \quad \sum_j \sum_k g_{ij} f_{jk} A_k - (2\pi\nu)^2 \sum_k \delta_{ik} A_k = 0 \\ \text{ou} \quad \sum_k \left(\sum_j g_{ij} f_{jk} - \delta_{ik} \lambda \right) A_k &= 0 \quad \text{onde} \quad \lambda = 4\pi^2 \nu^2 \end{aligned}$$

Que é a equação secular nas amplitudes. Como não queremos a solução trivial o determinante da equação deve ser igual a zero:

$$\begin{bmatrix} \sum_j g_{1j} f_{j1} - \lambda & \cdots & \sum_j g_{1j} f_{jk} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_j g_{ij} f_{j1} & \cdots & \sum_j g_{ij} f_{jk} - \lambda \end{bmatrix} = 0 \quad \text{ou} \quad |\mathbb{G}\mathbb{F} - \mathbb{I}\lambda| = 0 \quad (47)$$

Para cada frequência particular: ($\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda}$), teremos um conjunto de amplitudes. A solução agora depende do tipo particular de frequência e de uma das amplitudes do conjunto. Essas amplitudes podem ser normalizadas:

$$q_{ij} = A_{ij} \cos(2\pi\nu_j t + \phi_j) \quad \text{ou} \quad q_{ij} = B_{ij} \cos(2\pi\nu_j t + \phi_j) \quad \text{onde} \quad B_{ij} = N_j A_{ij}$$

Onde os ' N_j ' são os fatores de normalização. A solução final é a combinação linear das soluções particulares:

$$q_i = \sum_j Q_{0j} q_{ij} = \sum_j Q_{0j} B_{ij} \cos(2\pi\nu_j t + \phi_j) = \sum_j B_{ij} Q_j \quad (48)$$

$$\text{Onde: } Q_j = Q_{0j} \cos(2\pi\nu_j t + \phi_j) \quad (49)$$

Chegamos então nas coordenadas normais, que representam os tipos de vibração fundamentais da molécula.

Sala (2008, p.87) explica que:

As coordenadas normais representam as vibrações fundamentais da molécula e são caracterizadas por alguns átomos se moverem em movimento harmônico simples com mesma frequência. Significa que cada átomo passa pela posição de equilíbrio (ou de máximo deslocamento) ao mesmo tempo, embora possa ter amplitude de vibração diferente dos demais.

2.5. Efeito RAMAN

Quando a radiação eletromagnética interage com o movimento vibracional dos átomos nas moléculas, duas coisas podem ocorrer:

1. **Absorção no infravermelho:** “[...] ocorre quando a frequência da radiação, multiplicada pela constante de Planck, tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais, [...]” (SALA, 2008, p.15);
2. **Espalhamento:** Supondo moléculas polarizáveis, quando o campo elétrico da radiação é aplicado, ocorrem deformações nas nuvens eletrônicas, produzindo dipolos elétricos induzidos, que oscilam sob a ação dos campos responsáveis pela radiação. Esses dipolos oscilantes irão produzir novas ondas eletromagnéticas.

Podem ocorrer dois tipos de espalhamento:

- a. **O espalhamento elástico:** chamado espalhamento Rayleigh, que ocorre quando as novas ondas possuem a mesma frequência da radiação incidente.
- b. **O espalhamento inelástico:** chamado espalhamento Raman (quando a fonte é monocromática), ocorre quando as novas ondas possuem frequências diferentes da frequência da radiação incidente. “Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais.” (SALA, 2008, p.15).

2.5.1. Atividade no RAMAN (Clássico)

Todas as moléculas que são polarizáveis, polares ou apolares, apresentam momento de dipolo induzido quando sob a ação de um campo elétrico externo, como exemplo: a água, que é polar, sob campo externo, tem sinal Raman, entretanto, independente do campo elétrico externo, somente as moléculas polares apresentam momento de dipolo permanente, que é devido a diferença de eletronegatividade dos átomos.

O momento de dipolo induzido é proporcional ao campo elétrico, cuja constante de proporcionalidade é um tensor chamado de polarizabilidade:

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad \text{ou} \quad \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (50)$$

A polarizabilidade pode ser expandida em série de Taylor nas coordenadas normais:

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_k} \right) \Big|_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_j \left(\frac{\partial^2 \vec{\alpha}}{\partial Q_k \partial Q_j} \right) \Big|_0 Q_k Q_j + \dots \quad (51)$$

Desprezando termos de ordem mais alta:

$$\vec{\alpha} \approx \vec{\alpha}_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_k} \right) \Big|_0 Q_k \quad (52)$$

Supondo um campo elétrico oscilante na forma:

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

Substituindo na (Equação 50) do momento de dipolo e usando a (Equação 52):

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \sum_k \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_k} \right) \Big|_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) Q_{0k} \cos(2\pi\nu_k t + \phi_k)$$

E usando a identidade trigonométrica:

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

Aparecem respectivamente: o termo Rayleigh (espalhamento elástico), os termos Raman Anti-Stokes e os termos Raman Stokes (espalhamento inelástico).

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_k} \right) \Big|_0 \cdot Q_{0k} \vec{E}_0 \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_k)t + \phi_k] \quad (53)$$

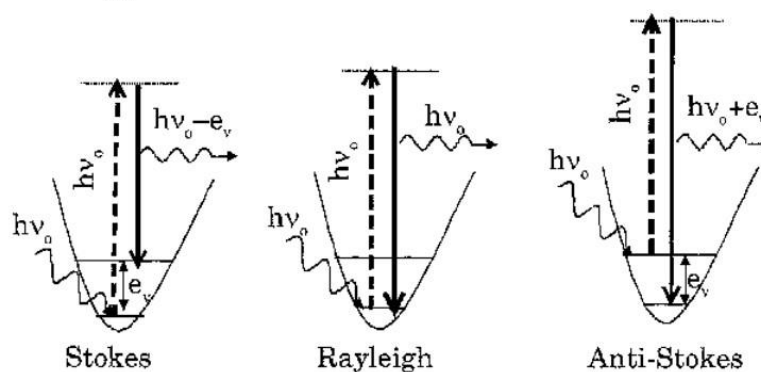
$$+ \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_k} \right) \Big|_0 \cdot Q_{0k} \vec{E}_0 \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_k)t - \phi_k]$$

Podemos concluir que: ocorrerá atividade no Raman sempre que houver variação do tensor de polarizabilidade nas coordenadas normais em torno da posição de equilíbrio.

2.5.2. Atividade no RAMAN (Quântico)

Recorrendo ao modelo quântico é possível explicar os três tipos de espalhamento. Como na maioria dos casos de espalhamento, a radiação é no visível, podemos chamar de fóton a partícula que compõe a radiação. No espalhamento Raman Stokes, o fóton é absorvido pela molécula no estado fundamental, que passa a um estado intermediário de energia, e depois decai para um estado vibracional excitado emitindo outro fóton de menor energia. No espalhamento Rayleigh, o fóton é absorvido e emitido com mesma energia. No espalhamento Raman Anti-Stokes, o fóton é absorvido pela molécula, que já se encontra em um estado vibracional excitado, passando para um nível intermediário e em seguida decai para o nível fundamental, emitindo um fóton de maior energia. (Figura 10).

FIGURA 10: ESQUEMA DOS MECANISMOS DE ESPALHAMENTO



FONTE: Sala (2008, p.40)

Agora, voltando as equações podemos fazer uso da relação entre coordenadas internas e coordenadas normais (Equação 48), podemos transformar a energia mecânica escrita em coordenadas internas (Equação 44) para uma energia mecânica escrita em coordenadas normais. Da expressão da energia cinética (Equação 40), tiramos que os coeficientes de segunda ordem (Equação 39) devem depender somente das massas.

$$2T = \sum_i \sum_j g_{ij} p_i p_j = \sum_i \sum_j g_{ij} m_i \dot{q}_i m_j \dot{q}_j = \sum_k \sum_i \sum_j g_{ij} m_i m_j B_{ik} B_{jk} \dot{Q}_k^2 \Rightarrow$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_k \dot{Q}_k^2 \quad (54)$$

$$\text{Onde } \sum_i \sum_j g_{ij} m_i m_j B_{ik} B_{jk} = N_k^2 \sum_i \sum_j g_{ij} m_i m_j A_{ik} A_{jk} = 1,$$

$$\text{se } g_{ij} \equiv \frac{1}{m_i m_j} \quad (55)$$

Da expressão para a energia potencial (Equação 43), tiramos as frequências vibracionais, que irão depender das amplitudes e das constantes de força elástica.

$$2V = \sum_i \sum_j f_{ij} q_i q_j = \sum_k \sum_i \sum_j f_{ij} B_{ik} B_{jk} Q_k^2 \Rightarrow$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_k 4\pi^2 \sigma_k^2 Q_k^2 \quad (56)$$

$$\text{Onde } \sigma_k^2 = \frac{1}{4\pi^2} \sum_i \sum_j f_{ij} B_{ik} B_{jk} = \frac{1}{4\pi^2} N_k^2 \sum_i \sum_j f_{ij} A_{ik} A_{jk} \quad (57)$$

Como as forças derivam de um potencial o Hamiltoniano é igual a energia total. Esse novo Hamiltoniano na verdade é a soma de 3N-6 Hamiltonianos independentes, um para cada coordenada normal.

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_k (\dot{Q}_k^2 + 4\pi^2 \sigma_k^2 Q_k^2) = \sum_k H_k \quad (58)$$

Usando esse novo Hamiltoniano na equação de Schrödinger independente do tempo temos:

$$\sum_k H_k \Psi = E\Psi = H_1\Psi + H_2\Psi + H_3\Psi + \dots = E\Psi$$

E usando o método de Fourier de separação de variáveis:

$$\Psi = \Psi_1\Psi_2\Psi_3 \dots \Psi_k \dots \Psi_n \tag{59}$$

$$\Psi_2\Psi_3 \dots \Psi_k \dots \Psi_n H_1\Psi_1 + \Psi_1\Psi_3 \dots \Psi_k \dots \Psi_n H_2\Psi_2 + \Psi_1\Psi_2 \dots \Psi_k \dots \Psi_n H_3\Psi_3 + \dots = E\Psi$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\Psi_1} H_1\Psi_1 + \frac{1}{\Psi_2} H_2\Psi_2 + \frac{1}{\Psi_3} H_3\Psi_3 + \dots = E \equiv E_1 + E_2 + E_3 + \dots \Rightarrow H_k\Psi_k = E_k\Psi_k$$

Obtemos 3N-6 equações de Schrödinger independentes (3N-6 osciladores quânticos independentes), que podem ser mais facilmente resolvidas fatorando os Hamiltonianos e usando os operadores de levantamento e abaixamento.

$$H_k = \frac{1}{2}(-i\hbar\nabla_k) \cdot (-i\hbar\nabla_k) + 2\pi^2\sigma_k^2 Q_k^2 = -\frac{\hbar^2}{2}\nabla_k^2 + 2\pi^2\sigma_k^2 Q_k^2 \tag{60}$$

Onde 'ħ' é a constante de Planck dividido por '2π'.

Fatorando o Hamiltoniano:

$$H_k = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dQ_k^2} + 2\pi^2\sigma_k^2 Q_k^2 = 2\pi\hbar\sigma_k(a_+a_- + \frac{1}{2}) \tag{61}$$

Obtemos os operadores de levantamento e abaixamento definidos como:

$$a_{\pm} \equiv \frac{1}{\sqrt{4\pi\hbar\sigma_k}} (\mp\hbar \frac{d}{dQ_k} + 2\pi\sigma_k Q_k) \tag{62}$$

Agora aplicando o operador de levantamento repetidas vezes iremos aumentar a energia e, aplicando o operador de abaixamento repetidas vezes iremos diminuir a energia:

$$H_k\Psi_k = E_k\Psi_k \quad \text{e} \quad H_k\Psi_k = E_k\Psi_k$$

$$H_k a_+ \Psi_k = (E_k + 2\pi\hbar\sigma_k) a_+ \Psi_k \quad \text{e} \quad H_k a_- \Psi_k = (E_k - 2\pi\hbar\sigma_k) a_- \Psi_k$$

$$H_k (a_+)^2 \Psi_k = (E_k + 4\pi\hbar\sigma_k) (a_+)^2 \Psi_k \quad \text{e} \quad H_k (a_-)^2 \Psi_k = (E_k - 4\pi\hbar\sigma_k) (a_-)^2 \Psi_k$$

$$H_k (a_+)^3 \Psi_k = (E_k + 6\pi\hbar\sigma_k) (a_+)^3 \Psi_k \quad \text{e} \quad H_k (a_-)^3 \Psi_k = (E_k - 6\pi\hbar\sigma_k) (a_-)^3 \Psi_k$$

Se continuarmos a diminuir a energia chegaremos em valores negativos que não são permitidos pela mecânica quântica. Deve existir um limite, e abaixo desse limite a solução deve ser zero.

