



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

**YURI GOMES DOS SANTOS**

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DOS CRISTAIS DE AMINOÁCIDO VALINA**  
**NAS CONFIGURAÇÕES L E DL**

**FORTALEZA**

**2022**

YURI GOMES DOS SANTOS

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DOS CRISTAIS DE AMINOÁCIDO VALINA NAS  
CONFIGURAÇÕES L E DL

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao  
Curso de Graduação em Física do Centro de  
Ciências da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial à obtenção do Título de  
Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Alves Lima Júnior.

FORTALEZA

2022

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)

---

S239p Santos, Yuri Gomes.  
Propriedades vibracionais dos cristais de aminoácido valina nas configurações L e DL / Yuri Gomes Santos. – 2022.  
58 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Física, Fortaleza, 2022.  
Orientação: Prof. Dr. José Alves de Lima Junior.

1. Aminoácidos. 2. Valina. 3. Espectroscopia Raman. I. Título.

CDD 530

---

YURI GOMES DOS SANTOS

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DOS CRISTAIS DE AMINOÁCIDO VALINA NAS  
CONFIGURAÇÕES L E DL

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao  
Curso de Graduação em Física do Centro de  
Ciências da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial à obtenção do Título de  
Bacharel em Física.

Aprovada em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Fellipe dos Santos Campêlo Rêgo  
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

---

Prof. Dr. Cristiano Balbino da Silva  
Secretária de Educação do Estado do Ceará (SEDUC-CE)

## **AGRADECIMENTOS**

A toda minha família, por todo o apoio que me asseguraram desde o início da minha vida e estudos, em especial a minha mãe, Maria José Gomes dos Santos e ao meu pai, Alexandre Costa dos Santos, por todos os esforços que eles realizaram para minha formação pessoal e acadêmica.

Ao professor Dr. José Alves de Lima Júnior por me acolher nos últimos anos da graduação e dedicação na minha orientação para realização desse trabalho.

Aos membros da banca, pelas valiosas observações e contribuições que melhoraram o texto desta monografia.

A todos os professores do Departamento de Física. Tive muita sorte de estudar numa excelente instituição de Ensino Superior com esplêndidos professores.

Aos companheiros da graduação: Felipe José, Pedro Diego, João Victor, Bruno Jhonatan, Paulo Cleber, Isis do Vale e Raul Batista.

A todos os amigos que de alguma forma me ajudaram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro da bolsa de iniciação científica.

A Deus pelo dom da vida e a saúde que me proporcionou chegar até aqui.

## RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades vibracionais do cristal de aminoácido valina ( $C_5H_{11}NO_2$ ), na forma L e DL. Os cristais foram obtidos pela técnica crescimento sob evaporação lenta. Medidas de espectroscopia Raman à temperatura ambiente foram realizadas na região espectral entre  $100\text{ cm}^{-1}$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Uma tentativa de classificação das bandas vibracionais observadas foi realizada por comparação direta entre os dois espectros da L e DL - valina e de outros aminoácidos, em especial, os de cadeia ramificada estudados em trabalhos anteriores.

**Palavras-Chave:** aminoácidos; valina; espectroscopia Raman.

## ABSTRACT

In this work the vibrational properties of the valine ( $C_5H_{11}NO_2$ ) amino acids crystal in the form L and DL were studied. The crystals were obtained by the growth technique under slow evaporation. Raman spectroscopy measurements at room temperature were performed in the spectral region between  $100\text{ cm}^{-1}$  and  $3200\text{ cm}^{-1}$ . An attempt to classify the observed vibrational bands is performed by direct comparison between the two spectra of L and DL – valine and other amino acids, especially those of branched chain studied in previous works.

**Keywords:** aminoacids; valine; Raman spectroscopy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo de espalhamento. (a) Raman Stokes; (b) <i>Rayleigh</i> ; (c) Raman Anti-Stokes. A linha superior da Figura representa o estado virtual, ao passo que as duas linhas inferiores de menor energia correspondem a estados vibracionais. ....	16
Figura 2 – Espectros de absorção de uma molécula: Eletrônico, vibracional e rotacional da esquerda para direita respectivamente. ....	20
Figura 3 – Diagrama de níveis de energia para emissão e absorção. ....	21
Figura 4 – Modos fundamentais de vibração descritos pelas coordenadas internas, (+) indica movimentos fora do plano e (-) indica movimentos para dentro do plano. ....	24
Figura 5 – Rede bidimensional com diferentes escolhas de bases. (a) Rede cristalina, (b) base, (c) cristal. ....	25
Figura 6 – A escolha dos vetores primitivos não é única. Quatro possíveis conjuntos são mostrados. ....	26
Figura 7 – Parâmetros de rede. ....	27
Figura 8 – As 14 redes de Bravais pertencentes aos 7 sistemas cristalinos. ....	28
Figura 9 – Cadeia diatômica com massas iguais, mas constantes de mola diferente. ....	29
Figura 10 – Relação de dispersão para as vibrações de uma rede diatômica. A dispersão é periódica em $k \rightarrow k + \pi/a$ . ....	31
Figura 11 – Reflexão de Bragg para um particular conjunto de planos paralelos separados por uma distância $d$ . Raios incidentes e refletidos são mostrados para dois planos vizinhos. A diferença de caminho é $2d\sin\theta$ . ....	33
Figura 12 – Aparato experimental típico para difração de raios-X. ....	33
Figura 13 – Representação esquemática de um aminoácido. ....	34
Figura 14 – Ligação peptídica. ....	35

Figura 15 – Denominação dos carbonos do aminoácido Lisina .....	36
Figura 16 – Enantiômeros da Alanina. ....	38
Figura 17 – As três formas do aminoácido em solução. (a) forma de cátion, (b) forma zwitteriônica, (c) forma aniônica. ....	39
Figura 18 – Cristais de DL – valina obtidos. ....	40
Figura 19 – Cristais de L – valina obtidos. ....	41
Figura 20 – Espectrômetro Raman Jobin Yvon T64000. ....	42
Figura 21 – Quatros moléculas por célula unitária e ligações de hidrogênio da L – valina. ...	43
Figura 22 – Conformações das moléculas no cristal da L – valina. ....	44
Figura 23 – Duas moléculas por célula unitária e ligações de hidrogênio na DL – valina. ....	45
Figura 24 – Espectro Raman dos cristais L e DL valina na região espectral entre 100 e 600 $cm^{-1}$ . ....	49
Figura 25 – Espectro Raman dos cristais L e DL valina na região espectral entre 600 e 1200 $cm^{-1}$ . ....	51
Figura 26 – Espectro Raman dos cristais L e DI valina na região espectral entre 1200 e 1800 $cm^{-1}$ . ....	52
Figura 27 – Espectro Raman dos cristais L e DL valina na região espectral entre 2800 e 3200 $cm^{-1}$ . ....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – 14 tipos de redes de Bravais divididos nos 7 sistemas cristalinos e os parâmetros de rede. ....	27
Tabela 2 – Aminoácidos padrões, abreviaturas, radicais, polaridade e (*) os aminoácidos essenciais. ....	37
Tabela 3 – Tabela de caracteres do grupo $C_2$ . ....	45
Tabela 4 – Tabela de caracteres do grupo $C_i$ . ....	46
Tabela 5 – Números de ondas do espectro Raman dos cristais L e DL – valina à temperatura ambiente e uma tentativa de classificação dos modos. ....	54

## LISTA DE SIMBOLOS

$v_s$  Estiramento simétrico (*symmetric stretching*)

$v_a$  Estiramento anti-simétrico (*anti-symmetric stretching*)

$v$  Estiramento (*stretching*)

$\delta$  Deformação (*bending*)

$\delta_s$  Deformação simétrica (*symmetric bending*)

$\delta_{as}$  Deformação anti-simétrica (*anti-symmetric bending*)

$\omega$  Abano (*Wagging*)

$\tau$  Torção (*Twisting*)

$\rho$  Balanço (*Rocking*)

$\gamma$  Vibração fora do plano (*vibration out of plane*)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	14
<b>2.1</b>	<b>Efeito Raman</b> .....	15
<b>2.1.1</b>	<i>Abordagem clássica do efeito Raman</i> .....	17
<b>2.2</b>	<b>Espectroscopia vibracional</b> .....	19
<b>2.2.1</b>	<i>Modos normais de vibração das moléculas</i> .....	21
<b>2.2.2</b>	<i>Classificação das vibrações</i> .....	22
<b>2.3</b>	<b>Cristais e redes de Bravais</b> .....	24
<b>2.3.1</b>	<i>Vibrações nos cristais</i> .....	29
<b>2.4</b>	<b>Difração de raios-X</b> .....	32
<b>2.5</b>	<b>Aminoácidos</b> .....	34
<b>2.5.1</b>	<i>Visão geral</i> .....	34
<b>2.5.2</b>	<i>Nomes e classificação</i> .....	35
<b>2.5.3</b>	<i>Quiralidade e atividade óptica</i> .....	38
<b>2.5.4</b>	<i>Cátions, íons e zwitterions</i> .....	39
<b>2.5.5</b>	<i>Valina</i> .....	39
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	40
<b>3.1</b>	<b>Preparação das amostras de L e DL valina</b> .....	40
<b>3.2</b>	<b>Medidas de espalhamento Raman</b> .....	41
<b>4</b>	<b>ESTRUTURA CRISTALINA DA L E DL – VALINA</b> .....	43
<b>4.1</b>	<b>Propriedades estruturais da L – valina</b> .....	43
<b>4.1.1</b>	<i>Teoria de grupos para a L – valina</i> .....	44
<b>4.2</b>	<b>Propriedades estrutura da DL – valina</b> .....	45
<b>4.2.1</b>	<i>Teoria de grupos para a DL – valina</i> .....	46
<b>5</b>	<b>ESPECTROSCOPIA RAMAN DOS CRISTAIS L E DL – VALINA</b> .....	48
<b>5.1</b>	<b>Região espectral 100 a 600 <math>cm^{-1}</math></b> .....	48
<b>5.2</b>	<b>Região espectral 600 a 1200 <math>cm^{-1}</math></b> .....	49
<b>5.3</b>	<b>Região espectral 1200 a 1800 <math>cm^{-1}</math></b> .....	51
<b>5.4</b>	<b>Região espectral 2800 a 3200 <math>cm^{-1}</math></b> .....	53
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	56
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	57

## 1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos os aminoácidos têm sido foco de muitos estudos em diversas áreas, tanto pelo fato de serem unidades básicas formadoras das proteínas, indispensáveis à vida, como também a muitas possibilidades desses materiais em aplicações tecnológicas, sendo utilizados como aditivos em rações de animais para aumentar a porcentagem de aminoácidos essenciais na composição, bem como na utilização de aromatizantes na indústria alimentícia que é o caso do ácido glutâmico Fernandes (2015).

No estado sólido, os aminoácidos constituídos pelo grupo amina e carboxila, apresentam-se como espécies dipolares ou, simplesmente, *zwitterions*. Nessa forma, as ligações de hidrogênios  $N - H \cdots O$  formadas entre a carga positiva do grupo amina  $-NH_3^+$ , e a unidade da carga negativa do grupo carboxila  $-CO_2^-$  possuem fundamental importância na estabilidade cristalina e em parte por suas propriedades físicas e químicas. Dentre as diversas técnicas, a espectroscopia Raman, utilizada nesse trabalho, pode fornecer informações a respeito do comprimento dessas ligações, além de mostrar detalhes sobre os níveis de energia das espécies em estudo, em especial, a espectroscopia vibracional, no qual os níveis vibracionais representam a “impressão digital” das moléculas Ayala (2021)

Nesse aspecto, cristais de aminoácidos são um bom modelo para observações de efeitos causadas por variações de parâmetros termodinâmicos, como pressão e temperatura, o que proporciona transições de fase estruturais ou a formação de polimorfos Rêgo *et al.* (2019). Um polimorfo é uma propriedade de materiais sólidos poderem existir em condições ambiente sob mais de um arranjo cristalino, apesar do material possuir a mesma fórmula molecular. Com base nisso muitos trabalhos anteriores foram realizados em aminoácidos na tentativa de comparar a estabilidade das duas configurações e alguns deles são citados adiante.

Abagaro *et al.* (2013) ao submeterem o cristal de DL – leucina à altas pressões no intervalo de 0 e 5 GPa observaram uma transição de fase reversível entre 2.4 e 3.2 GPa que é precedida por uma gradual mudança na conformação molecular. Por outro lado, tal comportamento é diferente do observado na L – leucina, na qual três diferentes transições de fase são observadas no mesmo intervalo de pressão, onde o comportamento do espectro Raman é anômalo nos dois intervalos de 0 e 0.46 GPa e 0.8 e 1.46 GPa e numa pressão próxima à 3.6 GPa Façanha Filho *et al.* (2009). Tais mudanças, demonstram que o cristal da DL – leucina é mais estável a mudanças de pressões que o da sua forma L.

Rêgo *et al.* (2019) observaram que ao variar a pressão no cristal da DL – isoleucina o espectro Raman mostrava modificações nos modos de rede e internos, que foram interpretadas como uma transição de fase reversível do cristal entre 1.3 e 1.9 GPa e outra entre 3.6 e 4.4 GPa. Em contraste, Sabino *et al.* (2009) em estudos com o cristal L – leucina à altas pressões observaram duas anomalias no espectro Raman ambos em torno de 2.3 e 5.0 GPa e foram interpretados como uma mudança na conformação das moléculas na célula unitária. Como a primeira transição de fase observada na DL – isoleucina ocorre a uma pressão menor que na configuração L, isto indica que o enantiômero L é mais estável que o DL.

O objetivo deste trabalho consiste em realizar um estudo comparativo das propriedades vibracionais do aminoácido valina ( $C_5H_{11}NO_2$ ) nas configurações L e DL, através do uso da espectroscopia Raman em condições ambiente. A utilidade em trabalhos dessa natureza se mostra por existir muitos estudos em L – aminoácidos em razão da sua importância na bioquímica e, por isto, muitos aspectos físicos desses aminoácidos são conhecidos na literatura. Desse modo, torna-se pertinente correlacionar o comportamento dos aminoácidos em condições ambientes e extremas nas diferentes configurações.

O trabalho está dividido nos seguintes capítulos: No capítulo 2 é apresentado os fundamentos teóricos necessários para a execução deste trabalho, com uma introdução ao efeito Raman e as condições de espalhamento, os níveis de energia de uma molécula e os tipos de vibrações moleculares. Também é mostrado noções elementares sobre cristais e redes de Bravais, bem como as vibrações em cristais, e a condição de difração de raios-X, segundo a formulação de Bragg e, por fim, realiza-se uma rápida revisão sobre aminoácidos. No capítulo 3 será abordado a técnica usada para crescimento dos cristais, além de, uma descrição dos procedimentos experimentais e dos equipamentos utilizados. No capítulo 4 é apresentado a estrutura cristalina da valina nas configurações L e DL, segundo as referências de Torii e Iitaka (1970) e Dalhus e Görbitz (1996) respectivamente. No capítulo 5 são mostrados os espectros Raman produzidos pelos Software Origin8.5 e PeakFit v4.12, bem como a discussão dos resultados obtidos. No capítulo 6 a conclusão do trabalho.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A espectroscopia trata de um conjunto de técnicas para determinação de informações relevantes sobre a estrutura, níveis de energias e formas das moléculas, a partir do estudo da interação eletromagnética com a matéria Sala (2008, p 14). Dentre as inúmeras técnicas, utilizou-se neste trabalho a espectroscopia Raman para a classificação dos modos vibracionais do aminoácido L-valina e DL-valina em suas formas cristalizadas.

