



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JOÃO VICTOR CONCEIÇÃO PINTO

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO
CRISTAL DE $\text{Ni(II)(L-TREONINA)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ EM
TEMPERATURA AMBIENTE E EM FUNÇÃO
DA TEMPERATURA**

São Luís - MA

2020

JOÃO VICTOR CONCEIÇÃO PINTO

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO CRISTAL DE
Ni(II)(L-TREONINA)₂(H₂O)₂ EM TEMPERATURA
AMBIENTE E EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós -
graduação em Física da Universidade Federal
do Maranhão como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Física.

Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Programa de Pós - graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Alan Silva de Menezes

São Luís - MA

2020

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a). Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

PINTO, João Victor Conceição.

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO CRISTAL DE $\text{Ni(II)(L-TREONINA)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ EM TEMPERATURA AMBIENTE E EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA/ JOÃO VICTOR CONCEIÇÃO PINTO. – São Luís - MA, 2020.
100p.

Orientador: Prof. Dr. Alan Silva de Menezes

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão - UFMA
Programa de Pós - graduação em Física
São Luís - MA, 2020.

1. Treonina. 2. Cristais. 3. Espectroscopia. I. MENEZES, Alan Silva. II. Universidade Federal do Maranhão. IV. Título.

JOÃO VICTOR CONCEIÇÃO PINTO

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO CRISTAL DE
Ni(II)(L-TREONINA)₂(H₂O)₂ EM TEMPERATURA
AMBIENTE E EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós -
graduação em Física da Universidade Federal
do Maranhão como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Física.

Trabalho aprovado. São Luís - MA, 28 de Fevereiro de 2020:

Prof. Dr. Alan Silva de Menezes
(Orientador)

Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

**Prof. Dr. Diego Augusto Batista
Barbosa**
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

São Luís - MA
2020

*A Deus,
Aos meus pais,
Aos meus irmãos,
Aos meus colegas universitários,
E aos professores.*

Agradecimentos

Em primeiro plano, agradeço a Deus, autor e consumidor da minha fé, que tem sido amigo fiel em todos os momentos.

Aos meus pais, que sempre deram apoio a mim. Todo o esforço que faço é apenas para tentar recompensar o que eles já fizeram por mim. Não posso medir a tão tamanha gratidão que tenho por eles.

Agradecer, principalmente, ao meu orientador Prof. Dr. Alan Silva de Menezes pela preocupação na execução deste trabalho, dúvidas sanadas, discussões dos resultados, sugestões na fundamentação do trabalho e, sobretudo, pela paciência que teve comigo. Obrigado por tudo.

Quero fazer menção também dos professores: Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos pelas contribuições teórica e experimental no desenvolvimento deste trabalho, ao Prof. Dr. José Gadelha da Silva Filho pela contribuição dada através dos cálculos DFT, Prof. Dr. Éder Nascimento Silva pela contribuição teórica complementar deste trabalho e à Prof^a. Dra. Luciana Magalhães Rebêlo Alencar pelo apoio e sugestões. Ficam aqui os meus sinceros agradecimentos...

Quero externar a minha alegria junto aos meus colegas de sala: João Alfieres, Saulo, Andrés e Daniel. Também aos colegas do laboratório de síntese, pelas vossas amizades: Deusilene, por me auxiliar na preparação da amostra, Luana, Ellen, Jéssica, Thaynara e Gabriel, pelo auxílio em algumas imagens. Agradecer também a Adriano e Joel, pelas vossas contribuições na parte dos resultados. E, por fim, ao acordo CAPES-FAPEMA pela concessão da bolsa.

“Eu tentei 99 vezes e falhei. Mas na centésima tentativa eu consegui. Nunca desista de seus objetivos, mesmo que eles pareçam impossíveis. A próxima tentativa pode ser a vitoriosa”

(Albert Einstein)

“Quem acolhe bem a repreensão construtiva terá sempre lugar entre os sábios!..”