Procurando uma função de onda limite, tal que, ao aplicar o operador de abaixamento a solução deve ser zero:

$$a_- \Psi_{0_k} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\sqrt{4\pi\hbar\sigma_k}} \left(\hbar \frac{d}{dQ_k} + 2\pi\sigma_k Q_k \right) \Psi_{0_k} = 0$$

$$\Rightarrow \Psi_{0_k} = C_k e^{-\frac{1}{2}\beta_k Q_k^2} \quad \text{onde} \quad \beta_k = \frac{2\pi\sigma_k}{\hbar} \quad (63)$$

Normalizando a função de onda limite:

$$1 = |C_k|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta_k Q_k^2} dQ_k = |C_k|^2 \sqrt{\frac{\pi}{\beta_k}} \Rightarrow C_k = \left(\frac{\beta_k}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (64)$$

A energia correspondente a ' Ψ_{0_k} ' pode ser facilmente encontrada usando a (Equação 61):

$$H_k \Psi_{0_k} = 2\pi\hbar\sigma_k \left(a_+ a_- + \frac{1}{2} \right) \Psi_{0_k} = E_{0_k} \Psi_{0_k} \quad , \quad \text{como:} \quad a_- \Psi_{0_k} = 0$$

Resumindo:

$$\Psi_{0_k}(Q_k) = \left(\frac{\beta_k}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}\beta_k Q_k^2} \quad \text{onde} \quad E_{0_k} = \frac{1}{2} \hbar^2 \beta_k \quad (65)$$

O enésimo estado excitado pode ser gerado aplicando o operador de levantamento ' n ' vezes com correspondente aumento de energia:

$$\Psi_{n_k}(Q_k) = C_{n_k} (a_+)^n \Psi_{0_k}(Q_k) \quad \text{onde} \quad E_{n_k} = \left(n_k + \frac{1}{2} \right) \hbar^2 \beta_k \quad (66)$$

Griffiths (2011, p. 36) demonstra que:

$$C_{n_k} = \frac{1}{\sqrt{n_k!}} \quad (67)$$

Substituindo as Equações: (67), (62) e (65) na expressão (66) temos:

$$\Psi_{n_k}(Q_k) = \left(\frac{\beta_k}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar\sigma_k}} \left(-\hbar \frac{d}{dQ_k} + 2\pi\sigma_k Q_k\right) \right]^n e^{-\frac{\pi\sigma_k Q_k^2}{\hbar}}$$

Para $n=1$, temos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar\sigma_k}} \left(-\hbar \frac{d}{dQ_k} + 2\pi\sigma_k Q_k\right) e^{-\frac{\pi\sigma_k Q_k^2}{\hbar}} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar\sigma_k}} (2\pi\sigma_k Q_k + 2\pi\sigma_k Q_k) e^{-\frac{\pi\sigma_k Q_k^2}{\hbar}} \\ &= \frac{4\sqrt{\pi^2\sigma_k^2}}{\sqrt{2\pi\hbar\sigma_k}} Q_k e^{-\frac{\pi\sigma_k Q_k^2}{\hbar}} = 2\sqrt{\beta_k} Q_k e^{-\frac{1}{2}\beta_k Q_k^2} = H_1(\sqrt{\beta_k} Q_k) e^{-\frac{1}{2}\beta_k Q_k^2} \end{aligned}$$

Para $n=2$, temos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi\hbar\sigma_k} \left(-\hbar \frac{d}{dQ_k} + 2\pi\sigma_k Q_k\right)^2 e^{-\frac{\pi\sigma_k Q_k^2}{\hbar}} &= \frac{1}{2\pi\hbar\sigma_k} \left(\hbar^2 \frac{d^2}{dQ_k^2} - 2\pi\hbar\sigma_k \frac{d}{dQ_k} Q_k - 2\pi\hbar\sigma_k Q_k \frac{d}{dQ_k} + 4\pi^2\sigma_k^2 Q_k^2\right) e^{-\frac{\pi\sigma_k Q_k^2}{\hbar}} \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\pi\hbar\sigma_k} \frac{2\pi\sigma_k}{\hbar} \left(1 - \frac{2\pi\sigma_k}{\hbar} Q_k^2\right) - \frac{2\pi\hbar\sigma_k}{2\pi\hbar\sigma_k} \left(1 - \frac{2\pi\sigma_k}{\hbar} Q_k^2\right) - \frac{2\pi\hbar\sigma_k}{2\pi\hbar\sigma_k} Q_k \left(-\frac{2\pi\sigma_k}{\hbar}\right) Q_k \right. \\ &\quad \left. + \frac{4\pi^2\sigma_k^2 Q_k^2}{2\pi\hbar\sigma_k} \right] e^{-\frac{\pi\sigma_k Q_k^2}{\hbar}} \\ &= \left[-1 + \frac{2\pi\sigma_k}{\hbar} Q_k^2 - 1 + \frac{2\pi\sigma_k}{\hbar} Q_k^2 + \frac{2\pi\sigma_k}{\hbar} Q_k^2 + \frac{2\pi\sigma_k}{\hbar} Q_k^2 \right] e^{-\frac{\pi\sigma_k Q_k^2}{\hbar}} \\ &= \left[\frac{8\pi\sigma_k}{\hbar} Q_k^2 - 2 \right] e^{-\frac{\pi\sigma_k Q_k^2}{\hbar}} = [4\beta_k Q_k^2 - 2] e^{-\frac{1}{2}\beta_k Q_k^2} = H_2(\sqrt{\beta_k} Q_k) e^{-\frac{1}{2}\beta_k Q_k^2} \end{aligned}$$

Por indução:

$$\left[\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar\sigma_k}} \left(-\hbar \frac{d}{dQ_k} + 2\pi\sigma_k Q_k\right) \right]^n = H_{n_k}(\sqrt{\beta_k} Q_k)$$

Onde os $H_n(x)$ são os polinômios de Hermite, visto em Griffiths (2011, p. 43):

$$H_0(x) = 1, \quad H_1(x) = 2x, \quad H_2(x) = 4x^2 - 2$$

$$H_3(x) = 8x^3 - 12x, \quad H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12, \quad H_5(x) = 32x^5 - 160x^3 + 120x$$

A função de onda para o enésimo estado excitado fica:

$$\Psi_{n_k} = \left(\frac{\beta_k}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^{n_k} n_k!}} H_{n_k}(\sqrt{\beta_k} Q_k) e^{-\frac{1}{2}\beta_k Q_k^2} \quad (68)$$

A função de onda total é o produto das funções de onda de cada modo normal.

$$\Psi_n \equiv \Psi_{n_1, n_2, n_3, \dots, n_k}(Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_n) = \prod_k \Psi_{n_k}(Q_k) \quad (69)$$

Para os demais estados excitados pode haver degenerescência.

$$E_n \equiv E_{n_1, n_2, n_3, \dots, n_k} = \sum_k \left(n_k + \frac{1}{2}\right) \hbar^2 \beta_k \quad (70)$$

Usando a teoria de perturbação degenerada independente do tempo:

$$H = H^0 + \lambda H' \quad e \quad E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1$$

Usando a (Equação 50), a perturbação será a contribuição energética do dipolo induzido:

$$U = -\vec{P} \cdot \vec{E} = -\vec{E} \cdot \vec{\alpha} \cdot \vec{E} = H'$$

A correção de primeira ordem para a energia dependerá do campo elétrico aplicado e do tensor de polarizabilidade de transição, ou momento de transição:

$$E_n^1 = \langle \Psi_m^0 | H' | \Psi_n^0 \rangle = -\vec{E} \cdot \langle \Psi_m^0 | \vec{\alpha} | \Psi_n^0 \rangle \cdot \vec{E} = -\vec{E} \cdot \vec{\alpha}_{mn} \cdot \vec{E}$$

Usando a aproximação em série de Taylor da polarizabilidade (Equação 52):

$$\vec{\alpha}_{mn} = \int \Psi_m \vec{\alpha} \Psi_n d\tau \approx \vec{\alpha}_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \sum_k \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_k}\right) \Big|_0 \int \Psi_m Q_k \Psi_n d\tau \quad (71)$$

Como as funções de onda totais (equação 70) são os produtórios das funções de onda normais.

$$\int \Psi_m \Psi_n d\tau = \int \prod_i \Psi_{m_i}(Q_i) \prod_i \Psi_{n_i}(Q_i) d\tau = \prod_i \int \Psi_{m_i}(Q_i) \Psi_{n_i}(Q_i) dQ_i$$

E usando a ortogonalidade das funções de onda normais, temos:

$$\prod_i \int \Psi_{m_i}(Q_i) \Psi_{n_i}(Q_i) dQ_i = \delta_{m_1 n_1} \delta_{m_2 n_2} \delta_{m_3 n_3} \dots = \begin{cases} 0, & m_k \neq n_k \\ 1, & m_i = n_i \end{cases} \quad (72)$$

Assim, na (Equação 71), para a primeira integral ser diferente de zero deve haver somente pares de iguais. Se houver pelo menos um par de diferentes a integral é zero. (Equação 72). Na segunda integral, dentro do termo de soma, a coordenada em destaque 'k' opera somente nas funções de onda de mesma coordenada, todas as outras funções de onda ficam de fora, e vale novamente a ortogonalidade das mesmas. (Equação 72).

$$\begin{aligned} \int \Psi_m Q_k \Psi_n d\tau &= \int \prod_i \Psi_{m_i}(Q_i) Q_k \prod_i \Psi_{n_i}(Q_i) d\tau \\ &= \int \Psi_{m_k}(Q_k) Q_k \Psi_{n_k}(Q_k) dQ_k \prod_{j \neq k} \int \Psi_{m_j}(Q_j) \Psi_{n_j}(Q_j) dQ_j \end{aligned}$$

Usando a (Equação 68) podemos resolver a integral em 'k' em destaque:

$$\begin{aligned} \int \Psi_{m_k}(Q_k) Q_k \Psi_{n_k}(Q_k) dQ_k &= \\ &= \left(\frac{\beta_k}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2^{(m_k+n_k)} m_k! n_k!}} \int H_{m_k}(\sqrt{\beta_k} Q_k) Q_k H_{n_k}(\sqrt{\beta_k} Q_k) e^{-\beta_k Q_k^2} dQ_k = \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi\beta_k}} \frac{1}{\sqrt{2^{(m_k+n_k)} m_k! n_k!}} \int H_{m_k}(x) 2x H_{n_k}(x) e^{-x^2} dx \end{aligned}$$

Onde foi feita a mudança de variável: 'x ≡ √β_kQ_k.'

Usando uma das relações de recorrência dos polinômios de Hermite, visto em Griffiths (2011, p. 45):

$$2xH_n(x) = H_{n+1}(x) + 2nH_{n-1}(x) \tag{73}$$

E usando a ortogonalidade dos polinômios de Hermite, que pode ser encontrado em Merzbacher (1998, p. 87):

$$\int H_{m_k}(x) H_{n_k}(x) e^{-x^2} dx = 2^{m_k} m_k! \sqrt{\pi} \delta_{m_k n_k} \tag{74}$$

Obtemos:

$$\begin{aligned} \int H_{m_k}(x) 2x H_{n_k}(x) e^{-x^2} dx &= \\ &= \int H_{m_k}(x) H_{n_k+1}(x) e^{-x^2} dx + 2n_k \int H_{m_k}(x) H_{n_k-1}(x) e^{-x^2} dx = \end{aligned}$$

$$= 2^{m_k} m_k! \sqrt{\pi} \delta_{m_k n_k + 1} + 2 n_k 2^{m_k} m_k! \sqrt{\pi} \delta_{m_k n_k - 1}$$

Da segunda integral (Equação 71) resulta:

$$\begin{aligned} \int \Psi_{m_k}(Q_k) Q_k \Psi_{n_k}(Q_k) dQ_k &= \frac{1}{\sqrt{4\pi\beta_k}} \frac{2^{m_k} m_k! \sqrt{\pi}}{\sqrt{2^{(m_k+n_k)} m_k! n_k!}} (\delta_{m_k n_k + 1} + 2 n_k \delta_{m_k n_k - 1}) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\beta_k}} \sqrt{\frac{m_k!}{n_k!}} \sqrt{2^{(m_k - n_k - 2)}} (\delta_{m_k n_k + 1} + 2 n_k \delta_{m_k n_k - 1}) \end{aligned}$$

De onde podemos tirar as seguintes conclusões:

$$\int \Psi_{m_k}(Q_k) Q_k \Psi_{n_k}(Q_k) dQ_k = \begin{cases} 0, & m_k = n_k \\ \frac{1}{\sqrt{2\beta_k}} \sqrt{n_k + 1}, & m_k = n_k + 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2\beta_k}} \sqrt{n_k}, & m_k = n_k - 1 \end{cases} \quad (75)$$

De posse dos resultados podemos voltar ao termo de somatória (Equação 71):

$$\begin{aligned} \sum_k \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_k} \right) \Big|_0 \langle \Psi_{m_k} | Q_k | \Psi_{n_k} \rangle \prod_{j \neq k} \delta_{m_j n_j} &= \\ &= \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_1} \right) \Big|_0 \langle \Psi_{m_1} | Q_1 | \Psi_{n_1} \rangle \delta_{m_2 n_2} \delta_{m_3 n_3} \delta_{m_4 n_4} \dots + \\ &+ \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_2} \right) \Big|_0 \langle \Psi_{m_2} | Q_2 | \Psi_{n_2} \rangle \delta_{m_1 n_1} \delta_{m_3 n_3} \delta_{m_4 n_4} \dots + \\ &+ \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_3} \right) \Big|_0 \langle \Psi_{m_3} | Q_3 | \Psi_{n_3} \rangle \delta_{m_1 n_1} \delta_{m_2 n_2} \delta_{m_4 n_4} \dots + \dots = \end{aligned}$$

Para uma parcela ser diferente de zero todas as outras parcelas devem ser zero:

$$= \begin{cases} \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_1} \right) \Big|_0 \langle \Psi_{m_1} | Q_1 | \Psi_{n_1} \rangle, & m_1 \neq n_1, m_2 = n_2, m_3 = n_3, \dots \\ \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_2} \right) \Big|_0 \langle \Psi_{m_2} | Q_2 | \Psi_{n_2} \rangle, & m_2 \neq n_2, m_1 = n_1, m_3 = n_3, \dots \\ \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_3} \right) \Big|_0 \langle \Psi_{m_3} | Q_3 | \Psi_{n_3} \rangle, & m_3 \neq n_3, m_1 = n_1, m_2 = n_2, \dots \end{cases}$$

Com isso podemos obter as condições de existência do momento de transição e atividade no Raman, que podem ser encontradas em Long (2001, p. 117,118):

$$\vec{\alpha}_{m,m_k,n,n_k} = \begin{cases} \vec{\alpha}_0, & m_k = n_k, m_j = n_j \\ \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_k}\right)\bigg|_0 \Gamma_k \sqrt{n_k + 1}, & m_k = n_k + 1, m_j = n_j \\ \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_k}\right)\bigg|_0 \Gamma_k \sqrt{n_k}, & m_k = n_k - 1, m_j = n_j \end{cases} \quad (76)$$

Onde:

$$\Gamma_k \equiv \frac{1}{\sqrt{2\beta_k}} = \sqrt{\frac{\hbar}{4\pi\sigma_k}} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2\sigma_k}}$$

O primeiro termo (Equação 76) corresponde ao espalhamento Rayleigh, o segundo corresponde ao espalhamento Raman Stokes e o último ao espalhamento Raman Anti-Stokes.