Quando radiação eletromagnética incide sobre a matéria, os fótons podem interagir de várias formas com os átomos e, pode-se resumir em quatro mecanismo básicos: Absorção, emissão espontânea, emissão estimulada e o espalhamento. Os três primeiros mecanismos foram mais bem explicados por Einstein, em 1917, e hoje são a base teórica dos dispositivos de *Laser*.

No primeiro mecanismo, uma molécula pode absorver um fóton de energia,  $h\nu$ , de um campo de radiação e fazer uma transição de um estado de energia mais baixo,  $E_1$ , para um estado mais alto,  $E_2$ , tal que pela relação de Einstein:

$$E_2 - E_1 = h\nu. \quad (1)$$

Onde a constante de proporcionalidade,  $h$ , é a constante de Planck e  $\nu$  a frequência da radiação. Para o segundo mecanismo, uma vez quando excitado, a molécula no estado 2 pode decair para o estado 1, sem interferência do campo de radiação. No terceiro mecanismo, um fóton interage com um átomo quando está no estado 2, e o campo elétrico associado ao fóton pode estimular ou induzir uma emissão atômica de tal forma que a onda eletromagnética emitida do fóton vibre em fase com a onda estimulada e as 2 ondas viajam na mesma direção.

Por fim, contudo não menos importante, o espalhamento, no qual os fótons se chocam com os átomos e se espalham para todas as direções com uma frequência praticamente igual ao de incidência e uma pequena parcela com uma diferença na frequência do fóton incidente. Primeiro caso, tem-se o espalhamento elástico ou *Rayleigh*, responsável pela coloração azul do céu, enquanto no segundo caso se tem o espalhamento inelástico.

## 2.1. Efeito Raman

A espectroscopia Raman se baseia no efeito Raman que foi descoberto experimentalmente no ano de 1928 e publicado no mesmo ano na revista Nature, pelo indiano Chandrasekhara V. Raman e com a coautoria de K. S. Krishnan, Raman e Krishnan (1928). A motivação da descoberta foi devido a uma forte influência do efeito Compton descoberto pelo estadunidense A. H Compton em 1923, no qual Raman considerou a possibilidade de um espalhamento inelástico de radiação na região visível do espectro. Por este trabalho Raman foi agraciado com o prêmio Nobel em 1930.

O efeito Raman ou espalhamento Raman, acontece quando a luz incide sobre a matéria e os fótons de frequência,  $\nu_0$ , do campo de radiação são "absorvidos" pelas moléculas, tornando-as excitadas, e sendo levadas a um estado virtual ou vibrônico de maior energia, no qual uma pequena parcela dos fótons espalhados terá uma diferença da frequência inicial. Embora como resultado a molécula passe de um estado vibracional para outro, o fenômeno de espalhamento é fisicamente diferente da absorção de radiação Sala (2008, p 37). Dessa maneira, se a parcela dos fótons espalhados tiver uma frequência  $\nu$ , pela equação (1), obtém-se a variação da energia da molécula

$$\Delta E = h(\nu - \nu_0) = h|\nu_1 - \nu_2|, \quad (2.1)$$

no qual a parcela no modulo é a diferença de frequência entre os estados vibracionais. Adicionalmente, tem-se uma classificação para o efeito Raman que depende da frequência do fóton espalhado ser maior ou menor que o incidente:

- a)  $\nu > \nu_0$  efeito Raman Anti-Stokes;
- b)  $\nu < \nu_0$  efeito Raman Stokes.

Para o espalhamento Raman Anti-Stokes, o fóton se choca com a molécula no estado excitado e decai para o fundamental, onde a energia de excitação da molécula é transferida para o fóton que é espalhado, ou seja, coloca-se que  $E_2$  seja o nível de energia do estado excitado e  $E_1$  do estado fundamental, tal que  $E_2 > E_1$ , pode-se escrever pela equação (2.1)

$$\Delta E = E_{\text{espalhado}} - E_{\text{fóton}} = -(E_1 - E_2)$$

que em termos da frequência, obtém-se  $\nu = \nu_0 - (\nu_1 - \nu_2)$ , no qual se sabe que  $\nu_2 > \nu_1$ . E por simplicidade, adota-se o termo  $\nu_\nu = (\nu_1 - \nu_2)$  que indica o deslocamento da frequência, tal que

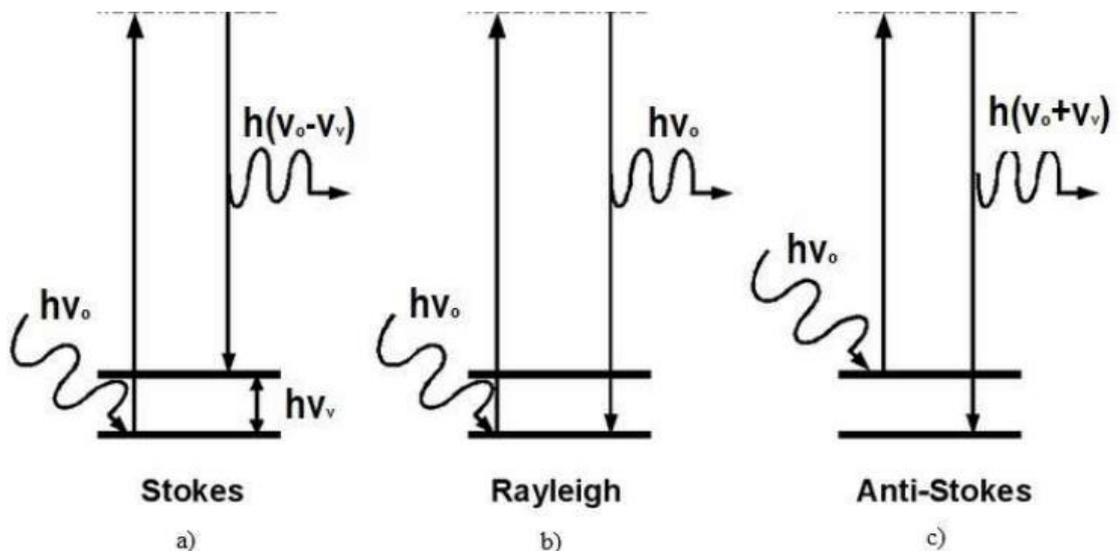
$$\nu = \nu_0 + \nu_\nu.$$

Desse modo, nota-se o resultado prévio mostrado de que o espalhamento Raman Anti-Stokes tem  $\nu > \nu_0$ , isto é, o fóton espalhado tem frequência maior que o de incidência.

No espalhamento Raman Stokes, o fóton se choca com a molécula no estado fundamental, onde passa para um nível virtual de maior energia, e decai para um estado excitado, no qual nesse processo o fóton cede energia para a molécula e é espalhado com energia menor que a incidente.

Os cálculos no caso anterior são semelhantes, a única diferença é que o lado esquerdo da equação (2.1) será um sinal positivo “+”. Os mecanismos de espalhamento estão representados pelos esquemas da Figura 1.

Figura 1 Mecanismo de espalhamento (a) Raman Stokes; (b) *Rayleigh*; (c) Raman Anti-Stokes. A linha superior da Figura representa o estado virtual, ao passo que as duas linhas inferiores de menor energia correspondem a estados vibracionais.



Fonte: (OLIVIER, 2020).

### 2.1.1. Abordagem clássica do efeito Raman

A atividade Raman está ligada a interação da onda eletromagnética com as moléculas de uma amostra e uma abordagem pode ser realizada com o auxílio da eletrodinâmica clássica.

Segundo Sala (2008, p 37), uma molécula presente num campo de radiação de um campo elétrico  $\vec{E}$  que oscila com frequência,  $\nu_0$ , sofre uma polarização, isto é, a molécula é influenciada pelo campo externo e a nuvem eletrônica é empurrada para o sentido oposto do campo, no qual um momento de dipolo  $\vec{P}$  é observado. O vetor do momento de dipolo induzido oscila com sobreposições de frequências e é proporcional ao campo externo. Então, pode-se escrever a seguinte equação

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}. \quad (2.1.1)$$

Sendo o elemento de proporcionalidade,  $\alpha$ , a polarizabilidade da molécula que muda para cada molécula em questão e  $\vec{E}$  o vetor do campo elétrico externo.

Os movimentos vibracionais da molécula provocam uma variação na magnitude de  $\alpha$ , cujo valor está associado ao comprimento das ligações moleculares. Dessa forma, pode-se utilizar uma coordenada interna  $Q$  como argumento em uma expansão da série de Taylor para a polarizabilidade:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dQ}\right)_0 Q + \dots \quad (2.1.2)$$

Onde o termo de ordem zero,  $\alpha_0$ , indica a polarizabilidade na posição de equilíbrio e o de primeira ordem sendo a taxa da variação de  $\alpha$  em relação a  $Q$  medida no equilíbrio.

Seja a coordenada interna  $Q$  e o campo elétrico  $\vec{E}$  descritos por:

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu t) \text{ e } \vec{E} = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

tal que a molécula vibra com frequência  $\nu$  e o campo elétrico oscila com frequência  $\nu_0$ , o momento de dipolo induzido utilizando as equações acima substituídas nas equações (2.1.2) e (2.1.1) será:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dQ}\right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu t). \quad (2.1.3)$$

Pela identidade geométrica que transforma produto de cossenos em uma soma,

$$\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a + b) + \cos(a - b)], \quad (2.1.4)$$

A equação (2.1.3) pode ser simplificada para encontrar as frequências espalhadas,

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dQ}\right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \{\cos[2\pi(\nu_0 + \nu)] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu)]\}. \quad (2.1.5)$$

A partir da equação (2.1.5), pode-se identificar que o primeiro termo possui somente a frequência  $\nu_0$  que corresponde ao espalhamento elástico ou *Rayleigh*. No segundo termo, têm-se as seguintes frequências espalhadas  $(\nu_0 + \nu)$  e  $(\nu_0 - \nu)$  que correspondem ao espalhamento Raman, cujo primeiro é o espalhamento Raman Anti-Stokes e o segundo sendo o espalhamento Raman Stokes, nota-se que para essas parcelas contribuírem para o momento de dipolo induzido deve haver uma variação na polarizabilidade em relação a Q para pequenos deslocamentos em torno do ponto de equilíbrio, ou seja, a condição para o efeito Raman é:

$$\left(\frac{d\alpha}{dQ}\right)_0 \neq 0. \quad (2.1.6)$$

No entanto, nas moléculas mais complicadas ou poliatômicas a polarização ocorre para muitas direções e o momento de dipolo pode não estar na mesma direção do campo elétrico incidente, para estes casos a relação (2.1.1) é substituída por uma equação mais geral

$$\begin{aligned}
 P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\
 P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\
 P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z
 \end{aligned}
 \tag{2.1.7}$$

onde a polarizabilidade é um tensor de rank 2 e tem a característica de simetria entre as direções, isto significa que, o elemento de polarização  $\alpha_{xy}$  indica a tendência da molécula se polarizar na direção y devido a parte da componente que aponta na direção x e seu módulo terá o mesmo do recíproco, ou seja, as seguintes relações são verdadeiras e facilitam muito na hora de calcular a polarizabilidade

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}, \alpha_{yz} = \alpha_{zy}, \alpha_{xz} = \alpha_{zx}.
 \tag{2.1.8}$$

nesse caso, para que ocorra a contribuição no momento de dipolo induzido e, conseqüentemente, a transição entre os estados vibracionais da molécula, pelo menos uma das componentes do tensor de polarizabilidade tem que variar com a vibração da molécula, ou seja, pela condição da equação (2.1.6) pelo menos uma das 6 componentes tem que ser diferente de zero para a ocorrência do espalhamento Raman.

## 2.2. Espectroscopia vibracional

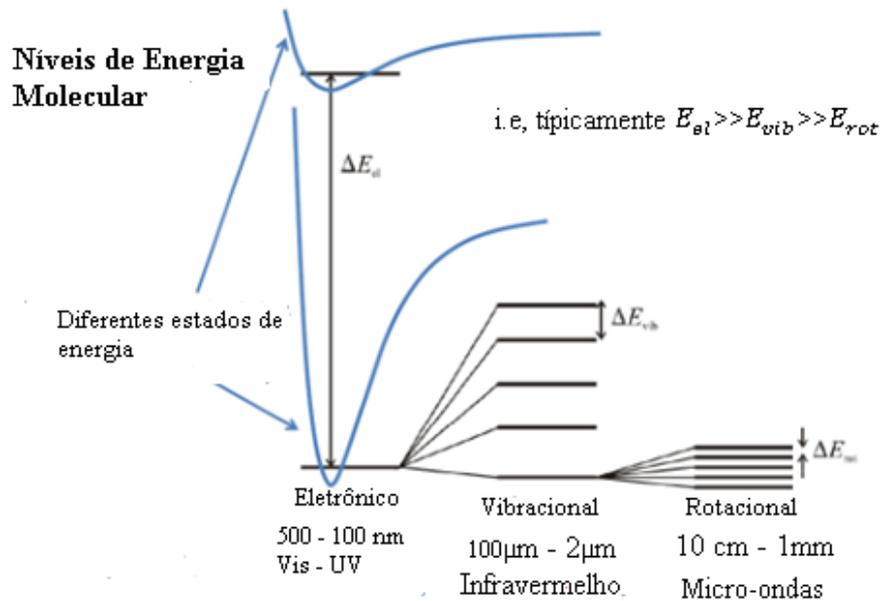
De uma forma simplificada, as moléculas têm níveis de energia discretos associados com os movimentos atômicos e, pode-se decompor sua energia total em três componentes aditivas que em ordem decrescente de energia são (i) os movimentos dos elétrons na molécula, sendo os estados eletrônicos, (ii) da vibração dos átomos e (iii) a rotação das moléculas como um todo:

$$E_{Total} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}.
 \tag{2.2.1}$$

O espectro da energia de transição eletrônica ocorre na região dos raios-X, ultravioleta e da luz visível, essas transições ocorrem tão rapidamente que a distância internuclear não muda muito no processo. Os vibracionais ocorrem na região do infravermelho e produzem diferentes bandas de absorção que estão associados a um determinado estado

eletrônico. Por fim, a transição de energia no rotacional acontece na região das micro-ondas e cada estado vibracional possui bandas de energia rotacional. A Figura 2 resume os níveis de energia de uma molécula.

Figura 2 Espectros de absorção de uma molécula: Eletrônico, vibracional e rotacional da esquerda para direita respectivamente.