(Provérbios 15:31)

Resumo

Neste trabalho, realizamos a síntese e caracterização do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. O crescimento dos monocristais de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ foi feito pelo método de evaporação lenta, sendo que a L-treonina tem que apresentar a forma aniônica para ter um crescimento adequado dos cristais, a duração foi no máximo de um mês até que surgiram os primeiros cristais, depois a amostra foi caracterizada pela técnica de difração de Raios-X (DRX), na qual foi utilizado o refinamento Rietveld a fim de determinar a estrutura do material. Com a análise de DRX e método Rietveld foi confirmado que o complexo Ni(L-treonina)_2 se cristaliza na forma ortorrômbica de grupo espacial $C222_1$, $Z=8$, com os parâmetros de rede $a = 5,7645 \text{ \AA}$, $b = 10,1483(2) \text{ \AA}$, $c = 22,2144(5) \text{ \AA}$, com volume $V = 1299,54(4) \text{ \AA}^3$. O cristal também foi submetido a análise de espectroscopia Raman, onde foi realizado o estudo do comportamento dos fônons à temperatura ambiente, com as seguintes polarizações: $X(\text{YY})X$, $X(\text{YZ})X$, $Y(\text{XX})Y$, $Y(\text{XZ})Y$, $Y(\text{ZZ})Y$, $Z(\text{XX})Z$, $Z(\text{XY})Z$ e $Z(\text{YY})Z$, no qual foi observado, de acordo com os modos vibracionais, que a estrutura cristalina desse complexo tem um comportamento estável, isto é, os modos coincidem nas polarizações paralelas. Dessa forma, foram escolhidas apenas duas polarizações para análise de atribuição desses modos, sendo $Z(\text{XX})Z$ e $Z(\text{XY})Z$. Nós realizamos também cálculo computacional via teoria do funcional da densidade (DFT), com o intuito de auxiliar na atribuição dos modos vibracionais, onde ficou evidente os tipos de vibrações que ocorrem entre as ligações atômicas, principalmente as que envolvem o átomo de níquel. Os resultados, em baixas temperaturas, mostraram que a maioria dos modos vibracionais seguem a tendência natural dos fônons (deslocamento para maiores energias com a diminuição de temperatura).

Palavras-chave: Treonina. Cristais. Espectroscopia.

Abstract

In this work, we synthesize and characterize the $\text{Ni(II)(L-threonine)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ crystal. $\text{Ni(II)(L-threonine)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ single crystals were grown by the slow evaporation method, and L-threonine must be anionically shaped to have proper crystal growth, the duration was a maximum of one month until the first crystals appeared, then the sample was characterized by the X-ray diffraction (XRD) technique in which the Rietveld refinement to determine material structure. The XRD analysis and Rietveld method confirmed that the Ni(L-threonine)_2 complex crystallizes in the orthorhombic form of space group C222_1 , $Z = 8$, with the lattice parameters $a = 5.7645 \text{ \AA}$, $b = 10,1483(2) \text{ \AA}$, $c = 22,2144(5) \text{ \AA}$, with volume $V = 1299.54(4) \text{ \AA}^3$. The crystal was also subjected to Raman spectroscopy analysis, where the behavior of the phonons at room temperature was studied, with the following polarizations: X(YY)X , X(YZ)X , Y(XX)Y , Y(XZ)Y , Y(ZZ)Y , Z(XX)Z , Z(XY)Z and Z(YY)Z , whereupon was observed, according to vibrational modes, that the crystalline structure of this complex has a stable behavior, that is, the modes coincide in parallel polarizations. Thus, only two polarizations were chosen for assignment analysis of these modes, being Z(XX)Z and Z(XY)Z . We also performed computational computation via density functional theory (DFT), in order to assist in the assignment of vibrational modes, where it was evident the types of vibrations that occur between atomic bonds, especially those involving the nickel atom. The results, at low temperatures, showed that most vibrational modes follow the natural tendency of the phonons (displacement to higher energies with decreasing temperature).