Capítulo 03: AMINOÁCIDOS

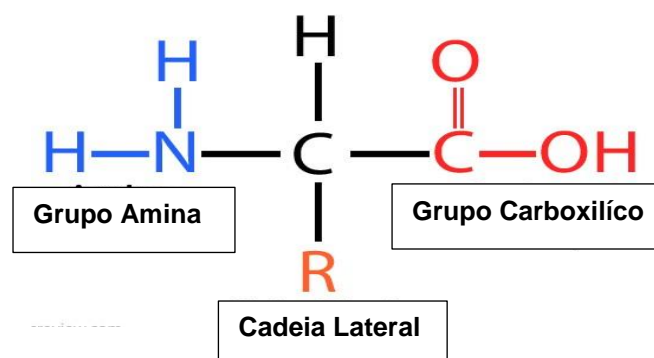
O que são aminoácidos? Aminoácidos são moléculas orgânicas. Eles podem ser classificados em proteicos, não proteicos, ou residuais modificados:

- **Não-proteicos:** Aminoácidos não proteicos são aqueles que não são encontrados em proteínas. Exemplo: os ômega-aminoácidos: Beta-Alanina, Gama – Aminobutirato (GABA), ácido aminocaproíco.
- **Residuais modificados:** Aminoácidos residuais são aqueles quimicamente modificados depois de serem integrados na cadeia de polipeptídios. Exemplos: 4-hidroxiprolina, Hidroxilisina, 6-N-metilisina, Gama-carboxiglutamato, Desmosina, Selenocisteína, Ornitina, Citrulina.
- **Primários ou proteicos:** Aminoácidos proteicos são aqueles constituintes das proteínas: os alpha-aminoácidos, que são de 20 tipos diferentes.

3.1. OS ALPHA-AMINOÁCIDOS

São constituídos por átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e eventualmente, também enxofre. Podem ser divididos em quatro partes: um grupo amina (NH₂), um grupo carboxílico (COOH), um átomo de carbono chamado carbono alpha, um átomo de hidrogênio e um radical (R). Este radical será o responsável pela diferenciação entre os aminoácidos e suas propriedades. (Figura 11). Dos aminoácidos primários apenas a prolina, um aminoácido cíclico, é exceção e não tem essa estrutura. (Figura 33).

FIGURA 11: FÓRMULA ESTRUTURAL DOS ALPHA-AMINOÁCIDOS

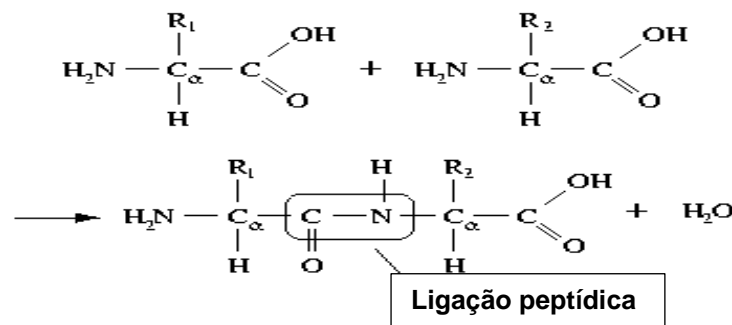


Fonte: <http://www.nutrientsreview.com/proteins/amino-acids> (2017)

3.1.1. Interações entre os ALPHA-AMINOÁCIDOS

As ligações entre os aminoácidos denominam-se ligações peptídicas e estabelecem-se entre o grupo amina e o grupo carboxilo de dois aminoácidos diferentes, com perda de molécula de água. (Figura 12).

FIGURA 12: ILUSTRAÇÃO DE UMA LIGAÇÃO PEPTÍDICA SIMPLES



Fonte: <http://www.bioinfo.org.cn/lectures/index-90.html> (2017)

Uma cadeia de aminoácidos denomina-se de peptídeo, estas podem possuir dois aminoácidos (dipeptídeos), três aminoácidos (tripeptídeos), quatro aminoácidos (tetrapeptídeos), ou muitos aminoácidos (polipeptídeos). O termo proteína é dado quando na composição do polipeptídeo entram centenas ou milhares de aminoácidos.

3.1.2. Classificação dos ALPHA-AMINOÁCIDOS

Quanto aos radicais, os aminoácidos podem ser classificados como:

- **não-polares e alifáticos** (hidrofóbicos): Glicina, Alanina, Prolina, Valina, Leucina, Isoleucina, Metionina;
- **aromáticos** (hidrofóbicos): Fenilalanina, Tirosina, Triptofano;
- **polar não-carregado** (hidrofílicos): Serina, Treonina, Cisteína, Asparagina, Glutamina;
- **carregados positivamente** (básicos) (hidrofílicos): Lisina, Arginina, Histidina;
- **carregados negativamente** (ácidos) (hidrofílicos): Aspartato, Glutamato.

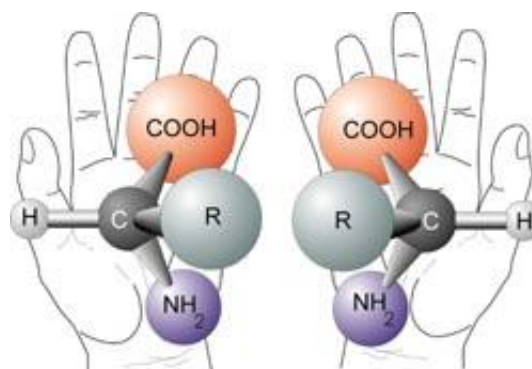
Quanto à forma de obtenção pelo organismo humano:

- **Essenciais:** (*não são produzidos pelo organismo e devem ser obtidos através da alimentação ou produtos que os contenham*): fenilalanina, isoleucina, leucina, valina, lisina, metionina, treonina, triptofano, histidina;
- **Semi-essenciais:** (*essenciais apenas em determinadas situações fisiológicas*): arginina, glutamina, cisteína, glicina, prolina, tirosina, serina.
- **Não-essenciais:** (*que são os que o organismo humano pode produzir por meio do metabolismo com os aminoácidos essenciais.*): alanina, asparagina, ácido aspártico, ácido glutâmico.

3.1.3. ATIVIDADE ÓTICA

Com exceção da glicina (Na glicina o grupo R é outro átomo de hidrogênio) (Figura 32), todos os aminoácidos protéicos apresentam atividade ótica, ou seja, quando a luz circularmente polarizada incide sobre eles, ela sai com polarização à direita (D) ou à esquerda (L). Ver (Figura 13). Todos os aminoácidos proteicos são do tipo L.

FIGURA 13: MOLÉCULAS QUIRAIS. IMAGEM ESPELHADA NÃO SUPERPONÍVEL DAS MÃOS. À ESQUERDA UM AMINOÁCIDO NATURAL LEVÓGERO L. À DIREITA UM AMINOÁCIDO NATURAL DESTROGÉRO D. UMA MISTURA DAS DUAS FORMAS DO MESMO AMINOÁCIDO EM QUANTIDADES IGUAIS É DENOMINADA MISTURA RACÊMICA.



Fonte: <https://socratic.org/questions/why-are-amino-acids-chiral> (2017)