Fonte: (AYALA, 2021)

Se a molécula for inserida em um campo eletromagnético, a transferência de energia do campo para a molécula ocorrerá, segundo a condição de frequência de Bohr:

$$\Delta E = h\nu, \quad (2.2.2)$$

onde  $\Delta E$  é a diferença entre dois estados de energia quantizados,  $h$  constante de Planck, e  $\nu$  a frequência da onda eletromagnética, como descrito na equação (2.1) anteriormente. Por outro lado, para a espectroscopia vibracional é comum usar uma quantidade adicional para escrever a radiação eletromagnética, o número de onda, definido como o inverso do comprimento de onda, ou seja,

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2.2.3)$$

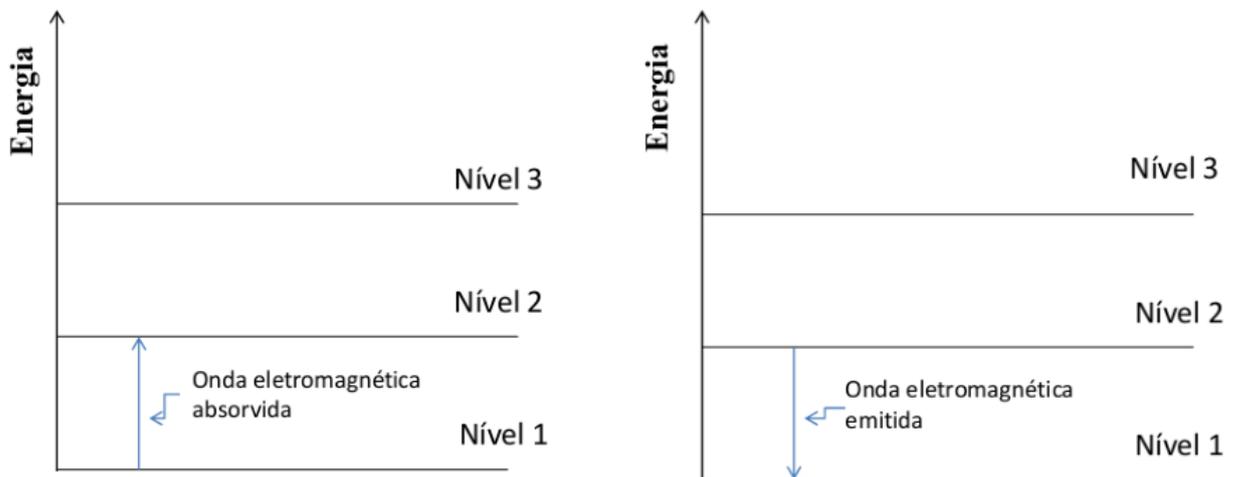
onde  $\tilde{\nu}$  é o número de onda, medido em  $cm^{-1}$ , e  $c$  a velocidade da luz.

Dessa maneira, seja os estados vibracionais  $E_1$  e  $E_2$  de tal forma que,  $E_2 > E_1$ , a condição de frequência de Bohr (2.2.2) com a equação (2.2.3) substituída será:

$$E_2 - E_1 = hc\tilde{\nu}, \quad (2.2.4)$$

se a molécula transita de  $E_1$  para  $E_2$ , então ela absorve a diferença de energia  $\Delta E$  e no processo inverso ela emite  $\Delta E$  como mostra a Figura 3

Figura 3 Diagrama de níveis de energia para emissão e absorção.



Fonte: (RêGO, 2015).

No caso do espalhamento Raman, as transições aparecem em torno da região  $10^2 \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$  do espectro eletromagnético e tem origens na vibração do núcleo que constitui a molécula Nakamoto (2009, p 3).

### 2.2.1. Modos normais de vibração das moléculas

Átomos em uma molécula estão em constante movimento, mesmo à baixas temperaturas, no qual realizam oscilações em torno de suas posições de equilíbrio com amplitudes na ordem de  $10^{-11}$  e  $10^{-12}$  metros.

Para encontrar quantos modos vibracionais uma molécula tem, faz-se necessário contabilizar todos os movimentos possíveis que os átomos e a própria molécula podem realizar. Se subtraídos o resultado é todos os possíveis movimentos vibratórios.

Suponha uma molécula que contenha  $N$  átomos na sua formação, cada átomo tem 3 graus de liberdade, isto é, fixa-se um sistema de coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$  em cada átomo para os movimentos possíveis, então, existe  $3N$  graus de liberdade em uma molécula, no qual podem ser translacionais, rotacionais e vibracionais. Toda molécula, se é linear ou não, terá 3 movimentos de translação, sendo considerada como um corpo rígido, e para a descrição dos movimentos de rotação mais 3 coordenadas extras são adicionadas para uma molécula não-linear ou 2 para uma linear, pois não há rotação em torno do eixo internuclear em moléculas diatômicas. Dessa forma, subtraindo esses possíveis movimentos, encontra-se que uma molécula linear tem  $3N - (3 \text{ translações}) - (2 \text{ rotações}) = 3N - 5$  modos de vibração, enquanto para uma molécula não-linear existem  $3N - (3 \text{ translações}) - (3 \text{ rotações}) = 3N - 6$  modos de vibração.

Para os modos de vibração encontrados, pode-se simplificá-los quando escrito em termos de modos normais de vibração, no qual cada núcleo executa oscilações em volta da posição de equilíbrio e todos os núcleos se movimentam com a mesma frequência, em fase, e o centro de massa da molécula permanece em repouso. Cada modo normal de vibração é tratado como uma oscilação harmônica simples e a oscilação define uma coordenada normal, tal que ela expressa o deslocamento individual de todos os núcleos envolvidos.

### 2.2.2. *Classificação das vibrações*

Os movimentos vibracionais das moléculas que aparentam ser randômicos são grande parte associados a uma superposição de vibrações mais simples, onde cada vibração envolve o movimento de átomos ao longo de suas ligações ou deformação nos ângulos. Por outro lado, a descrição por modos normais vibracionais é de difícil visualização, contudo, nota-se que alguns átomos dominam o modo normal. Dessa maneira, uma classificação é realizada a partir da geometria e conformação das moléculas em termos de coordenadas internas localizadas ao longo do comprimento das ligações e dos ângulos de ligações dos átomos dominantes. Os dois movimentos básicos a ser observados são chamados: *stretching* e *bending*.

A vibração *stretching* (estiramento) consiste em mudanças periódicas infinitesimais na distância nuclear comparadas ao plano vertical que contém somente o átomo central e dois movimentos possíveis ocorrem Rêgo (2015).

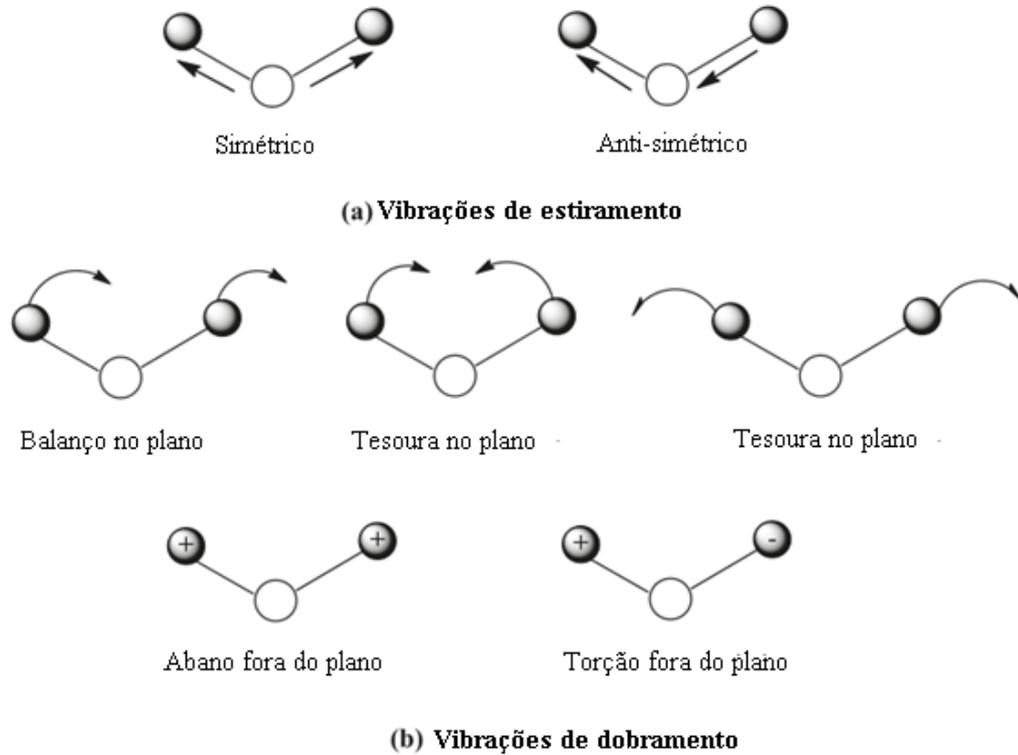
- a) Simétrico ( $v_s$ ): Os átomos se movimentam, em fase, para dentro e fora do plano vertical;
- b) Anti-simétrico ( $v_a$ ): Os átomos se movimentam, fora de fase, para dentro e fora do plano vertical.

A vibração *bending* (dobramento) consiste em movimentos vibracionais na direção perpendicular das ligações entre os átomos que formam a molécula, ou seja, as vibrações ocorrem em um plano horizontal que contém toda a molécula, e são divididos em quatro possíveis movimentos Rêgo (2015).

- a) *Scissoring* ( $\delta$ ): Os átomos se movimentam, fora de fase, de modo a diminuir e aumentar o ângulo de ligação periodicamente;
- b) *Wagging* ( $\omega$ ): Os átomos se movimentam, em fase, para dentro e fora do plano horizontal, sem que haja variação no ângulo de ligação;
- c) *Twisting* ( $\tau$ ): Mesmo movimento do *wagging*, mas sendo realizado fora de fase;
- d) *Rocking* ( $\rho$ ): Mesmo movimento do *scissoring*, mas os átomos oscilam em fase.

A vantagem do uso de coordenadas internas está na ausência de especificar, de maneira explícita, um sistema de coordenadas particular usual para descrever as moléculas no espaço, pelo preço da introdução de elementos de simetria e a adição de coordenadas não usuais para descrever os movimentos vibratórios. Porém, na realidade não é um prejuízo o uso de tais elementos, pois as moléculas apresentam alto grau de simetria e o conhecimento da simetria molecular é importante do ponto de vista de aplicações da classificação da estrutura e ligações das moléculas, bem como determinar teoricamente, a partir da *teoria de grupos* quantos modos vibracionais são esperados Maurya e Mir (2019, p 1). Por outro lado, nos modos normais, cada vibração é considerada como uma coordenada normal e um sistema de coordenadas deve ser especificado para determinar as orientações das vibrações no espaço, sendo assim, muito mais custoso e de difícil visualização de tais vibrações. Os modos de vibração são apresentados na Figura 4 a seguir.

Figura 4 Modos fundamentais de vibração descritos pelas coordenadas internas, (+) indica movimentos fora do plano e (-) indica movimentos para dentro do plano.



Fonte: (MAURYA; MIR, 2019).

### 2.3. Cristais e redes de Bravais

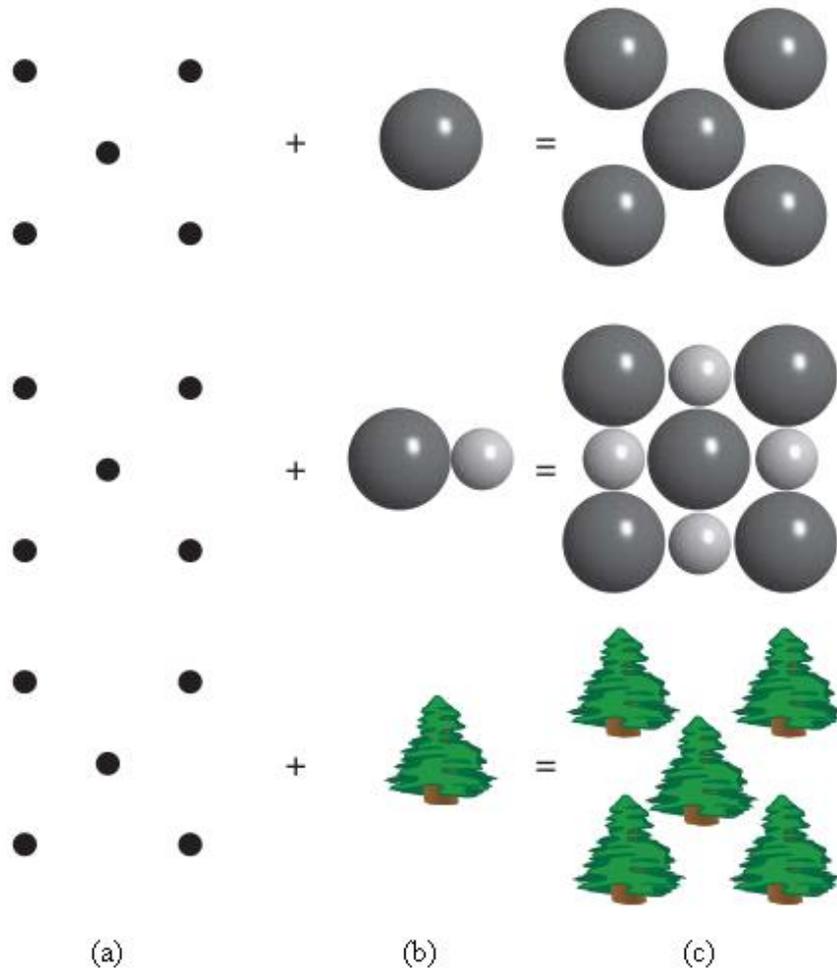
A cristalografia é um ramo da ciência que surgiu da mineralogia nos anos finais do século XVIII, a partir dos estudos do francês René J. Haüy na geometria dos cristais e no efeito da piroeletricidade, o que a tornou uma ciência exata para descrever os sólidos cristalinos pelo formalismo da matemática. Os cristais (do grego *Krystallos*, que significa “gelo”) são materiais conhecidos, como o quartzo desde a antiguidade, no qual era considerado ser uma das ocorrências da água no estado sólido em um nível tão alto de “congelamento” que não era possível reverter o seu estado Carvalho (2020), mas apenas no século XX, com a descoberta dos Raios-X que o conhecimento sobre esses materiais foi aprofundado imensamente, bem como a comprovação da existência de partículas reais na escala atômica.

Sólidos são estruturas formadas por átomos, íons ou moléculas que executam movimentos térmicos em volta de posições de equilíbrio em pontos fixos no espaço Ayala (2021). E são divididos em cristalinos ou amorfos de acordo com a distribuição espacial. Para

o sólido cristalino os componentes estão igualmente espaçados por um padrão repetitivo no espaço que preservam as simetrias de translação, cuja ordem é de longo alcance e a grande parte dos materiais apresentam a característica de um cristal. No sólido amorfo, os componentes estão espaçados de maneira aleatória e não preservam as simetrias translacionais, como exemplo, os líquidos e os sólidos vítreos.

A estrutura de um cristal é construída a partir de duas noções abstratas: rede do cristal e a base dos componentes. A rede é um conjunto de pontos regularmente espaçados com posições definidas, no qual a região próxima a um ponto é equivalente para qualquer outro ponto, ou seja, para qualquer direção se encontra a mesma repetição. A base é uma descrição de um grupo de objetos associados a pontos da rede cristalina, em outras palavras, é o que se coloca nos pontos da rede para construir o cristal Simon (2013, p 113). Diferentes exemplos de base estão ilustrados na Figura 5.

Figura 5 Rede bidimensional com diferentes escolhas de bases. (a) Rede cristalina, (b) base, (c) cristal.