Keywords: Threonine. Crystals. Spectroscopy.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação geral de um aminoácido.	19
Figura 2 – Cadeias moleculares dos 20 aminoácidos [11].	20
Figura 3 – Quiralidade de um aminoácido (Adaptado de ref. [12]).	21
Figura 4 – Representação das formas catiônica, zwitteriônica e aniônica com o grupo funcional R neutro [16].	22
Figura 5 – Estrutura da L-treonina [23]	23
Figura 6 – Formas catiônica, zwitteriônica e aniônica da treonina (Adaptado de [24]).	23
Figura 7 – Rede e célula unitária de uma estrutura cristalina [56].	28
Figura 8 – Células unitárias dos retículos de Bravais [57].	29
Figura 9 – Representação dos estiramentos (a) simétrico (ν_s) e (b) assimétrico (ν_{as}).	33
Figura 10 – Representação das flexões: (a) tesoura (η), (b) balanço (ρ), (c) oscilação (σ) e (d) torção (τ).	33
Figura 11 – Esquema de interação entre fóton e molécula [70].	35
Figura 12 – Representação dos tipos de vibração numa molécula de CO ₂ (Adaptado de [71]).	36
Figura 13 – Diagrama de energia para os espalhamentos Rayleigh e Raman (Adaptado de [72]).	37
Figura 14 – Em (a), solução com (L-treonina + NiCl ₂ .6H ₂ O) e, em (b), solução com (L-treonina + NiCl ₂ .6H ₂ O + NaOH).	40
Figura 15 – Difratrômetro de Raios X (Bruker D8 Advance).	41
Figura 16 – Espectrômetro Raman, modelo T64000.	42
Figura 17 – Amostra de Ni(II)(L-treonina) ₂ (H ₂ O) ₂ : (a) cristais aglomerados, (b) monocristal isolado.	45
Figura 18 – Difratograma à temperatura ambiente refinado através do método Rietveld	46
Figura 19 – Representação da célula unitária do cristal de Ni(II)(L-treonina) ₂ (H ₂ O) ₂	47
Figura 20 – Modos normais de vibração de uma molécula planar ZXY ₂ (tal como C-NH ₂) [90].	52
Figura 21 – Modos normais de vibração de moléculas tetraedrais ZXY ₃ (tal como C-NH ₃) [90].	53
Figura 22 – Configurações de polarização para o cristal de Ni(II)(L-treonina) ₂ (H ₂ O) ₂ (a) Z(XX)Z e (b) Z(XY)Z.	55
Figura 23 – Disposição atômica de acordo com os cálculos DFT.	56
Figura 24 – Espectros de todas as polarizações realizadas para o cristal de Ni(II)(L-treonina) ₂ (H ₂ O) ₂	57
Figura 25 – Espectros das polarizações divididos em quatro regiões.	58

Figura 26 – Espectros Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ da primeira região à temperatura ambiente [polarizações Z(XX)Z e Z(XY)Z].	59
Figura 27 – Espectros Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ da segunda região à temperatura ambiente [polarizações Z(XX)Z e Z(XY)Z].	61
Figura 28 – Espectros Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ da terceira região à temperatura ambiente [polarizações Z(XX)Z e Z(XY)Z].	62
Figura 29 – Espectros Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ da quarta região à temperatura ambiente [polarizações Z(XX)Z e Z(XY)Z].	63
Figura 30 – Espectro Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ para baixas temperaturas, na configuração Z(XX)Z	69
Figura 31 – Comportamento dos modos em função da temperatura, na configuração Z(XX)Z	69
Figura 32 – Espectro Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ para baixas temperaturas, na configuração Z(XY)Z	70
Figura 33 – Comportamento dos modos em função da temperatura, na configuração Z(XY)Z	70
Figura 34 – Espectro Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ para baixas temperaturas, na configuração Z(XX)Z	72
Figura 35 – Comportamento dos modos em função da temperatura, na configuração Z(XX)Z	72
Figura 36 – Espectro Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ para baixas temperaturas, na configuração Z(XY)Z	73
Figura 37 – Comportamento dos modos em função da temperatura, na configuração Z(XY)Z	73
Figura 38 – Espectro Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ para baixas temperaturas, na configuração Z(XX)Z	75
Figura 39 – Comportamento dos modos em função da temperatura, na configuração Z(XX)Z	75
Figura 40 – Espectro Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ para baixas temperaturas, na configuração Z(XY)Z	76
Figura 41 – Comportamento dos modos em função da temperatura, na configuração Z(XY)Z	76
Figura 42 – Espectro Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ para baixas temperaturas, na configuração Z(XX)Z	78
Figura 43 – Comportamento dos modos em função da temperatura, na configuração Z(XX)Z	78
Figura 44 – Espectro Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ para baixas temperaturas, na configuração Z(XY)Z	79