3.1.4. Os 20 Tipos de Aminoácidos Proteicos:

FIGURA 14: ALANINA

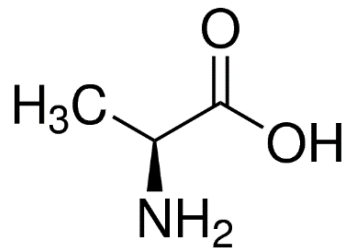


FIGURA 15: ISOLEUCINA

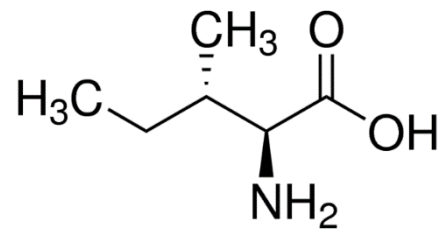


FIGURA 16: LEUCINA

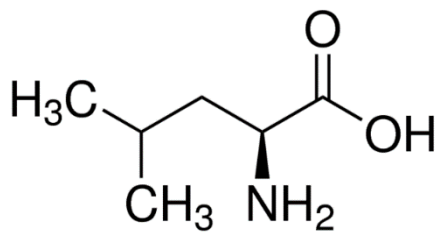


FIGURA 17: METIONINA

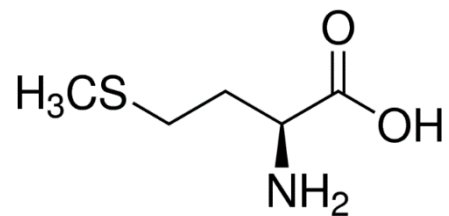


FIGURA 18: VALINA

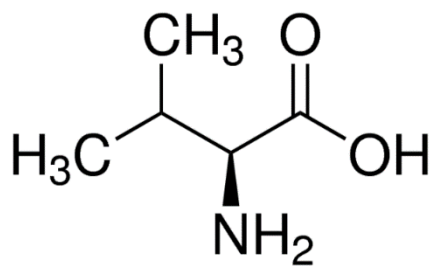


FIGURA 19: FENILALANINA

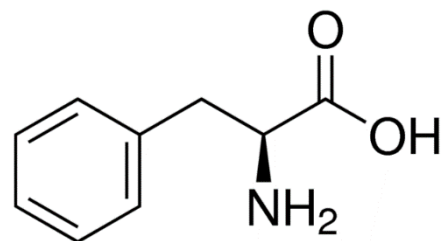


FIGURA 20: TRIPTOFANO

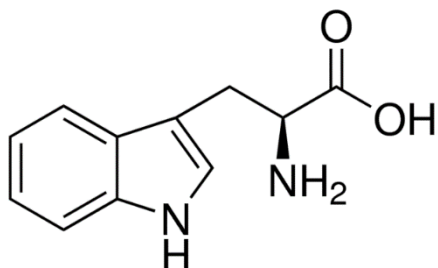


FIGURA 21: TIROSINA

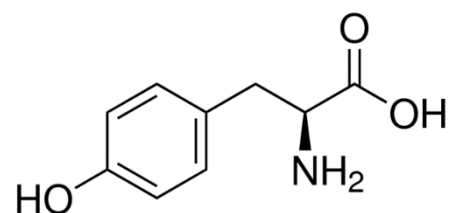


FIGURA 22: ASPARAGINA

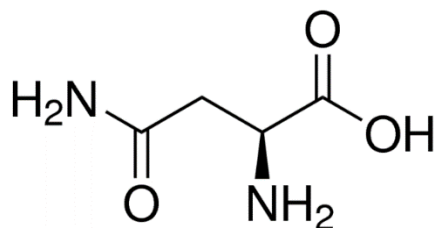


FIGURA 23: CISTEINA

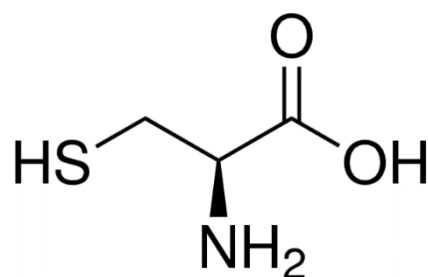


FIGURA 24: GLUTAMINA

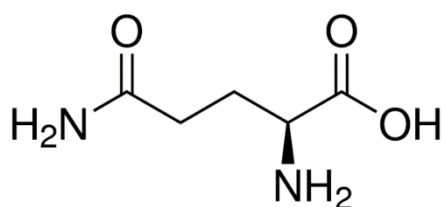


FIGURA 25: SERINA

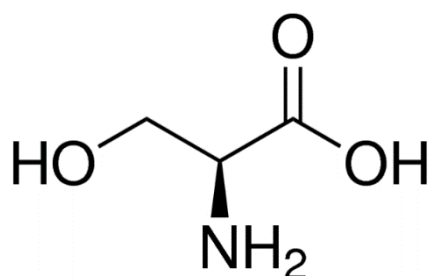


FIGURA 26: TREONINA

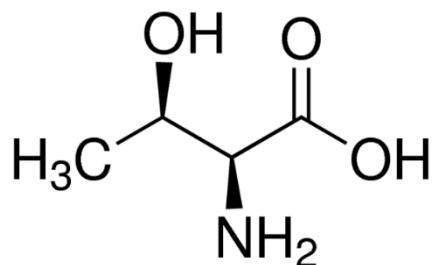


FIGURA 27: ÁCIDO ASPÁRTICO

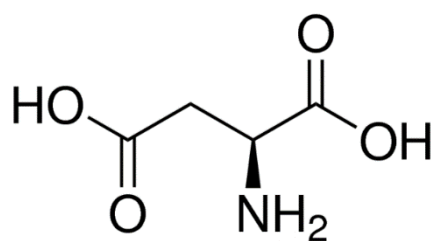


FIGURA 28: ÁCIDO GLUTÂMICO

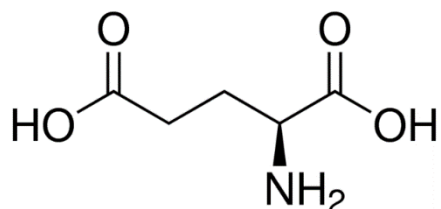


FIGURA 29: ARGININA

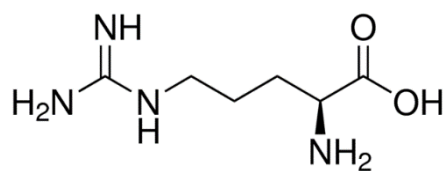


FIGURA 30: HISTIDINA

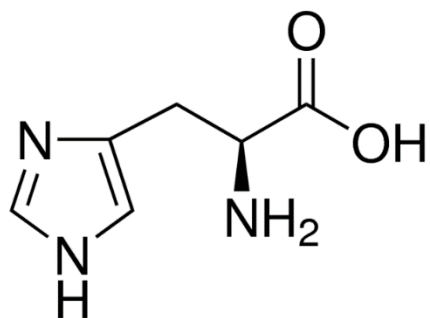


FIGURA 31: LISINA

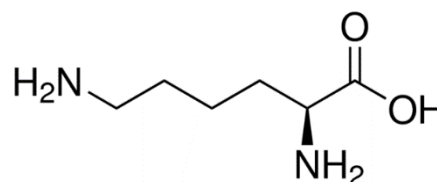


FIGURA 32: GLICINA

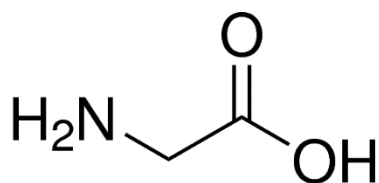
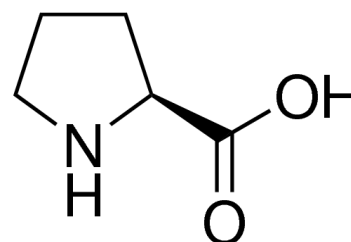


FIGURA 33: PROLINA



FONTE: <http://www.sigmaaldrich.com/life-science/metabolomics/learning-center/amino-acid-reference-chart.html> (2017)

3.1.5. Alguns Resultados Sobre Aminoácidos Submetidos a Condições Extremas

Antes de iniciar o estudo comparativo da Isoleucina nas formas L e DL, convém mostrar alguns trabalhos anteriores sobre aminoácidos com a comparação das duas formas. Trabalhos anteriores envolvendo os aminoácidos: Alanina, Cisteína, Serina, Leucina e Valina, mostram que os cristais nas formas L e DL não necessariamente têm o mesmo comportamento quando submetidos a variações de pressão ou temperatura. Em alguns casos os DL aminoácidos se mostram mais estáveis que os L aminoácidos. São exemplos as seguintes referências:

Abagaro et al. (2013), que mostra uma maior estabilidade do cristal de DL-leucina até 5 GPa. Abagaro et al. (2013) verificaram que o cristal de DL-leucina sofre uma transição de fase entre 2,4 e 3,2 GPa, já o cristal de L-leucina sofre 3 transições de fase diferentes, a primeira observada em 0,46 GPa.

Kolesov e Boldyreva (2007), que mostra maior estabilidade do cristal de DL-serina com temperatura variando entre 3K e ambiente. Kolesov e Boldyreva (2007) não encontraram características marcantes do cristal de DL-serina no intervalo de temperatura, entretanto o cristal de L-serina sofreu transição dinâmica em torno de 140 K.

Silva et al. (2009), variando a pressão de ambiente até 6,9 GPa, verificaram que o cristal de L-Valina apresenta descontinuidades no gráfico do número de onda versus pressão em cerca de 3 e 5,3 GPa, sugerindo que o cristal sofre transições de fase nestas duas pressões. Rego et al. (2016), variando a pressão de ambiente até 19,4 GPa, verificaram após modificações nas bandas associadas com modos externo e interno que o cristal de DL-Valina sofre uma transição de fase entre 1,1 e 1,4 GPa e outra somente em 8,8 GPa. O que mostra que o cristal de DL-Valina é mais estável até 6,9 GPa.

Kolesov e Boldyreva (2011) verificaram que o número de onda, a largura de banda e a intensidade de todos os modos polarizados ao longo do eixo c da L-Alanina apresentaram descontinuidades em 30-50, 100-120, 180-220 K e as interpretaram como transições micro conformacionais. Lima Jr. et al. (2010), variando a temperatura de 15 a 295 K, mostram que a DL-Alanina é mais estável que a L-Alanina, pois durante o mesmo intervalo de temperatura não foi possível observar nenhuma transição de fase sólido-sólido. Nenhuma modificação nos modos de rede na região espectral de

50-200 cm^{-1} para a DL-Alanina. Mas Belo (2013), variando a pressão de ambiente até 18,0 GPa, verificou 3 transições de fase reversíveis precedidas de transições conformacionais para a DL-Alanina. Belo (2013), verificou a primeira transição entre 1,7 e 2,3 GPa precedida de transição conformacional entre ambiente e 1,1 GPa; a segunda transição entre 6,0 e 7,3 GPa precedida de transição conformacional entre 4,0 e 4,6 GPa; e a terceira transição entre 11,6 e 13,2 GPa. Já Funnell, Marshall e Parsons (2011) não encontraram transição de fase para a L-Alanina pelo menos até 15 GPa. O que mostra que a L-Alanina é mais estável sob pressão do que a DL-Alanina.

Minkov et al. (2008), que mostra uma relação entre a desordem dos grupos tiol e as transições de fase observadas na L e na DL Cisteína. Minkov et al. (2008) verificaram que os grupos sulfidrilas ficam ordenados acima de 3GPa na L-Cisteína, o que corresponde uma sequência de mudanças estruturais reversíveis começando em 1,1 GPa até 3GPa, enquanto que na DL-Cisteína, os grupos sulfidrilas permanecem desordenados de 1,5 até 6,5 GPa, correspondendo a uma série de transições de fase reversíveis estendidas em 0,1, 1,5, 2,0, 5,0 GPa. Isso indica uma maior estabilidade da L-Cisteína.

Fernandes (2010) não encontrou transição de fase para o Ácido DL-Aspártico e verificou que ele é estável de 10 a 433K. Segundo Funnell, Marshall e Parsons (2011), o Ácido L-Aspártico também é estável sob pressão e tem resistido a uma tentativa de induzir uma transição de fase aplicando pressão até pelo menos 20 GPa.

Sabino (2010) estudando a L-Isoleucina até 7,5 GPa encontra grandes mudanças conformacionais acima de 2,5 e 5,0 GPa, confirmadas após fazer o gráfico do número de onda dos modos de rede em função da pressão. Conclui se tratarem de modificações nas ligações hidrogênio por se tratarem de modificações principalmente em bandas associadas ao rocking do NH_3^+ e do rocking do CO_2 .

3.1.6. ISOLEUCINA

Isoleucina (ácido 2-amino-3-metil-n-valérico ou ácido 2-amino-3-metil-pentanóico) é um aminoácido apolar hidrofóbico e isômero da Leucina. Sua estrutura é: $\text{HOCCH}(\text{NH})\text{CH}(\text{CH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, possuindo seis átomos de carbono, um átomo de nitrogênio, dois átomos de oxigênio e treze átomos de hidrogênio. “L-Isoleucina foi descoberta em 1904 pelo Bioquímico alemão Felix Ehrlich em melaço de açúcar de beterraba e sua estrutura cristalina foi determinada pela primeira vez em 1970.” (FERREIRA JÚNIOR, 2016, p. 19).

Efeitos da isoleucina no organismo:

- Controla os níveis de açúcar no sangue;
- Aumenta a produção de hemoglobina;
- Bloqueia a eliminação da vitamina B3 (niacina) pelo rim.

Fontes Alimentares:

Derivados da soja, carnes e peixes, ovos, laticínios e vegetais. Além da soja, o feijão, a lentilha e o grão de bico são também alimentos ricos em isoleucina. Outras fontes vegetais do aminoácido incluem as sementes de linhaça, girassol e gergelim.

Capítulo 04: Procedimento Experimental

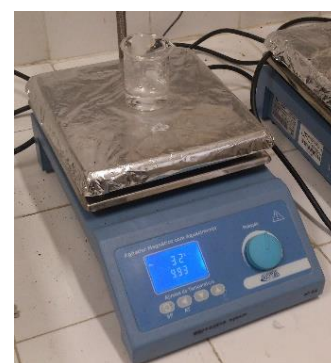
4.1. Crescimento dos Cristais de L e DL Isoleucina

Para o crescimento dos cristais de L-isoleucina utilizamos dois métodos diferentes: Um método que consiste na evaporação lenta do solvente com saturação da solução. E um segundo método, mais demorado, que se baseia na saturação líquido-vapor de um líquido de polaridade superior pelo vapor de um líquido de polaridade inferior e pressão de vapor superior ao primeiro.

De início fizemos uma pesquisa sobre a solubilidade da isoleucina e verificamos ser: 34,5 g/L de H₂O a uma temperatura de 25°C. Depois no laboratório de crescimento de cristais da UFC, utilizamos os seguintes materiais: água destilada; pinça e espátula; filme de PVC; tesoura; barras magnéticas (peixinho); béqueres de 50 mL, 100 mL, 140 mL e 900 mL; um micropipetador de 5 mL; uma balança analítica; e um agitador magnético com temperatura ajustável.

No primeiro método, usando o micropipetador, preparamos 10 mL de água em um béquer de 50 mL. Usando o reagente isoleucina (Sigma Aldrich) e a balança analítica medimos 0,349 g de isoleucina para os 10 mL de água. A mistura foi posta num agitador magnético aquecido a 32°C com 993 rotações por minuto. (Figura 34). Depois de mais ou menos 1 hora verificamos completa dissolução. Após isso a solução foi vedada com o filme, devidamente identificada e foram feitos poros para a evaporação.

FIGURA 34: À ESQUERDA TEMOS: A BALANÇA ANALÍTICA, O MICROPIPETADOR, UM BÉQUER E A ÁGUA DESTILADA. À DIREITA TEMOS A SOLUÇÃO DE ISOLEUCINA SENDO AGITADA.



FONTE: Produzido pelo autor.

No segundo método, usando o micropipetador, preparamos 40 mL de água em um béquer de 140 mL. Usando o reagente isoleucina (Sigma Aldrich) e a balança analítica medimos 1,391 g de isoleucina para os 40 mL de água. A mistura foi posta num agitador magnético aquecido a 60°C com 813 rotações por minuto. Foi acrescentado 6 mL de água. Depois de mais ou menos 1 hora verificamos completa dissolução. A solução então foi vedada com o filme e foram feitos poros. Depois introduzimos o béquer de 140 mL em outro de 900 mL e adicionamos álcool entre o primeiro e o segundo, de modo que o primeiro não tombasse, e vedamos o segundo com filme sem poros. O objetivo era fazer o vapor do álcool difundir na solução e diminuir a solubilidade proporcionando a lenta formação de cristais. (CUNHA, 2008). Apesar disso foram usados béqueres grandes com maior área para acelerar a evaporação. Tudo foi devidamente identificado.

Depois as soluções foram deixadas a temperatura ambiente, longe de vibrações, correntes de ar, fontes de aquecimento e luz solar.

Os cristais cresceram em cerca de dois meses no primeiro método e levaram quatro meses no segundo método.

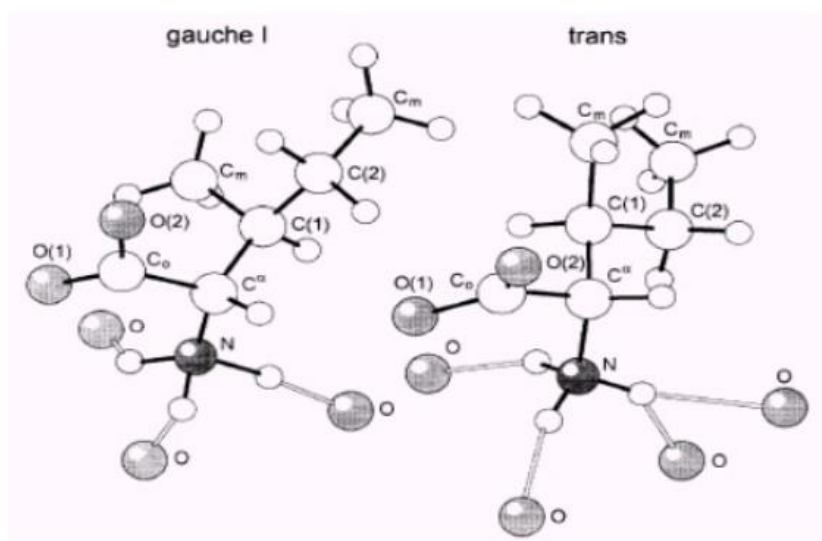
Os Cristais de DL-Isoleucina foram cedidos ao professor José Alves pelo professor Pedro Façanha da Universidade Federal do Maranhão. Eles foram crescidos pelo método da evaporação lenta à temperatura e obtidos depois de seis dias.