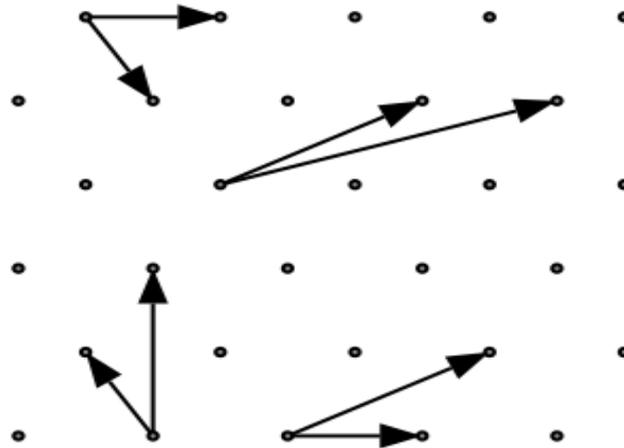
Fonte: (HOFMANN, 2015).

Para um sólido de dimensão  $N$ , a rede pode ser rigorosamente definida como todos os pontos que são alcançados pelos vetores  $\mathbf{R}$ , gerados por uma combinação linear dos vetores linearmente independentes  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_N$  escrito como

$$\mathbf{R} = \sum_{k=1}^N c_k \mathbf{a}_k, \quad (2.3.1)$$

onde os  $c_k$  são números inteiros e o módulo dos vetores primitivos  $\mathbf{a}_k$  são as constantes da rede do cristal. É importante pontuar que nos sólidos de duas e três dimensões, a escolha dos vetores primitivos da rede não é única, como ilustrado na Figura 6 para uma rede bidimensional.

Figura 6 A escolha dos vetores primitivos não é única. Quatro possíveis conjuntos são mostrados.

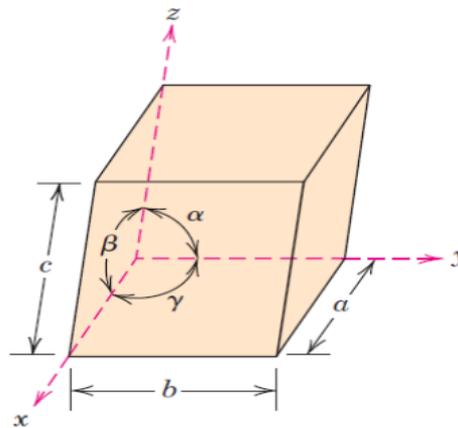


Fonte: (SIMON, 2013).

Um novo conceito importante que surge pela introdução dos vetores primitivos é o da célula unitária, no qual é qualquer volume no espaço que quando transladado pelos pontos da rede preenche o espaço sem deixar sobreposições ou vazios e, ademais, pode-se classificar como primitiva, quando contém somente um ponto da rede e tem o menor volume Ashcroft e Mermin (2011, p 71), em outras palavras, a célula unitária é a menor divisão da estrutura do cristal, e quando agrupadas conseguem reconstruir toda a estrutura cristalina.

No espaço tridimensional, a célula unitária pode ser representada geometricamente por um paralelepípedo e é univocamente descrita em termos de seis parâmetros de rede, no qual são os comprimentos das arestas ( $a, b, c$ ) e os ângulos ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) entre as arestas do sólido que representa a célula unitária primitiva. Pela natureza da definição da célula unitária, a variação destes parâmetros produz inúmeras configurações, como mostra o esquema da geometria na Figura 7.

Figura 7 Parâmetros de rede.



Fonte: (OLIVIER, 2020).

Acontece que existem somente 7 combinações diferentes para os parâmetros de rede, no qual produz a geometria de todas as estruturas cristalinas conhecidas, isto é, os cristais estão organizados em 7 sistemas cristalinos bem ordenados e simétricos. A Tabela 1 destaca os 7 sistemas, bem como as condições para os eixos e ângulos das células especiais.

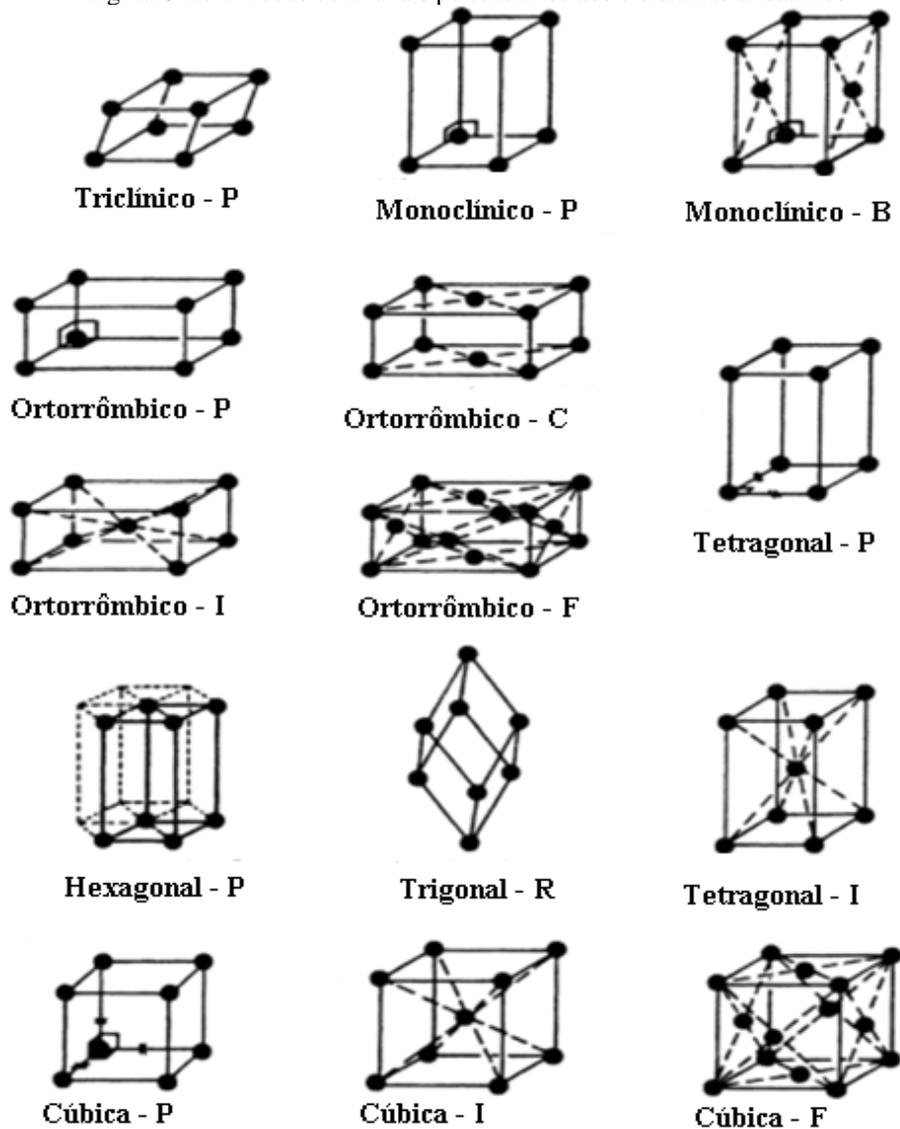
Tabela 1 14 Tipos de redes divididos nos 7 sistemas cristalinos e os parâmetros de rede

Sistemas	Números de rede	Parâmetros de rede
<b>Triclínico</b>	1	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
<b>Monoclínico</b>	2	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
<b>Ortorrômbico</b>	4	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<b>Tetragonal</b>	2	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<b>Cúbico</b>	3	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<b>Trigonal</b>	1	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \leq 120^\circ, \neq 90^\circ$
<b>Hexagonal</b>	1	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Fonte: (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

Além disso, em torno de 1845, Bravais partindo desses sistemas deduziu que qualquer rede tridimensional na forma da equação (2.3.1) pode ser classificada em 14 tipos de rede, denominada agora rede de Bravais, de acordo com a simetria que possui dentro dos sistemas cristalinos. Estas redes descritas por estes sistemas podem ser primitivas ou não primitivas. Células unitárias não primitivas podem ter mais de 1 ponto da rede. A Figura 8 mostra as 14 redes de Bravais. As designações das letras aos sistemas cristalinos estão associadas ao tipo de célula unitária, P sendo a primitiva, F de face centrada em todas as faces do sólido e contém 4 pontos da rede, C de face centrada somente na direção do eixo-c e contém 2 pontos da rede e, por fim, I de corpo centrado e contém 2 pontos da rede Ashcroft e Mermin (2011, p 111).

Figura 8 As 14 redes de Bravais pertencentes aos 7 sistemas cristalinos.



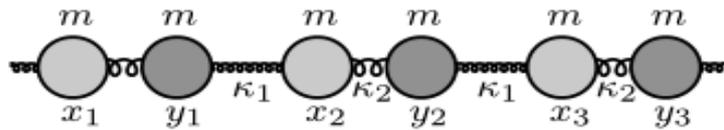
Fonte: (NAKAMOTO, 2009).

### 2.3.1. Vibrações nos cristais

Os átomos em um cristal estão em constante vibração, mesmo à baixas temperaturas, em torno da posição de equilíbrio, e cada átomo influencia o movimento de átomos vizinhos de uma maneira que provoca um movimento oscilatório em toda a rede cristalina. Se o deslocamento dos átomos for paralelo à direção de propagação da onda, têm-se ondas longitudinais Sala (2008, p 237). Um modelo básico para análise do movimento de vibração de átomos em cristal é de uma cadeia de átomos restrita a vibrações longitudinais e as ligações entre os átomos são dados por um potencial harmônico, ou seja, o modelo é apenas unidimensional e regido pelos termos iniciais da série de Taylor Ashcroft e Mermin (2011, p 424).

Por simplificação, considere um sólido com dois átomos na célula unitária com constante de rede  $a$ , tal que todas as massas ao longo da cadeia têm a mesma massa  $m_1 = m_2 = m$ , contudo as duas constantes de mola  $k_1$  e  $k_2$  têm valor diferente como mostra a Figura 9 a seguir:

Figura 9 Cadeia diatômica com massas iguais, mas constantes de mola diferente



Fonte: (SIMON, 2013).

As equações de Newton para o movimento de cada átomo em torno da posição de equilíbrio é:

$$m\ddot{x}_n = k_2(y_n - x_n) + k_1(y_{n-1} - x_n); \quad (2.3.1.1)$$

$$m\ddot{y}_n = k_1(x_{n+1} - y_n) + k_2(x_n - y_n). \quad (2.3.1.2)$$

Procura-se soluções para essas quantidades que tenha uma forma de onda, ou seja,

$$x_n = Ae^{i(\omega t - kna)} \quad (2.3.1.3)$$

$$y_n = Ae^{i(\omega t - kna)} \quad (2.3.1.4)$$

Substituindo as equações (2.3.1.3) e (2.3.4) nas equações (2.3.1.1) e (2.3.1.2) respectivamente, obtém-se depois de um exercício algébrico as seguintes expressões simplificadas

$$-\omega^2 mA = k_2 B + k_1 B e^{ika} - (k_1 + k_2) A$$

$$-\omega^2 mA = k_1 A e^{-ika} + k_2 A - (k_1 + k_2) B$$

Essa expressão pode ser escrita convenientemente como uma equação de autovalor

$$m\omega^2 \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (k_1 + k_2) & -k_2 - k_1 e^{ika} \\ -k_2 - k_1 e^{-ika} & (k_1 + k_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}. \quad (2.3.1.5)$$

Da álgebra linear, uma solução não-trivial para esse sistema é obtida encontrando os zeros do determinante característico

$$\begin{aligned} 0 &= \begin{vmatrix} (k_1 + k_2) - m\omega^2 & -k_2 - k_1 e^{ika} \\ -k_2 - k_1 e^{-ika} & (k_1 + k_2) - m\omega^2 \end{vmatrix} \\ &= |(k_1 + k_2) - m\omega^2|^2 - |k_2 + k_1 e^{ika}|^2. \end{aligned} \quad (2.3.1.6)$$

As raízes são dadas por

$$m\omega^2 = (k_1 + k_2) \pm |k_1 + k_2 e^{ika}|.$$

O segundo termo pode ser simplificado

$$\begin{aligned} |k_1 + k_2 e^{ika}| &= \sqrt{(k_1 + k_2 e^{ika})(k_1 + k_2 e^{-ika})} \\ &= \sqrt{k_1^2 + k_2^2 + 2k_1 k_2 \cos(ka)}, \end{aligned}$$

então, finalmente, obtém-se a relação de dispersão

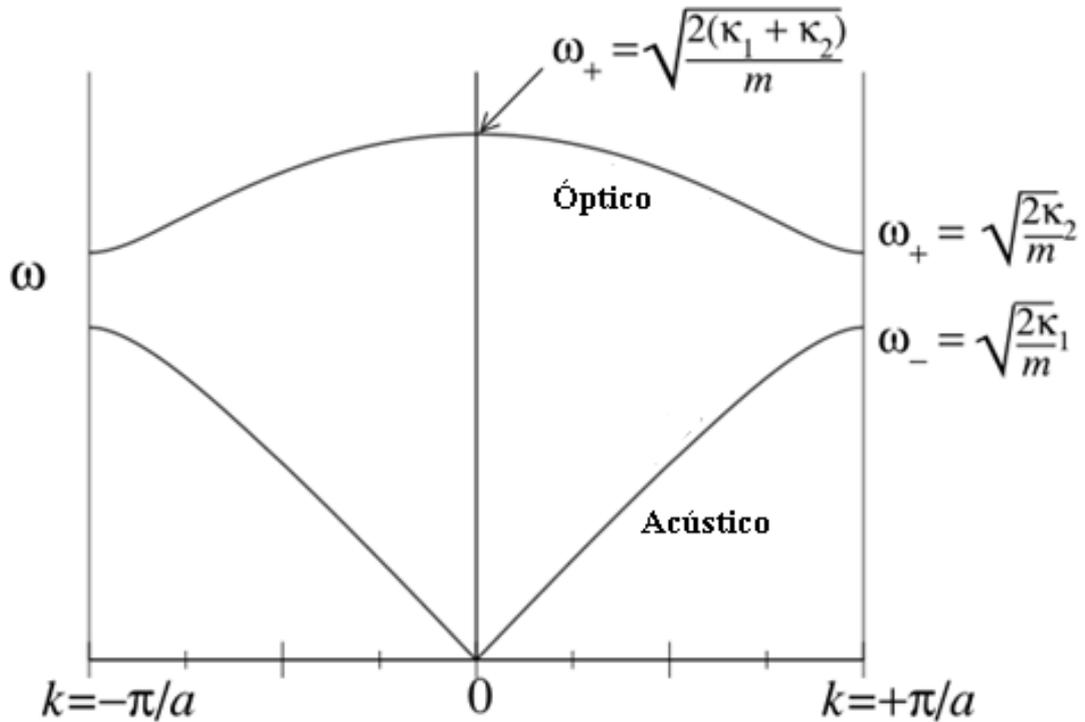
$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{k_1 + k_2}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{(k_1 + k_2)^2 - 4k_1 k_2 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)}}. \quad (2.3.1.7)$$

O primeiro resultado a se notar é que para cada  $k$ , encontra-se dois modos normais ou os dois ramos de dispersão, uma vez que, tem-se  $N$  valores de  $k$  diferentes, portanto, existem  $2N$  modos no total, pois existem 2 átomos diferentes e  $N$  células unitárias no cristal e as soluções têm periodicidade da rede recíproca  $\pi / a$ , isto é, elas pertencem a primeira zona de Brillouin. A relação de dispersão dos dois modos é mostrada na Figura 10.