Figura 45 – Comportamento dos modos em função da temperatura, na configuração Z(XY)Z.	79
Figura 46 – Rede monoatômica unidimensional com massas iguais.	92
Figura 47 – Relação de dispersão para uma rede monoatômica unidimensional com massas iguais.	94
Figura 48 – Rede linear diatômica com massas M e m	94
Figura 49 – Relação de dispersão para uma rede diatômica unidimensional com massas diferentes [102].	96
Figura 50 – Funções de onda do oscilador harmônico com suas respectivas energias (Adaptado de [105]).	100

Lista de tabelas

Tabela 1	– Aminoácidos essenciais.	19
Tabela 2	– Aminoácidos não essenciais.	19
Tabela 3	– Tipos de redes cristalinas	28
Tabela 4	– Posições atômicas para o cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	47
Tabela 5	– Tabela de representação irredutível do grupo D_2	49
Tabela 6	– Tabela de caracteres para o grupo pontual D_2	51
Tabela 7	– Relação entre os números de onda vibracionais experimental (ω_{exp}) e calculado (ω_{calc}), para as configurações Z(XX)Z e Z(XY)Z à temperatura ambiente, e as atribuições para a estrutura do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})$. . .	64

Lista de abreviaturas e siglas

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
FAPEMA	Fundação de Amparo à Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CEMAT	Central de Análise de Materiais
LEVI	Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância
pH	Potencial Hidrogeniônico
DRX	Difração de Raios-X
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
SHG	<i>Second Harmonic generation</i>
NLO	<i>Nonlinear Optics</i>
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>

Lista de símbolos

α	Denominação primária de um átomo ou molécula
$\vec{k}$	Vetor de onda
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência de oscilação
Φ	Fase de uma onda
ω	Velocidade ou frequência angular
N	Número de átomos em uma molécula
$\hbar$	Constante reduzida de Planck
M_L	Massa do núcleo
m_e	Massa do elétron
r_{jL}	Distância elétron-núcleo
r_{jk}	Distância elétron-elétron
R_{LA}	Distância núcleo-núcleo

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Proteínas e Aminoácidos	18
1.1.0.1	<u>Hidrofóbicos - insolúvel em água</u>	21
1.1.0.2	<u>Hidrofílicos - solúvel em água</u>	21
1.2	Treonina	22
1.3	Complexos entre Aminoácidos e Metais	24
1.4	Estudos com Raman em Complexos de Aminoácidos com Metais de Transição	26
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1	Estruturas Cristalinas	27
2.2	Simetria	30
2.3	Elementos e Operações de Simetria	30
2.3.0.1	<u>Planos de simetria</u>	30
2.3.0.2	<u>Centros de simetria</u>	30
2.3.0.3	<u>Eixos próprios</u>	31
2.3.0.4	<u>Eixos impróprios</u>	31
2.3.0.5	<u>Identidade (E)</u>	31
2.3.0.6	<u>Rotações (C_n)</u>	31
2.3.0.7	<u>Reflexões (σ)</u>	31
2.3.0.8	<u>Inversões (i)</u>	31
2.3.0.9	<u>Roto-reflexões (S_n)</u>	31
2.4	Grupos de Simetria Pontual	31
2.5	Vibrações Moleculares	32
2.5.0.1	Estiramentos simétrico e assimétrico	33
2.5.0.2	Flexão	33
2.6	Espectroscopia Raman	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	Síntese dos cristais de Ni(II)(L-treonina)₂(H₂O)₂	39
3.2	Difração de Raios-X	40
3.3	Espectroscopia Raman	41
3.4	Modelagem computacional via DFT	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1	Cristal de Ni(II)(L-treonina)₂(H₂O)	44