Capítulo 05: Resultados

5.1. Estrutura da L e da DL ISOLEUCINA

Segundo Torii & Iitaka (1971): a célula unitária da L-Isoleucina contém duas moléculas cristalograficamente independentes: uma na forma *trans* e outra na forma *gauche I*. (Figura 35).

FIGURA 35: CONFORMAÇÕES GAUCHE I E TRANS QUE CONSTITUEM A ESTRUTURA DO CRISTAL DE L-ISOLEUCINA (TORII, IITAKA 1970)



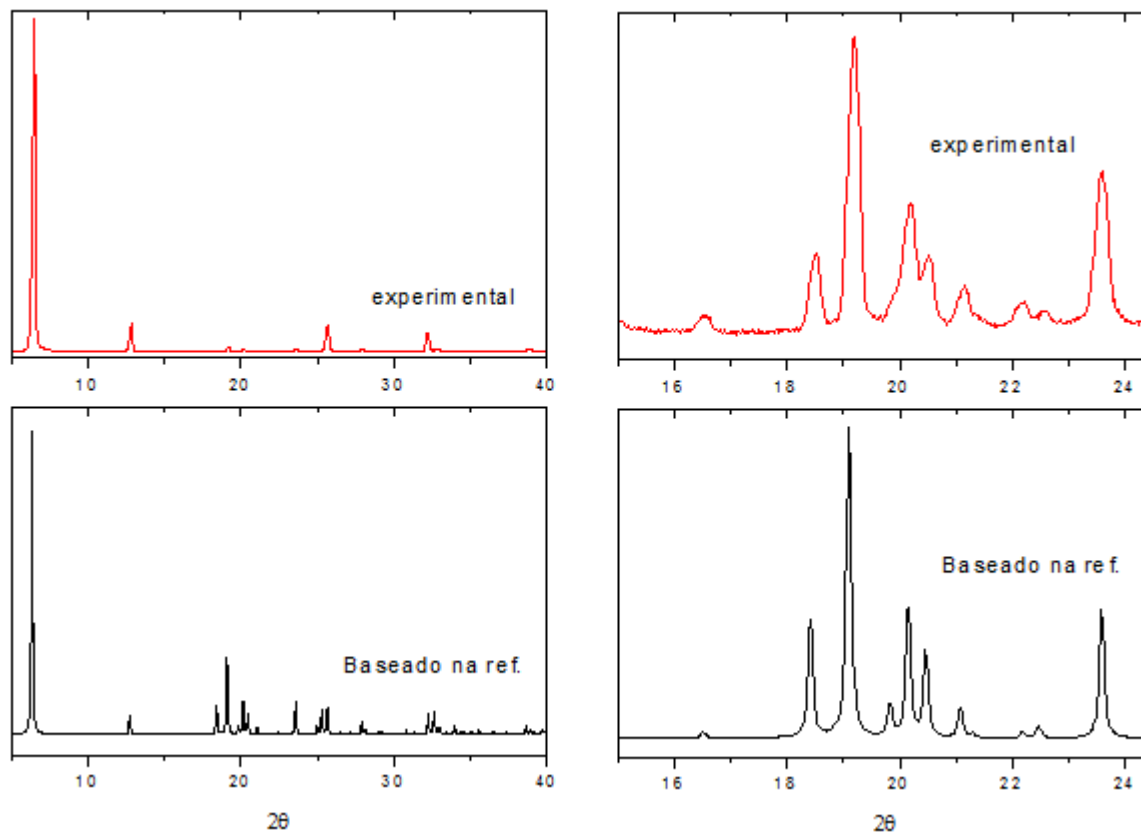
Fonte: Almeida (2005, p. 32)

Por meio de Görbitz e Dalhus (1996), com uma estrutura monoclinica, foi possível determinar os parâmetros de rede da L-Isoleucina:

$$a = 9,681 (5) \text{ \AA}, b = 5,301 (3) \text{ \AA}, c = 13,956 (6) \text{ \AA}, \beta = 96,16 (4)^\circ.$$

Medidas de difração de Raios-X de pó nos cristais de L-isoleucina foram feitas e a (Figura 36) a seguir compara o difratograma experimental com o gerado pelo CIF da fase monoclinica reportado por Görbitz e Dalhus (1996). Vemos que a intensidade de alguns picos é diferente, mas todos os picos estão presentes.

FIGURA 36: DIFRATOGRAMAS EXPERIMENTAL E TEÓRICO: L-ISOLEUCINA.



FONTE: Difratoograma experimental produzido pelo autor e Difratoograma teórico gerado pelo programa Mercury usando o CIF da referência: Görbitz e Dalhus (1996).

Também por meio de Benedetti, Pedone e Sirigu (1973), com uma estrutura triclinica, da DL-Isoleucina:

$$a = 14,66 (4) \text{ \AA}, b = 5,39 (2) \text{ \AA}, c = 5,27 (2) \text{ \AA},$$

$$\alpha = 109,2 (3)^\circ, \beta = 114,0 (3)^\circ, \gamma = 85,2 (3)^\circ.$$

Figuras: (37) e (38).

Para confirmarmos a estrutura da DL-Isoleucina foram realizadas medidas de difração de raios-X em monocristal uma vez que a quantidade da amostra cedida pelo professor Pedro Façanha era pouca. As medidas foram realizadas e confirmamos como tendo uma estrutura triclinica reportada por Benedetti, Pedone e Sirigu (1973).

É de se destacar que em um estudo de difração de raios X, Khawas (1970) mostrou-se que a L-Isoleucina cristaliza-se numa estrutura ortorrômbica. Isso significa que existe a possibilidade nas condições de temperatura e pressão ambiente, o cristal de L-Isoleucina formar duas estruturas cristalinas distintas, um polimorfo monoclinico e um polimorfo ortogonal.

FIGURA 37: QUATRO MOLÉCULAS POR CÉLULA UNITÁRIA E LIGAÇÕES HIDROGÊNIO DA L-ISOLEUCINA.

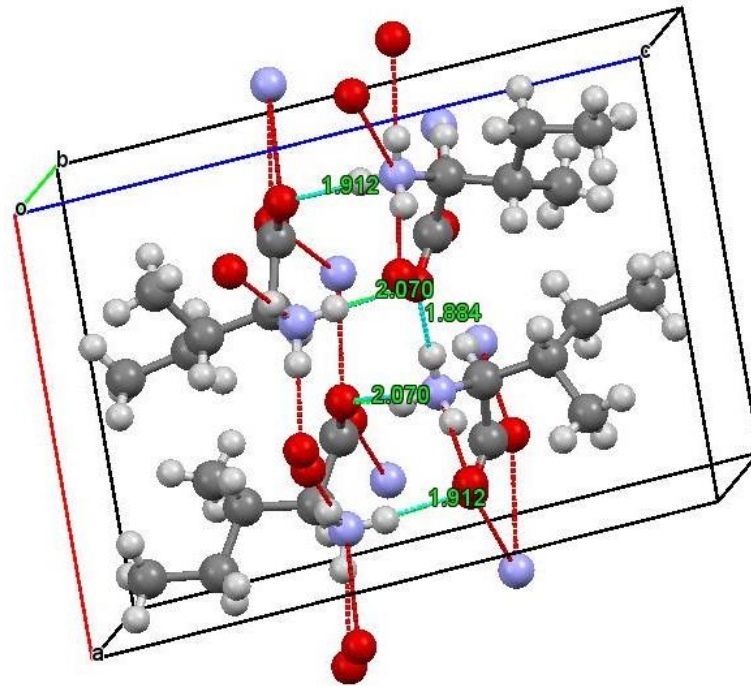
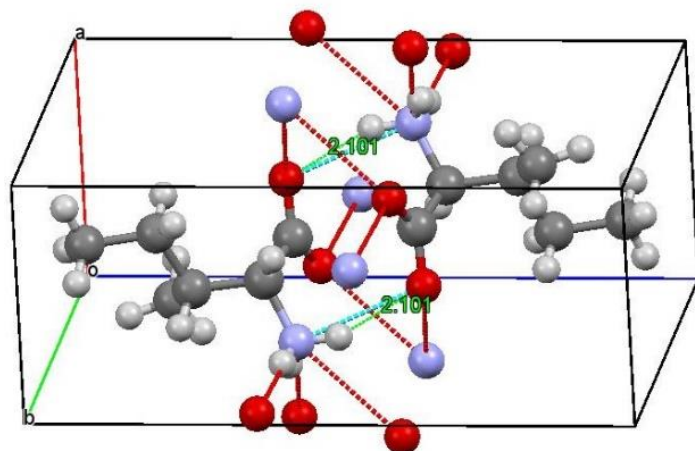


FIGURA 38: DUAS MOLÉCULAS POR CÉLULA UNITÁRIA E LIGAÇÕES HIDROGÊNIO DA DL-ISOLEUCINA.

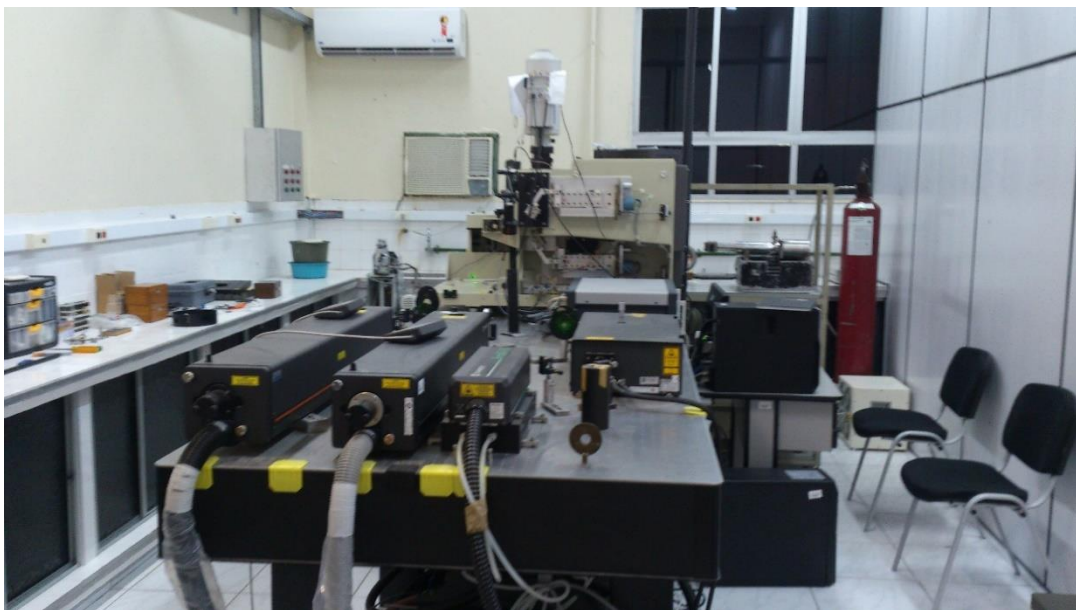


Fonte: Produzido pelo Autor usando CIF e o Programa Mercury.

5.2. Medidas de Espalhamento RAMAN

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas utilizando-se um sistema de micro Raman preparado para geometria de retro espalhamento num espectrômetro em modo triplo da Jobin Yvon T64000 equipado com CCD (charge-coupled device) resfriado a nitrogênio líquido. Foi utilizado um laser de Argônio (Ar), modelo da Innova 70 da Coherent Inc., operando com linha de excitação 514,5 nm. O feixe do laser foi focalizado com o auxílio de um microscópio modelo Olympus BX40 equipado com uma lente objetiva 20X de distância focal $f = 20,5$ mm e abertura numérica de 0,35, tendo a funcionalidade de focalizar com precisão o feixe do laser sobre a superfície da amostra. As fendas foram ajustadas a fim de se obter resolução espectral de 2 cm^{-1} . (Figura 39).

FIGURA 39: APARATO EXPERIMENTAL USADO NAS MEDIDAS DE ESPALHAMENTO RAMAN À TEMPERATURA AMBIENTE.



FONTE: Produzido pelo autor.

5.3. Propriedades Vibracionais dos Cristais de L e DL Isoleucina

Neste capítulo serão apresentadas algumas características da L e da DL Isoleucina juntamente com os espectros Raman das mesmas, obtidos à temperatura ambiente. A região espectral vai de 20 a 3135 cm^{-1} , onde foi feita a classificação dos modos vibracionais da L e da DL Isoleucina por meio de uma comparação com resultados anteriores de Raman e Infravermelho, referências: Almeida (2005), Almeida et al. (2006), Lima Jr et al. (2005), Façanha Filho et al. (2008) e Rêgo et al. (2016).

Os eixos cristalinos seguem uma convenção que é a seguinte:

o eixo z é definido como aquele paralelo ao eixo c cristalográfico, ou seja, perpendicular a superfície da amostra; o eixo x é definido como aquele paralelo ao maior lado do cristal (paralelo ao eixo a); enquanto o eixo y é perpendicular aos dois primeiros. (ALMEIDA, 2005, p. 41.)