A solução que vai a zero para pequenos  $k$  é chamada de modo acústico,  $\omega_-$ , e corresponde a propagação de ondas sonoras através do cristal. Nessa frequência os átomos na célula unitária se movimentam em fase. Por outro lado, na frequência máxima  $k = \pi/a$  se nota a dependência da constante  $k_1$ .

A outra solução que tem um valor finito no  $\omega$  em  $k = 0$  é chamada de modo óptico,  $\omega_+$ , onde nessa frequência se percebe a dependência das duas constantes  $k_1$  e  $k_2$ , e os átomos se movimentam fora de fase. Em contraste, no limite da zona de Brillouin a frequência depende somente da constante  $k_2$ . O motivo do nome é devido à possibilidade de acoplar essas vibrações ao campo elétrico oscilante de uma onda eletromagnética Simon (2013, p 92).

Figura 10 Relação de dispersão para as vibrações de uma rede diatômica. A dispersão é periódica em  $k \rightarrow k + \pi/a$ .



Fonte: (SIMON, 2013).

## 2.4. Difração de raios-X

Na seção anterior foi apresentado a estrutura dos sólidos, no entanto, todos os resultados sobre a simetria dos cristais era devida a especulações das disposições periódicas das partículas que constituíam o material, ou seja, não existia nenhuma prova empírica que a matéria se arranjava de forma ordenada.

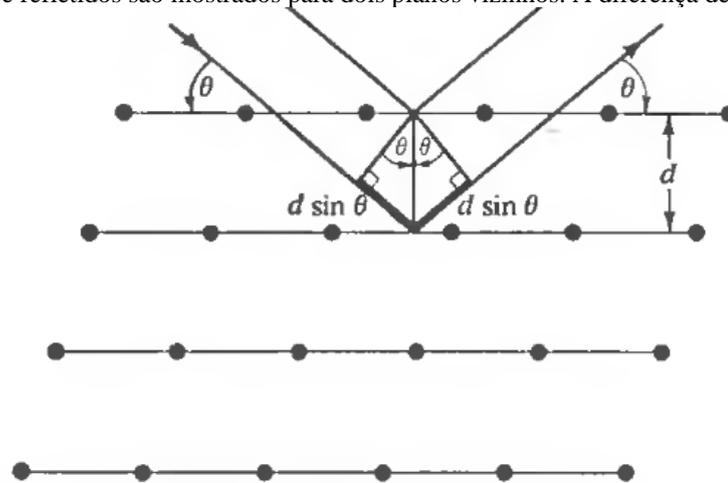
Segundo Ashcroft e Mermin (2011, p 96), a distância entre os átomos em um sólido está na ordem de angstrom (Å) equivalente a  $10^{-10}$  m e as ondas eletromagnéticas no espectro visível da luz não possuem a capacidade de difratar em espaçamentos tão pequenos. Um novo tipo de radiação com uma ordem de magnitude 10 vezes menor que a luz visível era necessário para difratar na estrutura dos cristais, sendo os raios-X.

Os raios-X foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, em 1895, quando estudava a radiação de um fluxo de elétrons produzida por tubos catódicos e esta descoberta, sendo posteriormente espalhada em larga escala na sua principal aplicação, a radiografia. Por outro lado, no início do século XX, em 1912, os raios-X chamaram a atenção do físico Max Von Laue, no qual se muniu com eles e aplicou em cristais obtendo, dessa maneira, o primeiro diagrama de difração do Sulfeto de Cobre e, além disso, Laue formulou uma teoria de difração de raios-X para estruturas tridimensionais. No ano seguinte, W. H e W. L Bragg realizaram experimentos com um ponto de vista alternativo ao de Laue e obtiveram com sucesso padrões de reflexão de raios-X em substâncias, em especial o NaCl, no qual a forma macroscopia era de natureza cristalina. Por simplicidade, abordarei a difração de raios-X mostrada por W. L Bragg.

A Lei de Bragg para difração de raios-X parte do modelo que o cristal é formado por um conjunto discreto de planos paralelos separados por uma distância  $d$ . É proposto que radiação de raios-X incidentes irão produzir picos de alta intensidade, chamados de picos de Bragg, se a reflexão dos raios entre os vários planos vá interferir de maneira construtiva. A Figura 11 mostra um esquema para a condição de Bragg. Pela teoria de ondas, para ocorrer interferência construtiva, a diferença de caminho deve ser um número inteiro do comprimento de onda, onde as variáveis apresentadas se conectam na condição de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.4.1)$$

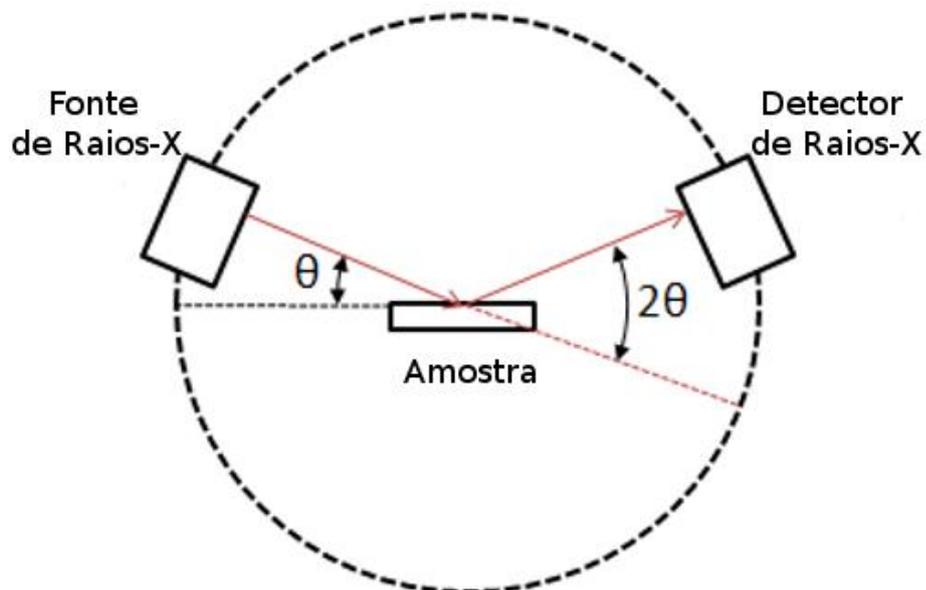
Figura 11 Reflexão de Bragg para um particular conjunto de planos paralelos separados por uma distância  $d$ . Raios incidentes e refletidos são mostrados para dois planos vizinhos. A diferença de caminho é  $2d\sin\theta$ .



Fonte: (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

Um experimento típico de difração de raios-X está num detector numa posição fixa ao longo de uma linha que passa pelas regiões onde fica uma amostra e uma fonte de raios-X. Ao girar a amostra na direção horário por um ângulo  $\theta$  entre a linha pontilhada e o feixe dos raios incidentes, o detector estará numa posição que forma um ângulo  $2\theta$  entre o raio refletido e o incidente. Nesse processo, toda diferença de fase diferente de números inteiros vai ser destruída e, assim, o detector apenas registra os ângulos de maiores intensidades, no qual vão indicar os planos cristalinos. A Figura 12 ilustra o aparato experimental.

Figura 12 Aparato experimental típico para difração de raios-X.



Fonte: (INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGIN”, 2022).

## 2.5. Aminoácidos

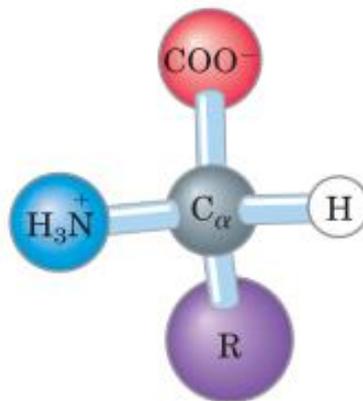
O presente tópico se destina a uma breve revisão da estrutura e das propriedades químicas e físicas dos materiais biológicos estudados nesse trabalho, bem como resultados conhecidos na literatura.

### 2.5.1. Visão geral

Os aminoácidos são os blocos primordiais constituintes das proteínas, sendo as macromoléculas mais abundantes encontradas em sistemas vivos e responsáveis por uma diversidade de funções como as quais se pode citar, a pele e o cabelo são formados por proteínas, como também a teia produzida pela aranha, muitos dos hormônios, enzimas, no transporte de oxigênio e armazenamento de ferro no organismo. Embora sejam conhecidos mais de 500 aminoácidos diferentes, apenas um mesmo conjunto padrão de 20 aminoácidos forma as proteínas conhecidas Nelson e Cox (2014, p 75).

Cada aminoácido padrão é um composto orgânico formado por um carbono central, denominado C $\alpha$  ou alfa carbono ( $C_\alpha$ ), interligado por um grupo amina ( $NH_2$ ), um grupo carboxila ( $COOH$ ), um átomo de hidrogênio livre ( $H$ ) e, por fim, um radical (R), ou cadeia lateral de hidrocarbonetos que pode conter outros grupos ativos como a hidroxila ( $OH$ ), sulfídrico ( $SH$ ), e assim por diante, sendo que os aminoácidos são diferenciados pelas propriedades químicas características de cada radical. A Figura 13 ilustra a estrutura de um aminoácido.

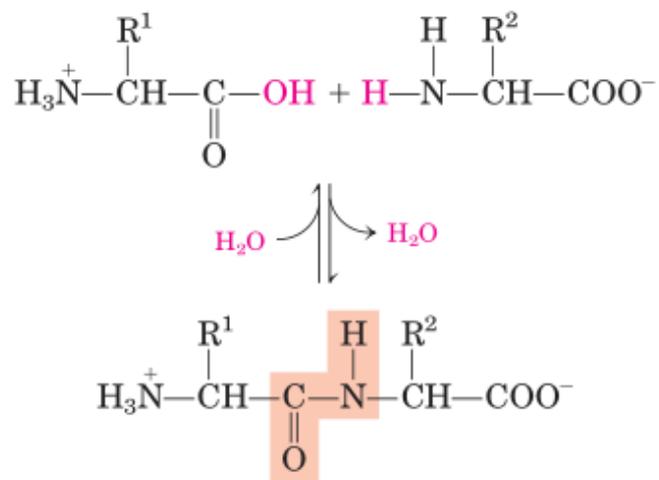
Figura 13 Representação esquemática de um aminoácido.



Fonte: (NELSON; COX, 2014).

De maneira geral, uma proteína é a composição de centenas ou milhares de aminoácidos associados linearmente em cadeia por ligações covalentes, entre o grupo carboxila de um aminoácido com o grupo amina de outro por uma síntese que desidrata os grupos e gera um resíduo de água durante a reação química, sendo essa união chamada de ligação peptídica. A Figura 14 esquematiza o processo.

Figura 14 Ligações peptídica.



Fonte: (NELSON; COX, 2014).

A molécula resultante da união de dois aminoácidos, forma um dipeptídeo, assim como três origina um tripeptídeo e assim sucessivamente, no qual finalmente forma os polipeptídeos. Toda a variedade proporcionada pelo processo biológico descrito acima é uma das responsáveis pela conformação da estrutura tridimensional das proteínas bem como a função desempenhada por cada uma.

### 2.5.2. Nomes e classificação

O nome dado aos aminoácidos é obtido de acordo com as regras da IUPAC para ácidos carboxílicos e a classificação feita de forma sistemática de acordo com a localização do grupo amina na cadeia carbônica produzida pela função do ácido carboxílico, colocando-se identificações nos átomos de carbonos pelas letras gregas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e sucessivamente, ou por números, a partir do carbono da carboxila. A Figura 15 mostra um exemplo dessa classificação.



Tabela 2 Aminoácidos padrões, abreviaturas, radicais, polaridade e (\*) os aminoácidos essenciais.

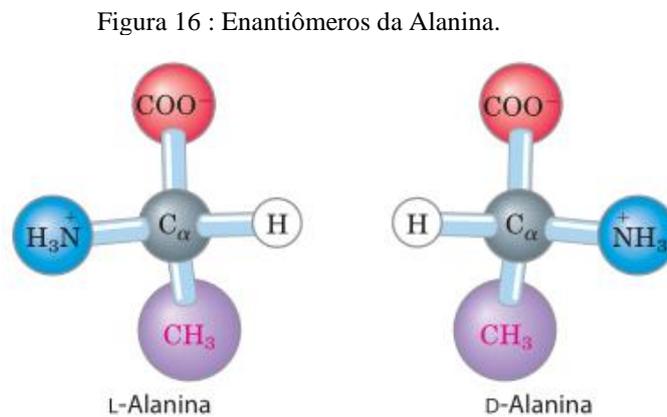
Denominação	Abreviatura	Radical	Polaridade
Glicina	GLY	H	
Alanina	ALA	CH <sub>3</sub>	
Valina (*)	VAL	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	Aminoácidos com grupamento das cadeias laterais R apolares ou hidrofóbico.
Leucina (*)	LEU	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH (CH <sub>2</sub> )	
Isoleucina (*)	ISO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH	
Prolina	PRO	3CH <sub>2</sub>	
Metionina (*)	MET	CH <sub>3</sub> S(CH <sub>2</sub> )	
Fenilalanina (*)	PHE	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub>	
Triptofano (*)	TRP	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )HNC <sub>2</sub> HCH <sub>2</sub>	
Serina	SER	OH(CH <sub>2</sub> )	Aminoácidos com grupamento das cadeias polares R não carregadas.
Treonina (*)	THR	CH <sub>3</sub> (OH)CH	
Cisteína	CYS	SH(CH <sub>2</sub> )	
Asparagina	ASN	NH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> )	
Glutamina	GLN	NH <sub>2</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
Tirosina	TYR	(OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub>	
Ác. Aspártico	ASP	COOH(CH <sub>2</sub> )	Aminoácidos com grupamento R das cadeias laterais polares carregadas negativamente (ácidos)
Ác. Glutâmico	GLU	COOH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
Histidina (*)	HIS	(C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub>	Aminoácidos com grupamento das cadeias laterais carregados positivamente (básicos)
Lisina (*)	LIS	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	
Arginina (*)	ARG	NH <sub>2</sub> C(NH) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	

Fonte: Próprio Autor.

Pelos aminoácidos fenilalanina, tirosina, triptofano possuem cadeias laterais características de anéis aromáticos, eles são comumente classificados como aminoácidos aromáticos. Todos são relativamente apolares, mas a tirosina sendo algumas vezes classificada como neutra Nelson e Cox (2014, p 79).

### 2.5.3. Quiralidade e atividade óptica

A geometria de ligação do carbono ( $C_\alpha$ ) têm um arranjo tetraédrico característico para suas quatro ligações simples, os grupos diferentes podem ser organizados em duas formas espaciais únicas, em outras palavras, têm duas configurações possíveis com as mesmas ligações químicas e molecular, mas difere levemente nas propriedades físicas e biológicas. A esse átomo de carbono, denomina-se como centro quiral (do grego *chiros*, "mão"), a Figura 16 mostra a natureza assimétrica das ligações do carbono.



Fonte: (NELSON; COX 2014).

As configurações são designadas por letras L e D para especificar os enantiômeros, imagens espaciais não sobreponíveis, que diz respeito as configurações absolutas dos compostos observados em relação a molécula de referência, o gliceraldeído.