4.2	Espectroscopia Raman	47
4.2.1	Teoria de Grupos	48
4.2.2	Análise dos espectros	55
4.2.2.1	<u>Região 1</u>	59
4.2.2.2	<u>Região 2</u>	60
4.2.2.3	<u>Região 3</u>	61
4.2.2.4	<u>Região 4</u>	62
4.3	Espectroscopia Raman em função da temperatura	67
4.3.1	Espectroscopia Raman em baixa temperatura	67
4.3.1.1	<u>Região de 70 a 220 cm⁻¹</u>	67
4.3.1.2	<u>Configuração Z(XX)Z</u>	69
4.3.1.3	<u>Configuração Z(XY)Z</u>	70
4.3.1.4	<u>Região de 220 a 1000 cm⁻¹</u>	71
4.3.1.5	<u>Configuração Z(XX)Z</u>	72
4.3.1.6	<u>Configuração Z(XY)Z</u>	73
4.3.1.7	<u>Região de 1000 a 1700 cm⁻¹</u>	74
4.3.1.8	<u>Configuração Z(XX)Z</u>	75
4.3.1.9	<u>Configuração Z(XY)Z</u>	76
4.3.1.10	<u>Região de 2600 a 3500 cm⁻¹</u>	77
4.3.1.11	<u>Configuração Z(XX)Z</u>	78
4.3.1.12	<u>Configuração Z(XY)Z</u>	79
5	CONCLUSÃO	80
	REFERÊNCIAS	81
	APÊNDICES	89
	APÊNDICE A – VIBRAÇÕES EM CRISTAIS	90
A.1	Modelo Clássico	92
A.2	Modelo Quântico	97

1 INTRODUÇÃO

A síntese e caracterização de cristais de aminoácidos têm despertado o interesse de muitos pesquisadores, pois os aminoácidos apresentam boa resposta de *bioatividade*¹, por serem constituintes básicos dos seres vivos e porque podem ser utilizados em dispositivos optoeletrônicos (por possuírem propriedades ópticas não lineares), conversores de frequência, fotônica e armazenamentos de dados [1, 2]. A Física, há algum tempo, vem ganhando espaço no estudo desses materiais. Técnicas experimentais como a difração de Raios-X (DRX) e espectroscopia Raman oferecem contribuições necessárias e fundamentais para caracterização e estudo das propriedades vibracionais desses materiais.

Neste capítulo, vamos fazer uma abordagem sobre os itens específicos deste trabalho, que são denominados de: proteínas e aminoácidos, o material em pesquisa (treonina), complexos entre aminoácidos e metais e estudos com Raman em complexos de aminoácidos com metais de transição.

¹ Propriedade inerente de alguns materiais de participarem em reações biológicas específicas.

1.1 Proteínas e Aminoácidos

No começo do século XIX, a clara de ovos de aves, também conhecida como albume, era um dos elementos orgânicos mais estudados pelos cientistas. Eles perceberam que a clara de ovo tinha uma propriedade de coagular e solidificar-se quando submetida ao aquecimento. Foi realizada, então, uma investigação de certas substâncias orgânicas presentes no leite e no sangue, e constataram que estas eram formadas pela mesma estrutura atômica da clara do ovo (carbono, oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e um pouco de enxofre) e também coagulavam quando eram aquecidas. Por essas razões, essas substâncias foram chamadas de albuminoides, pois tinham semelhança ao albúmen [3].