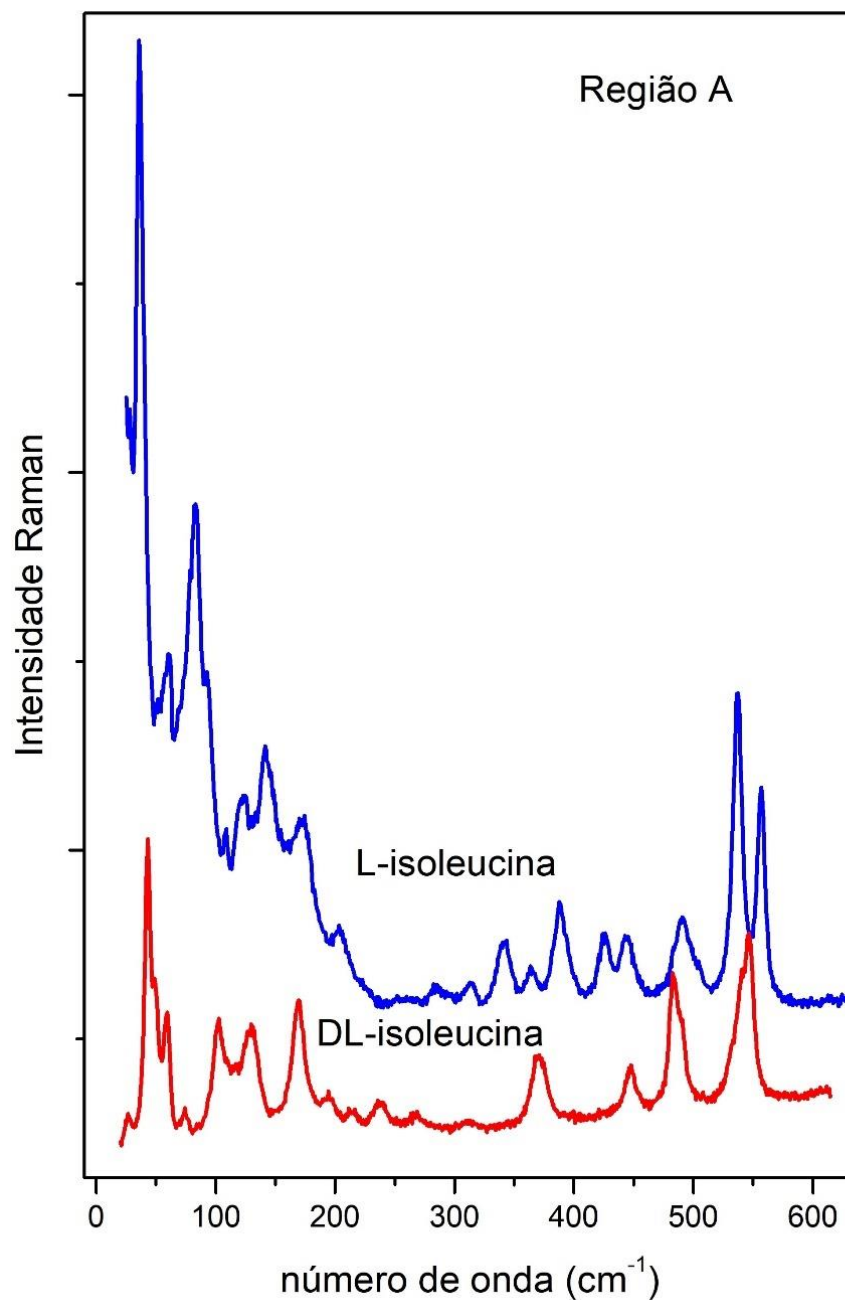
5.3.1. Espectros Raman da Isoleucina nas Formas L e DL na Região Espectral A: 20-636 cm^{-1}

A (Figura 40) apresenta uma comparação entre os espectros Raman dos cristais de L e DL Isoleucina na Região A.

Os modos que aparecem na região até aproximadamente 142 cm^{-1} foram todos classificados como modos vibracionais da rede, destacando-se o modo em 36 cm^{-1} da L-Isoleucina de grande intensidade. As bandas observadas em L-173/DL-169 cm^{-1} foram classificadas como uma torção do CO_2^- e a banda observada em 204 cm^{-1} da forma L como uma torção do CH . As bandas observadas em 215 cm^{-1} e 237 cm^{-1} da forma DL também podem ser classificadas como uma torção do CH , pois esta vibração foi observada com frequências próximas em cristais de L-Valina (LIMA Jr. et al., 2005) e L-Leucina (FAÇANHA FILHO et al., 2008). As bandas observadas em: L-314/DL-312 cm^{-1} , 341 cm^{-1} , 388 cm^{-1} , 425 cm^{-1} da forma L, foram todas classificadas como um bending (deformação do esqueleto) respectivamente do: $\text{NC}^\alpha\text{C}^o$, NC^αC , $\text{C}^o\text{C}^\alpha\text{C}$, $\text{C}^\alpha\text{CC}^m$. As vibrações com números de onda em 364 cm^{-1} da forma L e 370 cm^{-1} da forma DL podem ser atribuídas a deformação do esqueleto do NCC pois com frequências próximas esta vibração foi classificada na L-Valina (LIMA Jr. et al., 2005) e L-Leucina (FAÇANHA FILHO et al., 2008). As bandas em L-444/DL-448 cm^{-1} e a banda em 490 cm^{-1} da forma L também como bending (deformações do esqueleto) do

CCC^m . As bandas observadas em 537 cm^{-1} e 557 cm^{-1} da forma L foram classificadas como rocking (balanço) do CO_2^- . Na DL-Valina um modo em 544 cm^{-1} foi classificado como uma libração da ligação NHO (REGO et al., 2016). Desta forma o modo próximo em 547 cm^{-1} da forma DL da Isoleucina pode receber a mesma classificação.

FIGURA 40: ESPECTROS RAMAN A TEMPERATURA AMBIENTE DOS CRISTAIS L E DL ISOLEUCINA NA REGIÃO ESPECTRAL ENTRE 20 E 636 cm^{-1} .



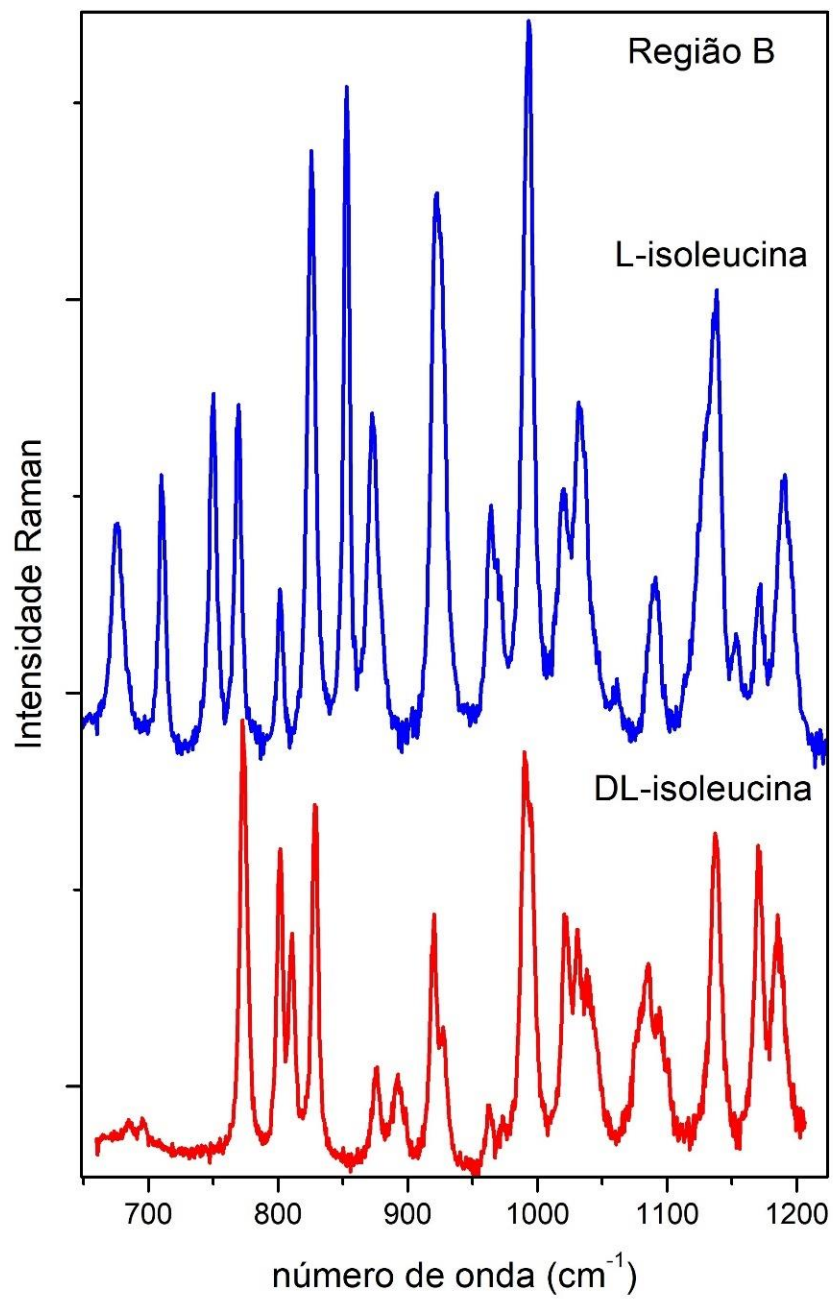
Fonte: Produzido pelo autor.

5.3.2. Espectros Raman da Isoleucina nas Formas L e DL na Região Espectral B: 648-1223 cm^{-1}

A (Figura 41) apresenta uma comparação entre os espectros Raman dos cristais de L e DL Isoleucina na região B.

A banda observada em 709 cm^{-1} da forma L foi classificada como wagging (abano) do CO_2^- . A banda observada em 750 cm^{-1} da forma L foi classificada como um bending (deformação) do CO_2^- . Os modos com frequências em 684 cm^{-1} e 695 cm^{-1} da forma DL podem ser classificados como deformações do CO_2^- , já que esta classificação foi dada a modos nesta região nos aminoácidos L-Valina (LIMA Jr. et al., 2005) e L-Leucina (FAÇANHA FILHO et al., 2008). As bandas observadas em L-770/DL-772 cm^{-1} foram classificadas como deformação do NH_3^+ . As bandas observadas em L-801/DL-801 cm^{-1} foram classificadas como estiramento assimétrico do CH_3 . As bandas observadas em L-825/DL-829 cm^{-1} foram classificadas como uma vibração fora do plano de vibração do CO_2^- . A banda observada em 852 cm^{-1} da forma L foi classificada como rocking (balanço) do CH_3 . As bandas observadas em: L-872/DL-875 cm^{-1} , L-922/DL-920 cm^{-1} , DL-927 cm^{-1} , L-964/DL-962 cm^{-1} e L-993/DL-990 cm^{-1} , foram todas classificadas como estiramento do CC . As bandas observadas em: L-1031/DL-1031 cm^{-1} , DL-1038 cm^{-1} , L-1061 cm^{-1} , DL-1085 cm^{-1} , L-1091/DL-1094 cm^{-1} , foram todas classificadas como estiramento do CN . As bandas observadas em: L-1138/DL-1137 cm^{-1} , DL-1185 cm^{-1} e L-1191 cm^{-1} , foram todas classificadas como rocking (balanço) do NH_3^+ . Na L-Valina modos em 1147 cm^{-1} e 1171 cm^{-1} foram classificados como um rocking (balanço) do NH_3^+ (LIMA Jr. et al., 2005). Assim é possível classificar os modos em L-1153 cm^{-1} e L-1171/DL-1170 cm^{-1} como sendo do mesmo tipo.

FIGURA 41: ESPECTROS RAMAN A TEMPERATURA AMBIENTE DOS CRISTAIS L E DL ISOLEUCINA NA REGIÃO ESPECTRAL ENTRE 648 E 1223 cm^{-1} .