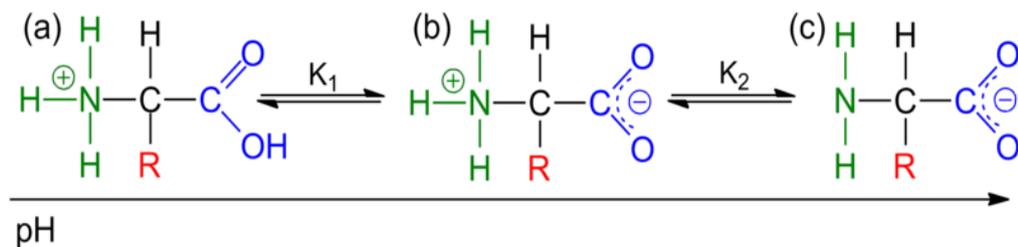
Uma importante característica que surge com materiais quirais é a atividade óptica, isto é, quando um feixe de luz atravessa uma solução ou um cristal com propriedade quiral, o plano de polarização é alterado, por exemplo, se uma luz natural incide em um material e ela for desviada para esquerda se específica como “-“ levogiro, caso contrário, denomina-se como “+“ dextrogiro Nelson e Cox (2014, p 17). Em exceção da glicina, no qual não possui um centro quiral, pelo fato do radical ser um átomo de hidrogênio e, dessa forma, sendo classificada como opticamente inativa.

Apesar da existência de duas configurações, uma questão ainda em aberto é que não se sabe por qual razão todos os aminoácidos encontrados nas proteínas naturais têm sempre a mesma configuração L em seu carbono  $\alpha$ , contudo em estudos recentes a forma D foi observada em alguns peptídeos de antibióticos e anexados das paredes bacterianas Nelson e Cox (2014, p 78).

#### 2.5.4. Cátions, íons e zwitterions

Os aminoácidos podem atuar como bases ou ácidos, devido aos grupos funcionais, amina e carboxílico, respectivamente. Em solução aquosa, ocorre uma doação de átomo de hidrogênio do grupo carboxílico para o grupo amina, ou vice-versa, depende do pH da solução. Para pH biológico, o composto forma íons dipolares com cargas opostas chamadas de *zwitterion* (do alemão *zwitter*, “Híbrido”). Devido a forma zwitteriônica possuir uma elevada polaridade que permite os aminoácidos formarem estruturas cristalinas solúveis em água Fernandes (2015). Na Figura 17 temos as formas que o aminoácido se apresenta em solução conforme o pH.

Figura 17 As três formas do aminoácido em solução. (a) forma de cátion, (b) forma zwitteriônica, (c) forma aniônica.



Fonte: (FERNANDES; 2015).

#### 2.5.5. Valina

A valina é o terceiro aminoácido alifático mais simples, apresenta um comportamento hidrofóbico e lipofílico, ou seja, não absorve água e tem afinidade química com gorduras. Em conjunto com leucina e isoleucina constituem os aminoácidos da cadeia ramificada (Branched-Chain Aminoacids – BCAA) que fornecem atividade estimulante e energética essencial para o desenvolvimento de músculos e formam mais de dois terços das proteínas corporais. A valina pode ser encontrada em feijões, ovos, aves, leite e a sua falta no organismo pode causar problemas fisiológicos como, por exemplo, prejudicar o crescimento do corpo e causar anemia.

A valina (L-valina ou Ácido L- $\alpha$ -aminoisovalérico) foi descoberta em 1856 pelo químico austro-alemão Von Gorup-Besanez e teve seu componente isolado pela primeira vez por Hermann Emil Fischer, em 1901, através de uma hidrólise de proteínas do leite caseína, o qual também resolveu sua estrutura e forma racêmica, a DL- valina. Rêgo (2015). O termo valina se refere a palavra latina *validus*, que significa saudável.

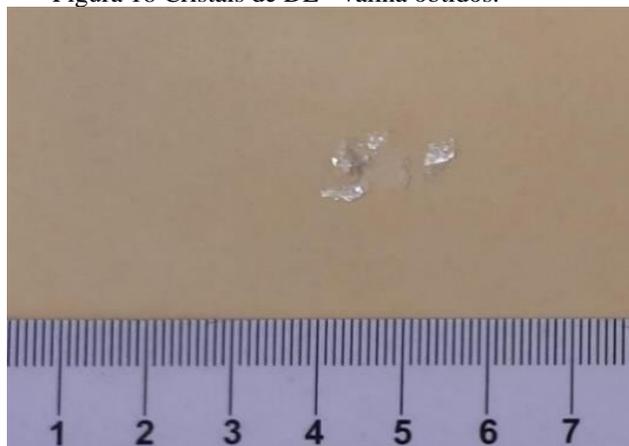
### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo será descrito o método da evaporação lenta usado para o crescimento dos cristais de aminoácidos à temperatura e pressão ambiente. Também é apresentado o aparato experimental utilizado nas medidas de espalhamento Raman.

#### 3.1. Preparação das amostras de L e DL valina

Para o crescimento dos cristais de valina, utilizou-se o método da evaporação lenta que consiste na preparação de uma solução saturada da amostra e, por conseguinte, levá-lo a uma evaporação do solvente com controle da temperatura para a formação dos cristais. A fim de obter a solução desejada, mensurou-se 2,13 g de massa do reagente da DL – valina em pó com uma balança analítica e, adicionou-se em 25 mL de água destilada em um béquer de 50 mL, devidamente higienizado com álcool etílico para não haver impurezas na solução e, conseqüentemente, nas amostras. A mistura foi escolhida obedecendo à curva de solubilidade indicada pelo fabricante de 85 g/L. A solução foi colocada em um agitador magnético para acelerar o processo de homogeneização da mistura e após um intervalo de 30 minutos foi verificado a total dissolução do reagente. Depois, filtrou-se a solução para um segundo béquer que foi vedado com plástico filme transparente e alguns orifícios foram feitos no mesmo para a evaporação da solução e, por fim, a solução final foi posta na sala de crescimento de cristais, onde a temperatura é controlada por um aparelho de ar-condicionado em torno de 295 K para que a solução evapore lentamente e cause uma supersaturação e, desse modo, a cristalização da amostra. Após, aproximadamente 6 semanas, observou-se os primeiros cristais que possuíam formato de plaquetas incolores, alongadas e sobrepostas em camadas, conforme a Figura 18.

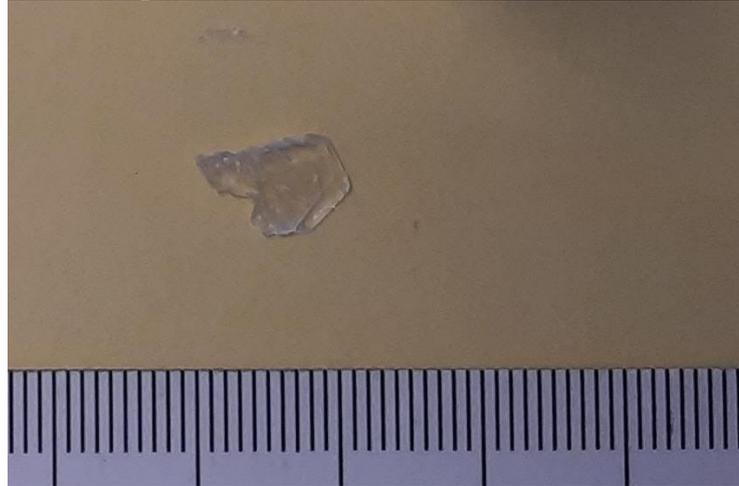
Figura 18 Cristais de DL - valina obtidos.



Fonte: Próprio autor.

O mesmo procedimento foi realizado para o crescimento da L – valina, no entanto, a quantidade de massa do reagente e volume de água destilada são diferentes por consequência da solubilidade da amostra. A Figura 19 mostra o cristal obtido.

Figura 19 Cristais de L - valina obtidos.



Fonte: Próprio autor.

### 3.2. Medidas de espalhamento Raman

Para a obtenção dos espectros Raman à temperatura e pressão ambiente no intervalo espectral de  $100\text{ cm}^{-1}$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$ , utilizou-se um espectrômetro Jobin Yvon T64000 monocromador de grade tripla equipado com um sistema de detecção de dispositivo (CCD) de carga acoplado resfriado por nitrogênio líquido  $N_2$ . A superfície da amostra é visualizada com o auxílio de um microscópio da marca Olympus com lente objetiva de foco 20X de distância focal  $f = 20,5\text{ mm}$ , com câmera de vídeo acoplada. Um laser de argônio no comprimento de onda  $514,5\text{ nm}$  foi usado com o propósito de excitar as amostras obtidas e as fendas foram definidas para uma resolução espectral de  $2\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 20 ilustra o espectrômetro utilizado neste trabalho.

Figura 20 Espectrômetro Raman Jobin Yvon T64000.



Fonte: (HORIBA SCIENTIFIC, 2022).

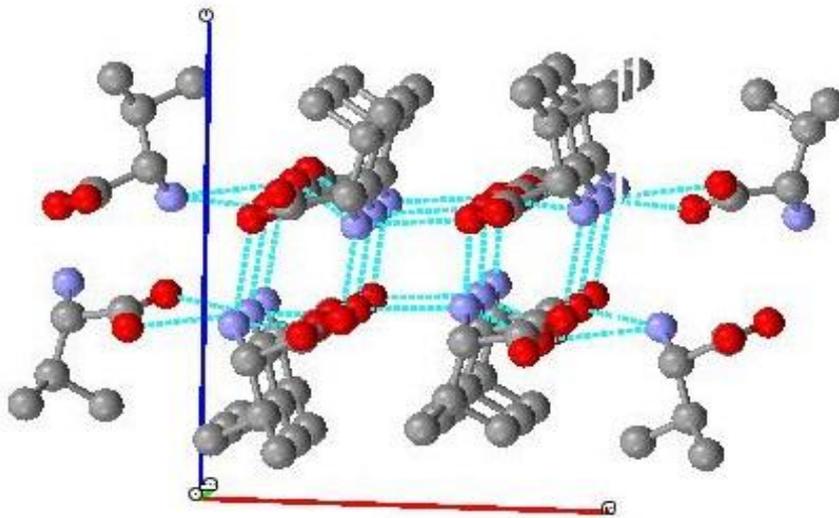
#### 4. ESTRUTURA CRISTALINA DA L E DL – VALINA

Neste capítulo serão apresentadas as características estruturais das amostras cristalinas, a partir das referências de Dalhus e Görbitz (1996) para DL – valina e Torii e Iitaka (1970) para L – valina e uma aplicação em teoria de grupos é realizada, segundo o método da simetria de sítios ocupados pelos átomos na célula unitária para estimar a quantidade de modos normais que a amostra possui ativos no Raman e infravermelho seguindo como base a referência do trabalho Rousseau *et al.* (1981).

##### 4.1. Propriedades estruturais da L – valina

À temperatura ambiente a L – valina ( $C_5H_{11}NO_2$ ) que tem densidade de  $1,263 \text{ g.cm}^{-3}$ , cristaliza-se no grupo espacial monoclinico  $P2_1 (C_2^2)$ , com quatro moléculas por célula unitária  $Z = 4$ , conforme mostra a Figura 21 a seguir.

Figura 21 Quatro moléculas por célula unitária e ligações de hidrogênio da L – valina.



Fonte: Próprio autor.

Seus parâmetros de rede são:  $a = 9,71 \pm 0,01 \text{ \AA}$  ,  $b = 5,27 \pm 0,02 \text{ \AA}$  ,  $c = 12,06 \pm 0,02 \text{ \AA}$  ,  $\beta = 90,8^\circ \pm 0,2^\circ$  , onde a célula unitária tem volume  $V = 617,2 \text{ \AA}^3$  . A estrutura da célula unitária é composta por duas camadas que se estendem paralelamente no plano (001) e as moléculas estão juntas por pontes de hidrogênio entre as camadas. Além de que, o presente cristal contém duas moléculas de conformação Trans, enquanto as outras duas



A tabela de caracteres do grupo  $C_2$  está representado na Tabela 3, com base na referência (Porto *et al* 1981).

Tabela 3 Tabela de caracteres do grupo  $C_2$ .

$C_2$	$E$	$C_2^z$	Regras de seleção	
$A$	1	1	$T_z; R_z$	$\alpha_{xx}^z, \alpha_{yy}^z, \alpha_{zz}^z$
$B$	1	-1	$T_x, T_y; R_x, R_y$	$\alpha_{yz}^{x,y}, \alpha_{xz}^{x,y}$
$\chi_T$	3	-1		

Fonte: (ROUSSEAU *et al.*, 1981).

Pela Tabela 3, obtemos que as translações da célula unitária nas direções x, y, z caracterizam uma contribuição aos modos acústicos

$$\Gamma_{acústico} = A + 2B, \quad (4.1.3)$$

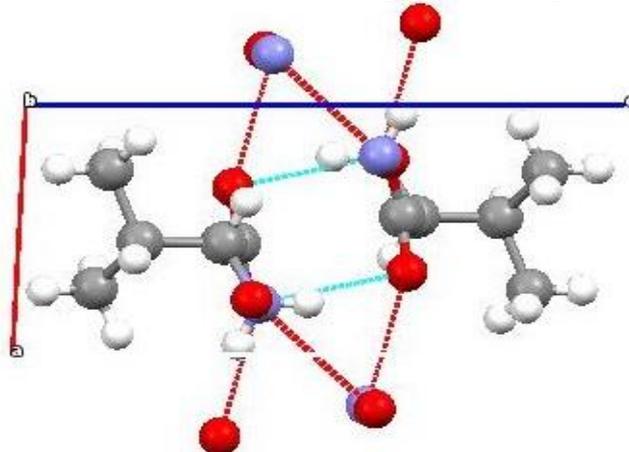
enquanto isso os modos ópticos, é obtido pela diferença da representação  $\Gamma$  por  $\Gamma_{acústico}$ :

$$\Gamma_{ópticos} = 113A + 112B. \quad (4.1.4)$$

#### 4.2. Propriedades estruturais da DL – valina

À temperatura ambiente a DL – valina ( $C_5H_{11}NO_2$ ), que tem densidade de  $1,355 \text{ g.cm}^{-3}$  se cristaliza no grupo espacial triclinico  $P\bar{1}$  ( $C_i^1$ ), com duas moléculas por célula unitária  $Z = 2$ , conforme mostra a Figura 23 a seguir.

Figura 23 Duas moléculas por célula unitária e ligações de hidrogênio na DL – valina.



Fonte: Próprio autor.

Seus parâmetros de rede são:  $a = 5,222 (1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,406 (1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,838 (2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90,89 (1)^\circ$ ,  $\beta = 92,34 (1)^\circ$ ,  $\gamma = 110,02 (1)^\circ$ , onde a célula unitária tem volume  $V = 287,09 (9) \text{ \AA}^3$ . Nota-se que as moléculas são mantidas juntas por uma série de pontes de hidrogênio na rede e todas as moléculas na unidade estão na conformação Trans.

#### 4.2.1. Teoria de grupos para DL – valina

A molécula da DL – valina possui 19 átomos, com duas moléculas por célula unitária e, conseqüentemente, 38 átomos na célula unitária. Como a DL – valina pertence ao grupo espacial ( $C_i^1$ ), a Tabela 2 da referência Rousseau *et al.* (1981) mostra que os sítios de simetria  $C_1$  são ocupados por dois átomos, isto é:

$$C_1^1 (P\bar{1}) = [1C_1(2)], \quad (4.2.1)$$

os modos de vibração podem ser encontrados conforme a leitura da Tabela 2B da referência de Rousseau *et al.* (1981), onde os dois átomos presentes no sítio  $C_1$  dão origem a seis modos de vibração entre as representações irredutíveis do grupo ( $C_i^1$ ) da seguinte maneira:  $\Gamma = 3A_g + 3A_u$ , tal que os 38 átomos da célula unitária estão distribuídos nos sítios  $C_1(2)$  e, sendo assim, a representação total  $\Gamma$  decomposta em termos das representações irredutíveis do grupo pontual ( $C_i^1$ ) será:

$$\Gamma = 19(3A_g + 3A_u). \quad (4.2.2)$$

A tabela de caracteres do grupo  $C_i$  está representado na Tabela 4, com base na referência Rousseau *et al.* (1981).

Tabela 4 Tabela de caracteres do grupo  $C_i$ .

$C_i$	$E$	$I$	<i>Regras de seleção</i>	
$A_g$	1	1	R T	$\alpha$
$A_u$	1	-1		
$\chi_T$	3	-3		

Fonte: (ROUSSEAU *et al.*, 1981).

Pela Tabela 3, obtemos que as translações da célula unitária nas direções x, y, z caracterizam uma contribuição aos modos acústicos

$$\Gamma_{acústico} = 3A_u, \quad (4.2.3)$$

enquanto isso os modos ópticos, é obtido pela diferença da representação  $\Gamma$  por  $\Gamma_{acústico}$ :

$$\Gamma_{ópticos} = 57A_g + 54A_u. \quad (4.2.4)$$

Dessa maneira, conclui-se que são esperados 57 modos ativos no Raman e 54 modos ativos no infravermelho para a DL – valina.

## 5. ESPECTROSCOPIA RAMAN DOS CRISTAIS L E DL – VALINA

Neste capítulo serão apresentados os modos normais de vibração das moléculas L e DL – valina, obtidos através do espalhamento Raman à pressão ambiente. Uma tentativa de classificação dos modos observados foi realizada através de uma comparação direta dos espectros da L- valina e DL – valina e, também, de outros aminoácidos que possuem a cadeia ramificada: Leucina e Isoleucina. O espectro foi subdividido em 4 regiões e uma descrição dos resultados será apresentada.

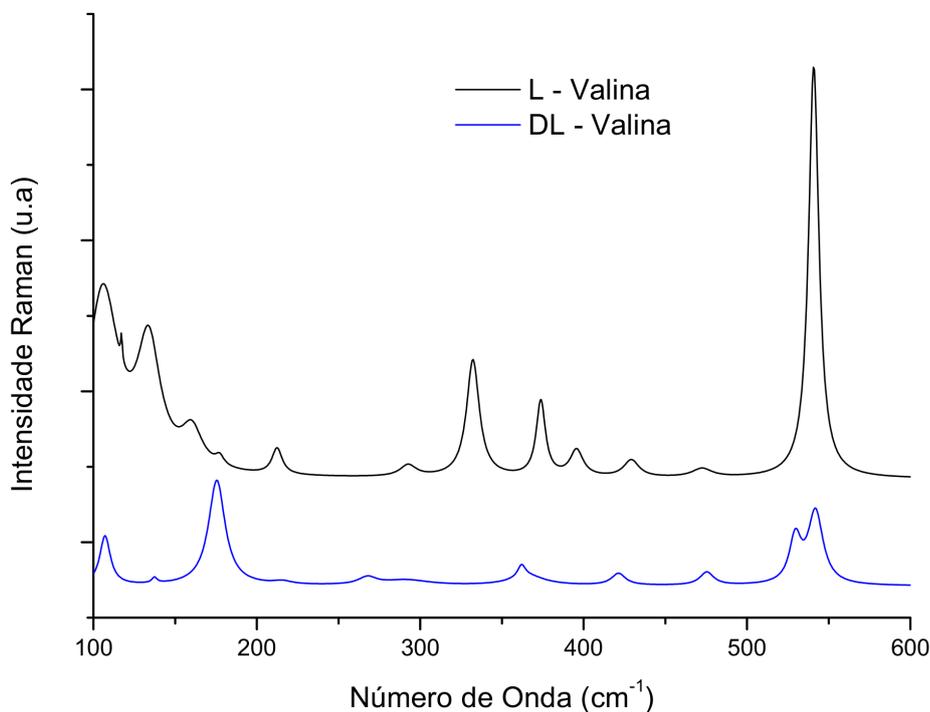
### 5.1. Região espectral entre 100 e 600 $cm^{-1}$

A Figura 24 mostra o espectro Raman de ambos os aminoácidos na região entre 100 e 600  $cm^{-1}$ . Nesta região foram observados 12 modos para a DL-valina e 13 modos para a L-valina. A parte do espectro cujos números de ondas são inferiores a 200  $cm^{-1}$  foram classificados como modos de rede, em exceção, da banda posicionada em 177  $cm^{-1}$  para a L-valina, na qual foi atribuída uma torção da unidade  $CO_2^-$ ,  $\tau(CO_2^-)$ , pois esta vibração foi observada em 185  $cm^{-1}$  pela referência de Lima *et al.* (2005), ademais, esta vibração também é observada em 171  $cm^{-1}$  na L-isoleucina na referência de Sabino *et al.* (2009) e 175  $cm^{-1}$  na L-leucina na referência Façanha Filho *et al.* (2009).

O modo de baixa intensidade centrado em 215  $cm^{-1}$  no espectro da DL-valina e um de alta intensidade no espectro da L-valina em 213  $cm^{-1}$  foram classificadas como uma torção de  $CH$ ,  $\tau(CH)$ , haja visto que Lima *et al.* (2005), encontraram esta vibração em 213  $cm^{-1}$ . O modo de baixa intensidade encontrado em 291  $cm^{-1}$  no espectro da DL-valina foi classificado como torção de  $CH_3$ ,  $\tau(CH_3)$ , pois pela comparação no espectro da L-valina, um modo é observado em 293  $cm^{-1}$  de maior intensidade. O modo observado no espectro da L-valina centrado em 332  $cm^{-1}$  é atribuída a uma deformação da unidade  $N - C - C$ ,  $\delta(NCC)$ , Lima *et al.* (2005). No intervalo espectral da DL – valina entre 360  $cm^{-1}$  a 421  $cm^{-1}$  foram observados 3 modos dos quais os modos 362  $cm^{-1}$  e 421  $cm^{-1}$  têm uma alta intensidade comparado ao modo localizado em 366  $cm^{-1}$  e todos são relacionados a deformações do esqueleto da molécula,  $\delta(esq)$ , de acordo com a referência A Pawlukojc *et al.* (1995) na L-valina. As bandas no espectro da L-valina 378, 396 e 429  $cm^{-1}$  são associados a deformação de esqueleto  $\delta(esq)$  Rêgo (2015). As bandas de baixa intensidade observadas em 475  $cm^{-1}$  na

DL – valina e  $472\text{ cm}^{-1}$  na L-valina foram classificados como torção do  $NH_3^+$ ,  $\tau(NH_3^+)$ . A banda de alta intensidade na L-valina centrada em  $541\text{ cm}^{-1}$  é associada a um *rocking* da unidade  $CO_2^-$ ,  $\rho(CO_2^-)$ . O duplete da DL- valina na região  $530\text{ cm}^{-1}$  e  $542\text{ cm}^{-1}$  são classificados como  $\rho(CO_2^-)$  e um libracional da ligação  $N^+ - H - O$ , respectivamente, pelo fato desse duplete ter sido observado na referência de Murli *et al.* (2006) na região de  $531\text{ cm}^{-1}$  e  $544\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 24 Espectro Raman dos cristais L e DL valina na região espectral entre 100 e  $600\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Próprio autor.

## 5.2. Região espectral entre $600$ e $1200\text{ cm}^{-1}$

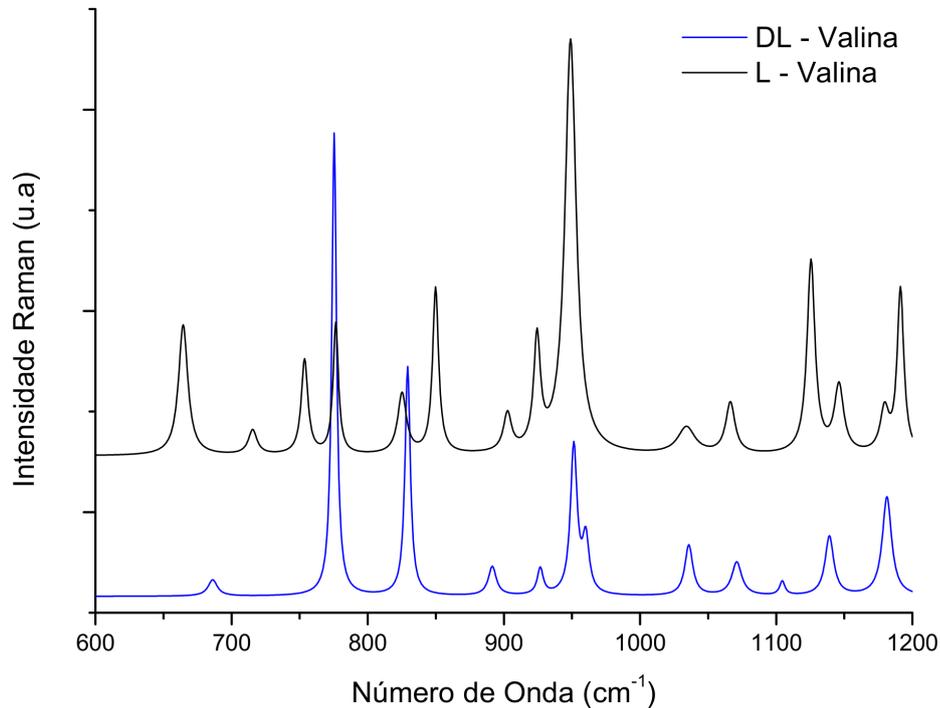
A Figura 25 mostra o espectro Raman de ambos os aminoácidos na região entre  $600$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Nesta região foram observados 15 modos para a L-valina e 12 para a DL – valina. O primeiro modo no espectro da L-valina centrado em  $664\text{ cm}^{-1}$  é classificada como um dobramento da unidade  $CO_2^-$ ,  $\delta(CO_2^-)$  Lima *et al.* (2005). A banda observada no espectro da DL – valina na região  $686\text{ cm}^{-1}$  está relacionado a uma vibração do tipo *wagging* da unidade  $CO_2^-$ ,  $\omega(CO_2^-)$  pelos trabalhos de Pawlukoje *et al.* (1995) e Murli *et al.* (2006). As duas bandas observadas em  $715\text{ cm}^{-1}$  e  $754\text{ cm}^{-1}$  no espectro da L-valina são atribuídos a uma vibração do tipo *wagging* da unidade  $CO_2^-$ ,  $\omega(CO_2^-)$ . O modo de alta intensidade centrado em  $775\text{ cm}^{-1}$

no espectro da DL – valina e o de menor intensidade da L- valina em  $774\text{ cm}^{-1}$  são caracterizados por um dobramento da unidade  $CO_2^-$ ,  $\delta(CO_2^-)$  Lima *et al.* (2005). A banda de  $825\text{ cm}^{-1}$  de baixa intensidade no espectro da L-valina é classificada como uma vibração para fora do plano da unidade  $CO_2^-$ ,  $\gamma(CO_2^-)$ , enquanto no espectro da DL – valina a banda localizada em  $829\text{ cm}^{-1}$  de alta intensidade é identificada como um dobramento da unidade  $CO_2$ ,  $\delta(CO_2)$  pelo trabalho de Rêgo (2015) e Lima *et al.* (2005). No intervalo espectral da L e DL - valina na região  $890\text{ cm}^{-1}$  e  $960\text{ cm}^{-1}$  são observados três e quatro bandas, respectivamente que são associados aos estiramentos da unidade  $CC$ ,  $\nu(CC)$ , pois são vistas nas mesmas referências anteriores.

Os duplete de baixa intensidade observado em ambos os espectros centrados na região  $1034, 1066\text{ cm}^{-1}$  e  $1036, 1071\text{ cm}^{-1}$  da L – valina e DL – valina são relacionados a estiramentos simétricos da unidade  $CN$ ,  $\nu(CN)$  respectivamente de acordo com as referências Lima *et al.* (2005) e Rêgo (2015) e a observação de Murli *et al.* (2006) para a DL – valina.

No final da região do espectro foram observadas quatro bandas no espectro da L – valina centrados em  $1126, 1146, 1180, 1191\text{ cm}^{-1}$  e três bandas no espectro da DL – valina centrados em  $1104, 1139, 1181\text{ cm}^{-1}$ , tal que todos foram classificados como uma vibração do tipo *rocking* da unidade  $NH_3^+$ ,  $\rho(NH_3^+)$ , pois todas foram observadas nas referências Rêgo (2015) e Pawlukoje *et al.* (1995), além de, na referência Murli *et al.* (2006) foram observadas as bandas em  $1131, 1177$  e  $1187\text{ cm}^{-1}$  na L-leucina relacionadas a vibração  $\rho(NH_3^+)$ , no qual são bem próximas às encontradas neste trabalho.

Figura 25 Espectro Raman dos cristais L e DL valina na região espectral entre 600 e 1200  $cm^{-1}$ .



Fonte: Próprio autor.

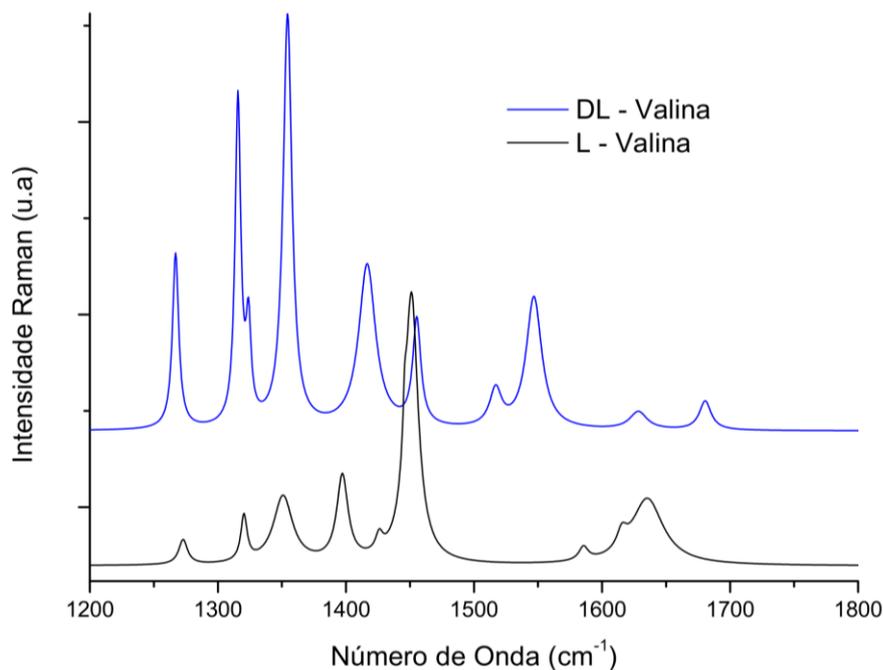
### 5.3. Região espectral entre 1200 e 1800 $cm^{-1}$

A Figura 26 mostra o espectro Raman de ambos os aminoácidos na região entre 1200 e 1800  $cm^{-1}$ . Nesta região foram encontrados 10 modos para a L e DL – valina. No início da região espectral foram observadas quatro bandas de alta intensidade no espectro da DL – valina e três bandas de menor intensidade na L – valina, tal que estão dentro do intervalo de 1250 a 1355  $cm^{-1}$  e tais bandas são classificadas como uma deformação da unidade  $CH, \delta(CH)$ , para a identificação foi utilizada as referências Lima *et al.* (2005) e (Façanha Filho *et al.* (2008) onde o espectro Raman do cristal da L – leucina nessa região têm comportamento semelhante comparado ao da L e DL – valina. Contudo, segundo a referência Rêgo (2015) uma banda é encontrada centrada em 1353  $cm^{-1}$  na DL - valina e classificada como deformação simétrica da unidade do  $CH_3, \delta_s(CH_3)$ , dada a proximidade da frequência observada no presente trabalho que foi em 1354  $cm^{-1}$  o modo foi classificado de maneira geral aos tipos de vibração citados. O modo em 1397  $cm^{-1}$  no espectro da L - valina foi associado a uma deformação simétrica  $CH_3, \delta_s(CH_3)$  Lima *et al.* (2005). Uma banda em 1417  $cm^{-1}$  no espectro da DL - valina foi classificada como estiramento da unidade  $CC, \nu(CC)$ , pois pela

observação na referência Grunenberg e Bougeard (1987) ela foi associada a uma banda em  $1409\text{ cm}^{-1}$  no aminoácido L-metionina.