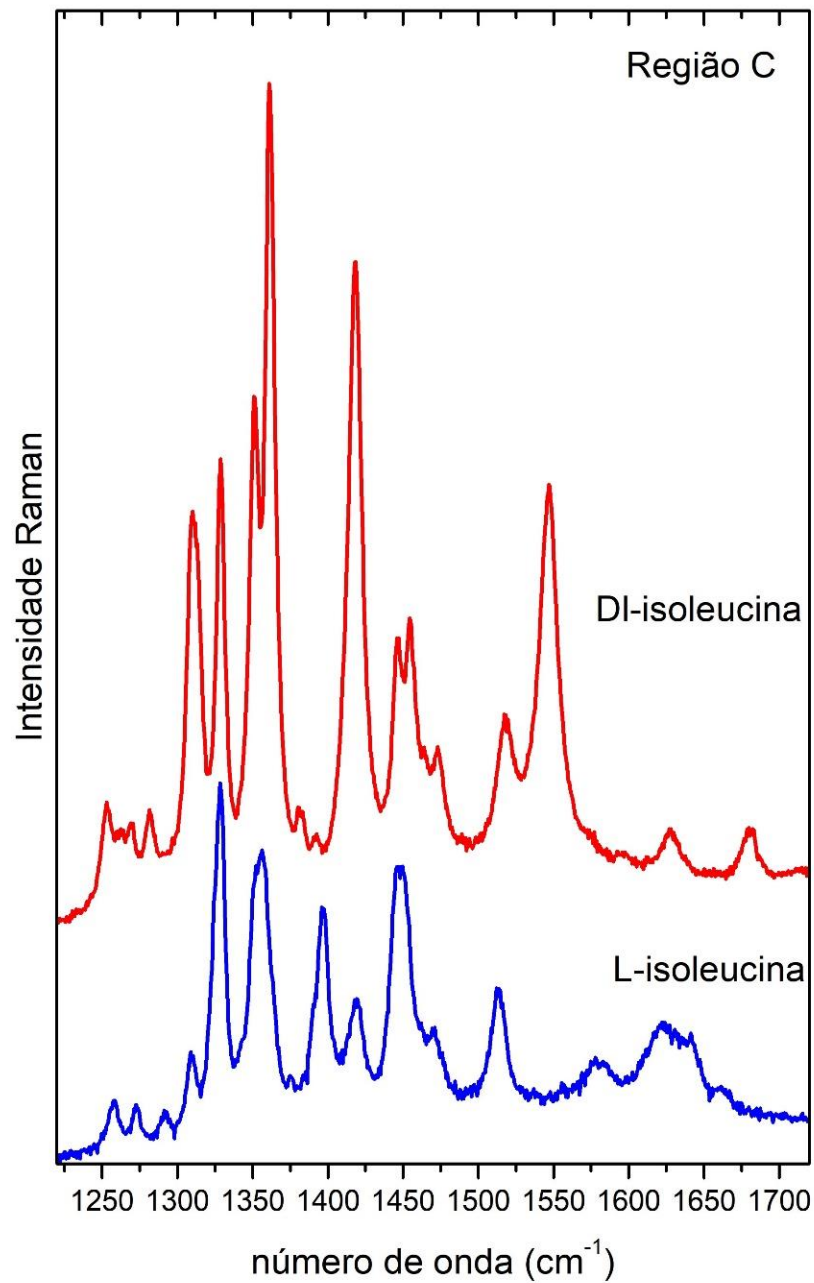
Fonte: Produzido pelo autor.

5.3.3. Espectros Raman da Isoleucina nas Formas L e DL na Região Espectral C: 1220-1720 cm^{-1}

A (Figura 42) apresenta uma comparação entre os espectros Raman dos cristais de L e DL Isoleucina na região C.

A banda observada em 1262 cm^{-1} da forma DL foi classificada como torção do CH_2 . Já as bandas observadas em L-1329/DL-1329 cm^{-1} e DL-1351 cm^{-1} foram classificadas como bending (deformação) do CH . As bandas observadas em L-1418/DL-1418 cm^{-1} foram classificadas como deformação simétrica do CH_3 . Já as bandas observadas em L-1447/DL-1446 cm^{-1} e em L-1471/DL-1473 cm^{-1} foram todas classificadas como deformação assimétrica do CH_3 . A banda observada em 1622 cm^{-1} da forma L foi classificada como estiramento do CO_2^- . Os modos em 1627 cm^{-1} da forma DL e 1631 cm^{-1} da forma L foram classificados como deformações assimétricas do NH_3^+ . E a banda observada em 1641 cm^{-1} da forma L foi classificada como bending (deformação) do NH_3^+ .

FIGURA 42: ESPECTROS RAMAN A TEMPERATURA AMBIENTE DOS CRISTAIS L E DL ISOLEUCINA NA REGIÃO ESPECTRAL ENTRE 1220 E 1720 cm^{-1} .



Fonte: Produzido pelo autor.

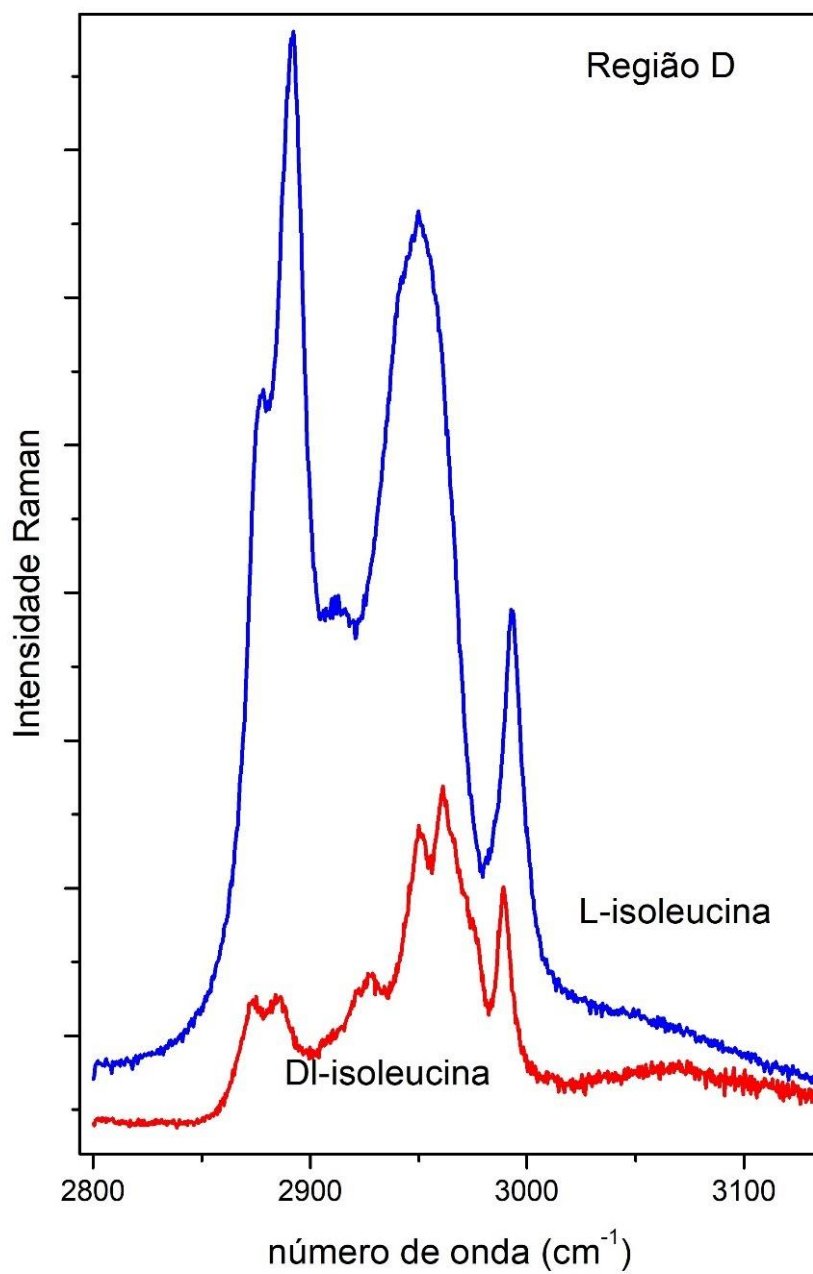
5.3.4. Espectros Raman da Isoleucina nas Formas L e DL na Região Espectral D: 2800-3135 cm^{-1}

A (Figura 43) apresenta uma comparação entre os espectros Raman dos cristais de L e DL Isoleucina na região D.

A banda observada em 2885 cm^{-1} da forma DL foi classificada como estiramento simétrico do CH_3 . As bandas observadas em 2912 cm^{-1} da forma L e em L-2949/DL-2950 cm^{-1} foram classificadas como estiramento do CH_2 .

Resumindo toda a discussão deste capítulo, nas Tabelas (2), (3), (4) e (5) apresentamos os valores das frequências das bandas observadas nos espectros Raman dos cristais de L e DL Isoleucina com as respectivas tentativas de identificações.

FIGURA 43: ESPECTROS RAMAN A TEMPERATURA AMBIENTE DOS CRISTAIS L E DL ISOLEUCINA NA REGIÃO ESPECTRAL ENTRE 2800 E 3135 cm^{-1} .



Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 2: Comparação dos números de onda das bandas Raman observadas nos cristais de L e DL Isoleucina, bem como identificação tentativa das mesmas usando resultados anteriores de medidas Raman e Infravermelho. (convenção: rede: vibração da rede; τ = torção; δ = deformação; r = balanço; w = abano; ν = estiramento; γ = vibração fora do plano de vibração; as = assimétrico.)
Parte 1.

Região A: 20-636 cm ⁻¹					
OBTIDO NESTE TRABALHO		OBTIDO DAS REFERÊNCIAS			
L	DL	FTIR	Z(XX)Z	Z(YY)Z	IDENTIFIC.
	26				REDE
36			38		REDE
	43			40	REDE
61	59				REDE
	74				REDE
82			82		REDE
				88	REDE
	102				REDE
108					REDE
123					REDE
	130		129	128	REDE
141			143	142	REDE
173	169			171	$\tau(CO_2^-)$
			177		$\tau(CO_2^-)$
	194				
204			204	203	$\tau(CH)$
	215				$\tau(CH)$
	237				$\tau(CH)$
	267				
283					
314	312		314		$\delta(NC^\alpha C^O)$
341			346	342	$\delta(NC^\alpha C)$
364					$\delta(NCC)$
	370				$\delta(NCC)$
388			389	389	$\delta(C^O C^\alpha C)$
425				425	$\delta(C^\alpha C C^m)$
444	448			445	$\delta(C C C^m)$

FONTE: Dados experimentais produzidos pelo autor e Classificação com resultados de Infravermelho e Raman (referências): Almeida (2005), Almeida et al. (2006), Lima Jr et al. (2005), Façanha Filho et al. (2008) e Rêgo et al. (2016).

Tabela 3: Comparação dos números de onda das bandas Raman observadas nos cristais de L e DL Isoleucina, bem como identificação tentativa das mesmas usando resultados anteriores de medidas Raman e Infravermelho. (convenção: rede: vibração da rede; τ = torção; δ = deformação; r = balanço; w = abano; ν = estiramento; γ = vibração fora do plano de vibração; as = assimétrico.)
Parte 2.

	482	484			
490			489	491	$\delta(CCC^m)$
537		539	536	536	$r(CO_2^-)$
	547				Libração NHO
557		556	556	556	$r(CO_2^-)$
Região B: 648-1223 cm⁻¹					
OBTIDO NESTE TRABALHO		OBTIDO DAS REFERÊNCIAS			
L	DL	FTIR	Z(XX)Z	Z(YY)Z	IDENTIFIC.
676		675			
	684				$\delta(CO_2^-)$
	695				$\delta(CO_2^-)$
709		711	710	707	$w(CO_2^-)$
750		749	749	749	$\delta(CO_2^-)$
770	772				$\delta(NH_3^+)$
		766	768	768	$\delta(NH_3^+)$
		783			
801	801	801	801	803	$\nu_s(CH_3)$
	811				
825	829	826	825	825	$\gamma(CO_2^-)$
852		852	851	853	$r(CH_3)$
872	875	873	872	872	$\nu(CC)$
	892				
922	920	921	922	924	$\nu(CC)$
	927				$\nu(CC)$
964	962	963		963	$\nu(CC)$
			968		$\nu(CC)$
	973				
993	990	991	992	994	$\nu(CC)$
1020	1021	1020			

FONTE: Dados experimentais produzidos pelo autor e Classificação com resultados de Infravermelho e Raman (referências): Almeida (2005), Almeida et al. (2006), Lima Jr et al. (2005), Façanha Filho et al. (2008) e Rêgo et al. (2016).

Tabela 4: Comparação dos números de onda das bandas Raman observadas nos cristais de L e DL Isoleucina, bem como identificação tentativa das mesmas usando resultados anteriores de medidas Raman e Infravermelho. (convenção: rede: vibração da rede; τ = torção; δ = deformação; r = balanço; w = abano; ν = estiramento; γ = vibração fora do plano de vibração; as = assimétrico.)
Parte 3.

			1018		$\nu(CC)$
1031	1031				$\nu(CN)$
	1038		1033	1035	$\nu(CN)$
		1045			$\nu(CN)$
1061		1063			$\nu(CN)$
	1085	1086		1087	$\nu(CN)$
1091	1094		1091		$\nu(CN)$
		1129	1133		$r(NH_3^+)$
1138	1137			1137	$r(NH_3^+)$
1153		1152			$r(NH_3^+)$
1171	1170				$r(NH_3^+)$
	1185	1187		1187	$r(NH_3^+)$
1191			1191		$r(NH_3^+)$
Região C: 1220-1720 cm⁻¹					
OBTIDO NESTE TRABALHO		OBTIDO DAS REFERÊNCIAS			
L	DL	FTIR	Z(XX)Z	Z(YY)Z	IDENTIFIC.
	1252				
	1262	1258	1256	1258	$\tau(CH_2)$
	1269	1271			
	1281				
	1309	1307			
1329	1329	1329		1328	$\delta(CH)$
	1351	1351		1352	$\delta(CH)$
1356	1361				
1375					
1396		1395		1391	
			1398	1398	$\delta_s(CH_3)$
1418	1418	1419	1421	1421	$\delta_s(CH_3)$
1447	1446		1447	1449	$\delta_{as}(CH_3)$
	1454				
		1465			

FONTE: Dados experimentais produzidos pelo autor e Classificação com resultados de Infravermelho e Raman (referências): Almeida (2005), Almeida et al. (2006), Lima Jr et al. (2005), Façanha Filho et al. (2008) e Rêgo et al. (2016).

Tabela 5: Comparação dos números de onda das bandas Raman observadas nos cristais de L e DL Isoleucina, bem como identificação tentativa das mesmas usando resultados anteriores de medidas Raman e Infravermelho. (convenção: rede: vibração da rede; τ = torção; δ = deformação; r = balanço; w = abano; ν = estiramento; γ = vibração fora do plano de vibração; as = assimétrico.)
Parte 4.