O pico de baixa intensidade em  $1426\text{ cm}^{-1}$  no espectro da L – valina é associada a uma deformação simétrica da unidade  $\text{CH}_3$ ,  $\delta_s(\text{CH}_3)$  Lima *et al.* (2005). A banda centrada em  $1446\text{ cm}^{-1}$  de maior intensidade e uma em  $1451\text{ cm}^{-1}$  de menor intensidade no espectro da L - valina estão relacionadas a um dobramento anti-simétrico da unidade  $\text{CH}_3$ ,  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$  e , igualmente, a banda centrada em  $1455\text{ cm}^{-1}$  no espectro da DL – valina Lima *et al.* (2005) e Rêgo (2015) O modo em  $1547\text{ cm}^{-1}$  no espectro da DL – valina é identificado por uma deformação simétrica da unidade  $\text{NH}_3^+$ ,  $\delta_s(\text{NH}_3^+)$  Rêgo (2015). O modo em  $1628\text{ cm}^{-1}$  observado na DL – valina foi atribuído ao estiramento do  $\text{CO}_2^-$ ,  $\nu(\text{CO}_2^-)$ , pela referência Façanha Filho *et al.* (2008) na L – leucina. A modo observada em  $1635\text{ cm}^{-1}$  no espectro da L – valina está associado a um dobramento anti-simétrico da unidade  $\text{NH}_3$ ,  $\delta_{as}(\text{NH}_3)$  Lima *et al.* (2005). A última banda encontrada no espectro da DL – valina centrada em  $1680\text{ cm}^{-1}$  é identificada como deformação antissimétrica do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\delta_{as}(\text{NH}_3^+)$  Rêgo (2015).

Figura 26 Espectro Raman dos cristais L e DL valina na região espectral entre  $1200$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$ .

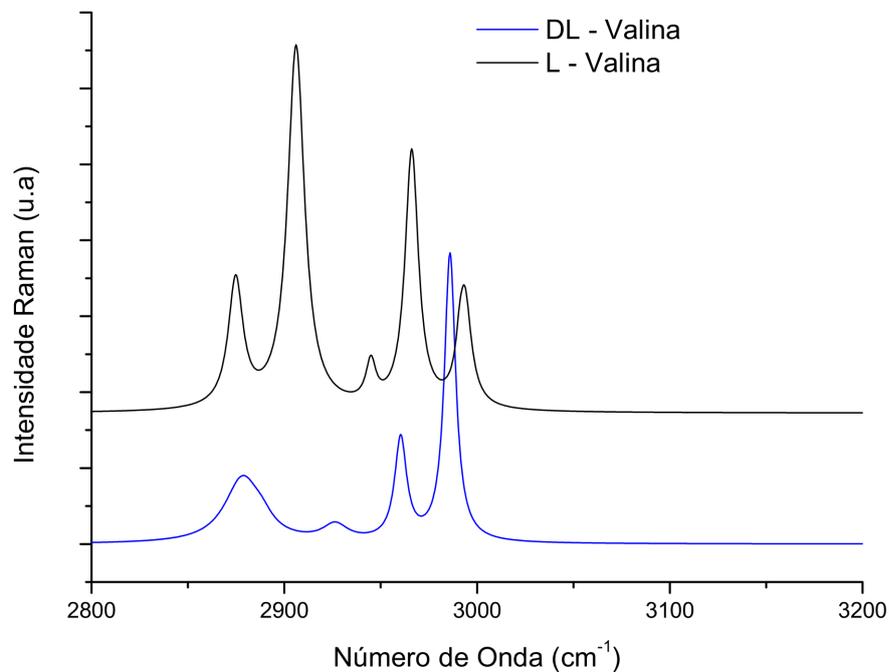


Fonte: Próprio autor.

#### 5.4. Região espectral entre 2800 e 3200 $cm^{-1}$

Por fim, a Figura 27 mostra o espectro Raman de ambos os aminoácidos na região entre 2800 e 3200  $cm^{-1}$ , na última região foram observadas 5 bandas no espectro da L e DL – valina. Em geral, nessa região espectral as bandas estão associadas a vibrações de estiramentos das unidades  $CH$  e afins. As duas primeiras bandas no espectro da DL - valina centrada em 2888  $cm^{-1}$  e 2926  $cm^{-1}$  são relacionados ao estiramento simétrico da unidade  $CH_3$ ,  $\nu_s(CH_3)$ , e, igualmente, no espectro da L – valina na banda 2906  $cm^{-1}$  Rêgo (2015) e Lima *et al.* (2005). A banda observada em 2960  $cm^{-1}$  na DL – valina e a banda de 2966  $cm^{-1}$  na L - valina são identificados como estiramento da unidade  $CH$ ,  $\nu(CH)$  Lima *et al.* (2005) e Façanha Filho *et al.* (2008). A última banda observada no espectro da L – valina centrada em 2993  $cm^{-1}$  é identificada de maneira geral como um estiramento anti-simétrico da unidade  $CH_3$ ,  $\nu_{as}(CH_3)$  ou de um estiramento na unidade  $NH_3$ ,  $\nu(NH_3)$ , segundo as seguintes referências Rêgo (2015), Lima *et al.* (2005) e Façanha Filho *et al.* (2008) A tabela 5 resume as bandas observadas, no qual são 42 e 40 para L – valina e DL – valina, respectivamente.

Figura 27 Espectro Raman dos cristais L e DL valina na região espectral entre 2800 e 3200  $cm^{-1}$ .



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 Números de ondas do espectro Raman dos cristais L e DL - valina à temperatura ambiente e uma tentativa de classificação dos modos.

**Região Espectral entre 100 e 600  $cm^{-1}$**

Banda L $cm^{-1}$	Banda DL $cm^{-1}$	Identificação
106	107	Rede
117	-	Rede
134	137	Rede
160	-	Rede
-	175	Rede
177	-	$\tau(CO_2^-)$
213	215	$\tau(CH)$
-	268	-
293	292	$\tau(CH_3)$
332	-	$\delta(NCC)$
-	362	$\delta(esq)$
-	365	$\delta(esq)$
374	-	$\delta(esq)$
396	-	$\delta(esq)$
-	421	$\delta(esq)$
429	-	$\delta(esq)$
472	-	$\rho(CO_2^-)$
-	475	$\tau(H_3^+)$
-	530	$\rho(CO_2^-)$
541	-	$\rho(CO_2^-)$
-	542	$N^+ - H - O$ Libração

**Região Espectral entre 600 e 1200  $cm^{-1}$**

664	-	$\delta(CO_2^-)$
-	686	$\omega(CO_2^-)$
715	-	$\omega(CO_2^-)$
754	-	$\omega(CO_2^-)$
776	775	$\delta(CO_2^-)$
825	-	$\gamma(CO_2^-)$
-	829	$\delta(CO_2)$
850	-	-
-	891	$\nu(CC)$
903	-	$\nu(CC)$

924	927	$\nu(CC)$
949	951	$\nu(CC)$
-	960	$\nu(CC)$
1034	1036	$\nu(CN)$
1066	1071	$\nu(CN)$
-	1104	$\rho(NH_3^+)$
1126	-	$\rho(NH_3^+)$
-	1139	$\rho(NH_3^+)$
1146	-	$\rho(NH_3^+)$
1180	1181	$\rho(NH_3^+)$
1191	-	$\rho(NH_3^+)$
<b>Região Espectral entre 1200 e 1800 <math>cm^{-1}</math></b>		
1273	1267	$\delta(CH)$
1320	1316	$\delta(CH)$
-	1324	$\delta(CH)$
1351	1354	$\delta(CH)$ ou $\delta_s(CH_3)$ .
1397	-	$\delta_s(CH_3)$
-	1417	$\nu(CC)$
1426	-	$\delta_s(CH_3)$
1446	-	$\delta_{as}(CH_3)$
1451	1455	$\delta_{as}(CH_3)$
-	1547	$\delta_s(NH_3^+)$
1585	-	-
1615	-	-
-	1628	$\nu(CO_2)$
1635	-	$\delta_{as}(NH_3)$
-	1680	$\delta_{as}(NH_3^+)$
<b>Região Espectral entre 2800 e 3200 <math>cm^{-1}</math></b>		
2875	2878	-
-	2888	$\nu_s(CH_3)$
2906	-	$\nu_s(CH_3)$
-	2926	$\nu_s(CH_3)$
2966	2960	$\nu(CH)$
2991	2986	$\nu_{as}(CH_3)$
2993	-	$\nu_{as}(CH)$ ou $\nu(NH_3)$

Fonte: Próprio autor.

## 6. CONCLUSÕES

Os cristais objetos deste estudo (L e DL valina) foram obtidos a partir da técnica de crescimento de cristais por evaporação lenta do solvente. A estrutura cristalina dos mesmos foi confirmada pelo método Rietveld. Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em condições ambiente de pressão e temperatura. A classificação tentativa dos modos foi feita em comparação com outros trabalhos de aminoácidos.

## REFERÊNCIAS

- ABAGARO, B.T.O. *et al.* High pressure Raman scattering of dl-leucine crystals. **Vibrational Spectroscopy**, [S.l.], v. 66, p. 119-122, maio 2013. Elsevier BV.
- A PAWLUKOJC, *et al.* The IINS spectroscopy of amino acids: l- and dl-valine. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.l.], v. 51, n. 2, p. 303-308, fev. 1995. Elsevier BV.
- ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David. **Física do estado sólido**. São Paulo: Cengage Learning, 2011. 500 p.
- AYALA, Alejandro Pedro. **Espectroscopia Vibracional**. Fortaleza: Slide, 2021. 67 slides, color.
- CARVALHO, A. Galopim de. **QUARTZO, UM POUCO DE HISTÓRIA**. 2020. Disponível em: <https://dererummundi.blogspot.com/2020/08/quartzo-um-pouco-de-historia.html>. Acesso em: 13 mar. 2022.
- DALHUS, B.; GÖRBITZ, C. H.. Triclinic Form of DL-Valine. **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, [S.l.], v. 52, n. 7, p. 1759-1761, 15 jul. 1996. International Union of Crystallography (IUCr).
- FERNANDES, Ricardo Ferreira. Aminoácido. **Revista de Ciência Elementar**, [S.l.], v. 3, n. 3, p. 176-176, 30 out. 2015. ICETA.
- FAÇANHA FILHO, P. F. *et al.* High temperature Raman spectra of L-leucine crystals. **Brazilian Journal Of Physics**, [S.l.], v. 38, n. 1, p. 131-137, mar. 2008. FapUNIFESP (SciELO).
- FAÇANHA FILHO, P. F. *et al.* Pressure-induced phase transitions in L-leucine crystal. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [S.l.], v. 40, n. 1, p. 46-51, jan. 2009. Wiley.
- GRUNENBERG, A.; BOUGEARD, D.. Vibrational spectra and conformational phase transition of crystalline l-methionine. **Journal Of Molecular Structure**, [S.l.], v. 160, n. 1-2, p. 27-36, ago. 1987. Elsevier BV.
- HOFMANN, Philip. **Solid State Physics: an introduction**. 2. ed. Weinheim: Wiley-Vch, 2015. 249 p.
- HORIBA SCIENTIFIC (org.). **Sharing Light and Passion: 200 year of optical innovation**. 200 Year of Optical Innovation. Disponível em: <https://www.horiba.com/bra/scientific/resources/jobin-yvon-history-200-years-of-optical-innovation/instrumentation-1972-1989/triple-configuration-raman-spectrometer-t64000-1988/>. Acesso em: 19 mar. 2022.
- INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGIN" (Campinas). Universidade Estadual de Campinas (org.). **Laboratório de Física Moderna: difração de raios-x**. Disponível em: <https://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/>. Acesso em: 14 maio 2022.

- LIMA, J. A. *et al.* Raman scattering of L-valine crystals. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [S.l.], v. 36, n. 11, p. 1076-1081, 2005. Wiley.
- MAURYA, R. C.; MIR, J. M.. **Molecular Symmetry and Group Theory**: approaches in spectroscopy and chemical reactions. Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2019. 464 p.
- MURLI, Chitra *et al.* Raman spectroscopic investigations of dl-serine and dl-valine under pressure. **Chemical Physics**, [S.l.], v. 331, n. 1, p. 77-84, dez. 2006. Elsevier BV.
- NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 6. ed. Hoboken: A John Wiley & Sons, 2009. 419 p.
- NELSON, David L.; COX, Michael M.. **Princípios de Bioquímica De Lehninger**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014. 425 p.
- OLIVIER, Lucas Saraiva Alves. **Propriedades vibracionais e estruturais do aminoácido DL - norvalina**. 2020. 55 f. TCC (Graduação) - Curso de Física, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.
- RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S.. A New Type of Secondary Radiation. **Nature**, [S.l.], v. 121, n. 3048, p. 501-502, mar. 1928. Springer Science and Business Media LLC.
- RÊGO, F.s.C. *et al.* High pressure Raman scattering of DL-isoleucine crystals and DFT calculations. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.l.], v. 214, p. 207-215, maio 2019. Elsevier BV.
- RÊGO, Felipe dos Santos Campêlo. **Medidas de espectroscopia Raman em cristais de DL - valina a altas pressões**. 2015. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- ROUSSEAU, D. L. *et al.* Normal mode determination in crystals. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [S.l.], v. 10, n. 1, p. 253-290, jan. 1981. Wiley.
- SABINO, A.s. *et al.* High-pressure Raman spectra of L-isoleucine crystals. **Solid State Communications**, [S.l.], v. 149, n. 37-38, p. 1553-1556, out. 2009. Elsevier BV.
- SALA, Oswaldo. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Editora Unesp, 2008. 276 p.
- SIMON, Steven H.. **The Oxford Solid State Basics**. Nova York: Oxford University Press, USA, 2013. 312 p.
- TORII, K.; IITAKA, Y.. The crystal structure of L-valine. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography And Crystal Chemistry**, [S.l.], v. 26, n. 9, p. 1317-1326, 1 set. 1970. International Union of Crystallography (IUCr).