1471	1473		1471	1475	$\delta_{as}(CH_3)$
1513	1518	1514		1513	
	1546				
1577					
		1583		1584	$\nu(CO_2^-)$
		1611			
1622				1621	$\nu(CO_2^-)$
	1627				$\delta_{as}(NH_3^+)$
1631					$\delta_{as}(NH_3^+)$
1641			1642		$\delta(NH_3^+)$
1662					
	1681				
Região D: 2800-3135 cm⁻¹					
OBTIDO NESTE TRABALHO		OBTIDO DAS REFERÊNCIAS			
L	DL	FTIR	Z(XX)Z	Z(YY)Z	IDENTIFIC.
2878	2874				
	2885		2882	2880	$\nu_s(CH_3)$
			2894	2896	$\nu_s(CH_3)$
2912			2915	2914	$\nu(CH_2)$
	2928				
			2940	2942	$\nu(CH)$
2949	2950		2950	2952	$\nu(CH_2)$
	2961				
		2968	2967	2967	$\nu_{as}(CH_3)$
2993	2989				
			2994	2994	$\nu_{as}(CH_3)$
	3069				

FONTE: Dados experimentais produzidos pelo autor e Classificação com resultados de Infravermelho e Raman (referências): Almeida (2005), Almeida et al. (2006), Lima Jr et al. (2005), Façanha Filho et al. (2008) e Rêgo et al. (2016)..

Capítulo 06: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A partir de Almeida (2005) e Almeida et al. (2006), sabe-se que a região que se estende de 20 cm^{-1} a 150 cm^{-1} é dominada por modos de rede. Dentro dessa região, com apenas um modo em comum em $L-61/DL-59\text{ cm}^{-1}$, a DL-Isoleucina não apresentou semelhança com a L-Isoleucina.

De 150 cm^{-1} a 636 cm^{-1} observou-se uma predominância de deformações (bending) e torções. Nessa região a DL-Isoleucina apresentou algumas semelhanças com a L-Isoleucina: uma torção do CO_2^- em $L-173/DL-169\text{ cm}^{-1}$, e duas deformações (bending): uma em $L-314/DL-312\text{ cm}^{-1}$ do tipo $NC^{\alpha}CO$ e a outra em $L-444/DL-448\text{ cm}^{-1}$ do tipo CCC^m .

Já a região que vai de 648 cm^{-1} a 1223 cm^{-1} é dominada por estiramentos e vibrações do tipo balanço (rocking). Nessa região a DL-Isoleucina apresentou muitas semelhanças com a L-Isoleucina. Temos uma deformação do NH_3^+ em $L-770/DL-772\text{ cm}^{-1}$. Um estiramento simétrico do CH_3 em $L-801/DL-801\text{ cm}^{-1}$. Temos uma vibração fora do plano de vibração em $L-825/DL-829\text{ cm}^{-1}$, Estiramentos do tipo CC em: $L-872/DL-875\text{ cm}^{-1}$, $L-922/DL-920\text{ cm}^{-1}$, $L-964/DL-962\text{ cm}^{-1}$ e $L-993/DL-990\text{ cm}^{-1}$, mais dois estiramentos tipo CN em $L-1031/DL-1031\text{ cm}^{-1}$ e em $L-1091/DL-1094\text{ cm}^{-1}$ e duas vibrações tipo balanço (rocking) do NH_3^+ em $L-1138/DL-1137\text{ cm}^{-1}$, $L-1171/DL-1170\text{ cm}^{-1}$.

A próxima região que vai de 1220 cm^{-1} a 1720 cm^{-1} é dominada por deformações. Nessa região a DL-Isoleucina também apresentou algumas semelhanças com a L-Isoleucina: Uma deformação (bending) do CH em $L-1329/DL-1329\text{ cm}^{-1}$ e outras três deformações, uma tipo simétrica e duas assimétricas do CH_3 , respectivamente em: $L-1418/DL-1418\text{ cm}^{-1}$, $L-1447/DL-1446\text{ cm}^{-1}$, $L-1471/DL-1473\text{ cm}^{-1}$.

A última região estudada que vai de 2800 cm^{-1} a 3135 cm^{-1} é completamente dominada por estiramentos. Apesar dessa região conter também algumas semelhanças entre a DL e a L Isoleucina só foi possível classificar um modo semelhante: um estiramento do CH_2 em $L-2949/DL-2950\text{ cm}^{-1}$.

As perspectivas são: estudar o polimorfismo da L-Isoleucina e verificar a ocorrência de transições de fase submetendo a Isoleucina nas formas L e DL a condições extremas variando a pressão e/ou a temperatura.

REFERÊNCIAS

1. ALMEIDA, Fabrício Moraes. **Propriedades Vibracionais de Cristais de L-Isoleucina e Transição de Fase em Cristais de L-Histidina. HCL.H₂O**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, 2005;
2. ALMEIDA, Fabrício Moraes. et. al. **Raman Spectra of L-Isoleucine Crystals**. Journal of Raman spectroscopy, 37: p. 1296-1301, 2006;
3. ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David. **Física do Estado Sólido**. São Paulo: CENGAGE Learning, 2011;
4. ABAGARO, B. T. O. et al. **High pressure Raman Scattering of DL-leucine crystals**. Vibrational Spectroscopy. ELSEVIER, v. 66. p. 119-122. Maio de 2013;
5. BENEDETTI, Ettore; CARLO, Pedone; SIRIGU, Augusto. **The Crystal Structure of DL-Isoleucine and Structural Relations between Racemic and Optically Active Pairs in some Aminoacids**. Acta Crystallographica. B29. p. 730-733. 1973;
6. BELO, Ezequiel de Andrade. **Espectroscopia Vibracional em Cristais de D-Alanina e DL-Alanina Sob Condições Extremas**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará. 2013;
7. CUNHA, Silvio. **Métodos simples de formação de monocristal de substância orgânica para estudo estrutural por difração de raios X**. Química Nova, Vol. 31, No. 4, p. 906-909, 2008;
8. ESCHER, Maurits Cornelis. **Lizard/ Fish/ Bat**. No. 85. 1952. Disponível em: <http://www.mcescher.com/wp-content/uploads/2013/10/E85-MC-Escher-No-85-LizardFishBat-1952.jpg>. Acesso em: 17 jul. 2017;
9. ESCHER, Maurits Cornelis. **Pessimist-Optimist**. No. 63. 1944. Disponível em: <http://www.mcescher.com/wp-content/uploads/2013/10/E63-MC-Escher-No-63-Pessimist-Optimist-1944.jpg>. Acesso em: 17 jul. 2017;

10. FERNANDES, César Rodrigues. **Espalhamento Raman Dependente da Temperatura em Cristais de Ácido DL-Aspártico**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará. 2010;
11. FERREIRA JÚNIOR, Ricardo de Sousa. **Estudo da transformação de fase do cristal de L-Isoleucina. HCL.H₂O**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Maranhão. 2016;
12. FAÇANHA FILHO, Pedro de Freitas. **High Temperature Raman Spectra of L-Leucine Crystals**. Brazilian Journal of Physics. Vol. 38. No. 1. p. 131-137. 2008;
13. FUNNELL, Nicholas P.; MARSHALL, William G.; PEARSONS, Simon. **Alanine at 13.6 GPa and its Pressure-induced Amorphisation at 15 GPa**. The Royal Society of Chemistry. CrystEngComm. Vol. 13 Issue 19. p. 5841-5848. 2011;
14. GRIFFITHS, David J. **Eletrodinâmica**. 3. ed. São Paulo: Pearson Addison Wesley, 2011;
15. GÖRBITZ, Carl Henrik; DALHUS, Bjørn. **L-Isoleucine, Redetermination at 120K**. Acta Crystallographica. C52. p. 1464-1466. 1996;
16. GÖRBITZ, C.H.; BACKE, P.H. **Structures of L-valyl-L-glutamine and L-glutamyl-L-valine**. Acta Crystallographica Section B. Vol. 52. Issue 6. p. 999-1006. 1996;
17. GRIFFITHS, David J. **Mecânica Quântica**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011;
18. HSU, Hwei P. **Análise Vetorial**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1972;
19. HEREDIA, Alejandro. et al. **Nanoscale Ferroelectricity in Crystalline Γ -Glycine**. Advanced Functional Materials. Vol. 22. Issue 14. p. 2996-3003. 2012;
20. IITAKA, Y. **The Crystal Structure of Γ -Glycine**. Acta Crystallographica. Vol. 11. Issue 3. p. 225-226. 1958;
21. KITTEL, Charles. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2006;

22. KUMAR, G. Ramesh. et al. **Evaluation of NLO Susceptibilities for L-Threonine Amino Acid Single Crystals Using Anharmonic Oscillator Model.** Optical Materials. Vol. 30. Issue 9. p. 1405-1409. 2008;
23. KHAWAS, B. **An X-Ray Study of L-Isoleucine.** Acta Crystallographica Section B. Vol. 26. Issue 9. p. 1385-1387. 1970;
24. KOLESOV, B. A.; BOLDYREVA, E. V. **Difference in the Dynamic Properties of Chiral and Racemic Crystals of Serine Studied by Raman Spectroscopy at 3-295 K.** Journal of Physical Chemistry B, 111, p. 14387-14397. Oct. 2007;
25. KOLESOV, B. A.; BOLDYREVA, E. V. **Micro-Conformational Transitions in L-Alanine Single Crystals Revisited by Low Wavenumber Raman Spectroscopy.** Journal of Raman Spectroscopy. 42, p. 696-705, 2011;
26. LONG, Derek A. **The Raman Effect: A unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules.** England: John Wiley e Sons Ltd;
27. LIMA Jr., José Alves et al. **Raman Scattering of L-Valine Crystals.** Journal of Raman Spectroscopy. Vol. 36. Issue 11. p. 1076-1081. 2005;
28. LIMA Jr., José Alves et al. **Low-Temperature Raman Spectra of Racemate DL-Alanine Crystals.** Journal of Raman Spectroscopy. 41, p. 808-813, 2010;
29. MACHADO, Kleber Daum. **Teoria do Eletromagnetismo.** Ponta Grossa: Editora UEPG, 2006. 3 v.;
30. MINKOV, Vasil S. et al. **Pressure-Induced Phase Transitions in Crystalline L- and DL-Cysteine.** The Journal of Physical Chemistry B. 112, p. 8851-8854, 2008;
31. MERZBACHER, Eugen. **Quantum Mechanics.** Third Edition. New York: JOHN WILEY & SONS, INC. 1998.
32. NELSON, David L.; COX, Michael M. **Princípios de bioquímica de Lehninger.** Porto Alegre: Artmed, 2011. 6. ed.;
33. NANDHINI, M. Subha; KRISHNAKUMAR, R.V.; NATARAJAN, S. **L-Alaninium Oxalate.** Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online. Vol. 57. Issue 7. p. o633-o635. 2001;

34. RAJKUMAR, Beulah J.M.; RAMAKRISHNAN, V. **Infrared and Raman Spectra of L-Valine Nitrate and L-leucine Nitrate**. Journal Raman Spectroscopy. Vol. 31. Issue 12. p. 1107-1112. 2000;
35. REGO, F.S.C. et al. **Raman Spectroscopic Study of DL Valine Under Pressure up to 20 GPa**. Journal of Molecular Structure. ELSEVIER, 1109, p. 220-225, 2016;
36. SALA, Oswaldo. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. Ed. São Paulo: Editora UNESP, 2008;
37. SILVA, J. A. F. et al. **Raman Spectroscopy of Monohydrated L-Asparagine up to 30 GPa**. Vibrational Spectroscopy. Vol. 77. p. 35-39. 2015;
38. SILVA, J. Hermínio da. et al. **Stability of the Crystal Structure of L-Valine Under High Pressure**. Physica Status Solid B, 246, no 3, p. 553-557, 2009;
39. SABINO, Adelmo Santiago. **Espectroscopia Raman em Cristais de L-Valina Deuterada e L-Isoleucina sob Altas Pressões**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará. 2010;
40. TORII, K.; IITAKA, Y. **The Crystal Structure of L-Isoleucine**. Acta Crystallographica. Vol. 27. n. 11. p. 2237-2246. 1971;
41. WOJCIECHOWSKA, Agnieszka. et al. **L-Tyrosinatonickel(II) Complex: Synthesis and Structural, Spectroscopic, Magnetic, and Biological Properties of 2{[Ni(L-Tyr)2(bpy)]}·3H2O·CH3OH**. Inorganic Chemistry. Vol. 52 Issue 8. p. 4360-4371. 2013;
42. Disponível em: <http://www.mundoboforma.com.br/isleucina-o-que-e-para-que-serve-e-alimentos-ricos>. Acesso em: 25 de set. de 2016;
43. Disponível em: <http://docentes.esalq.usp.br/luagallo/aminoacidos.html>. Acesso em: 08 de dez. de 2016;
44. Disponível em: <http://campus.usal.es/~dbbm/modmol/modmol04/mm04t02.htm>. Acesso em: 08 de dez. de 2016;
45. Disponível em: <https://socratic.org/questions/why-are-amino-acids-chiral>. Acesso em: 31 de nov. de 2017;

46. Disponível em: <http://www.bioinfo.org.cn/lectures/index-90.html>. Acesso: em 31 de nov. de 2017;
47. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/life-science/metabolomics/learning-center/amino-acid-reference-chart.html>. Acesso em: 31 de nov. de 2017;
48. Disponível em: <http://www.nutrientsreview.com/proteins/amino-acids>. Acesso em: 31 de nov. de 2017.