Em uma publicação de 1838, o químico holandês Gerardus Johannes Mulder utilizou pela primeira vez a palavra **proteína** para denominar as substâncias semelhantes ao albúmen, mas foi o químico sueco Jacob Berzelius quem indicou o termo à Mulder, pois ele tinha a impressão que as substâncias albuminoides eram os componentes principais de todos os seres vivos [3,4].

No final do século XIX, a procura por respostas ficou ainda maior. Com isto, os pesquisadores se empenharam em estudar, de forma detalhada, essas substâncias e, nessa persistência, descobriram que as moléculas dessas substâncias poderiam ser truncadas ou separadas em moléculas menores (os aminoácidos). Tudo isto veio ser confirmado por volta de 1900, com a identificação de 12 dos 20 aminoácidos existentes. Em 1940, conseguiram completar a lista com os 20 aminoácidos, que surgem com a degradação das proteínas, conhecidos atualmente. Além de executar o seu papel fundamental na composição das proteínas, os aminoácidos também desempenham funções biologicamente importantes tais como: podem servir como metabólitos de energia, sendo nutrientes essenciais, e podem servir de mensageiros químicos na comunicação entre as células [5].

Os aminoácidos são elementos que compõem as proteínas, ou seja, as proteínas são polímeros biológicos que possuem altas massas molares formadas por monômeros chamados de aminoácidos [6]. O nosso corpo é constituído por cerca de 20% de proteínas, que estão muito bem distribuídas nos cabelos, músculos, sangue, enzimas, unhas e pele [6,7]. Para que uma célula possa produzir proteínas, ela precisa de aminoácidos que são divididos em duas classes: essenciais e não essenciais. Os essenciais são aqueles que não podem ser sintetizados ou produzidos pelo organismo, isso quer dizer, que só podem ser obtidos através da alimentação de derivados animal e vegetal. Por outro lado, os não essenciais podem ser produzidos pelo organismo. As Tabs. 1 e 2 mostram os aminoácidos essenciais e não essenciais, sendo que os aminoácidos arginina e histidina são essenciais apenas para jovens, pois auxilia no crescimento.

Um aminoácido, em geral, é constituído basicamente por um grupo funcional amino ($-NH_2$) (exceto a prolina, que possui um grupo funcional secundário amino denominado

Tabela 1 – Aminoácidos essenciais.

Aminoácido	Símbolo	Aminoácido	Símbolo
isoleucina	Ile	fenilalanina	Phe
leucina	Leu	treonina	Thr
lisina	Lys	triptofano	Trp
metionina	Met	valina	Val
arginina	Arg	histidina	His

Tabela 2 – Aminoácidos não essenciais.

Aminoácido	Símbolo	Aminoácido	Símbolo
glicina	Gly	ácido glutâmico	Glu
alanina	Ala	cisteína	Cys
serina	Ser	asparagina	Asn
tirosina	Tyr	glutamina	Gln
ácido aspártico	Asp	prolina	Pro

de imino α representado por ($-NH$) e um ácido carboxílico ($-COOH$) ligado a um átomo de carbono central, chamado de carbono α [8]. Ligados ao átomo de carbono central estão o átomo de hidrogênio e um grupo denominado radical R ou cadeia lateral, conforme mostrado na Fig. 1.

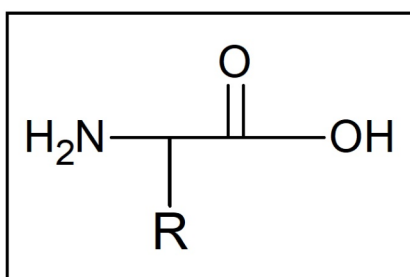


Figura 1 – Representação geral de um aminoácido.

A polaridade do grupo funcional R é que classifica os aminoácidos, ou seja, eles

são diferenciados um do outro porque o radical pode variar tanto na sua forma estrutural geral quanto na acidez, carga e reatividade química [9,10]. A Fig. 2 [11] mostra as cadeias representativas dos aminoácidos.

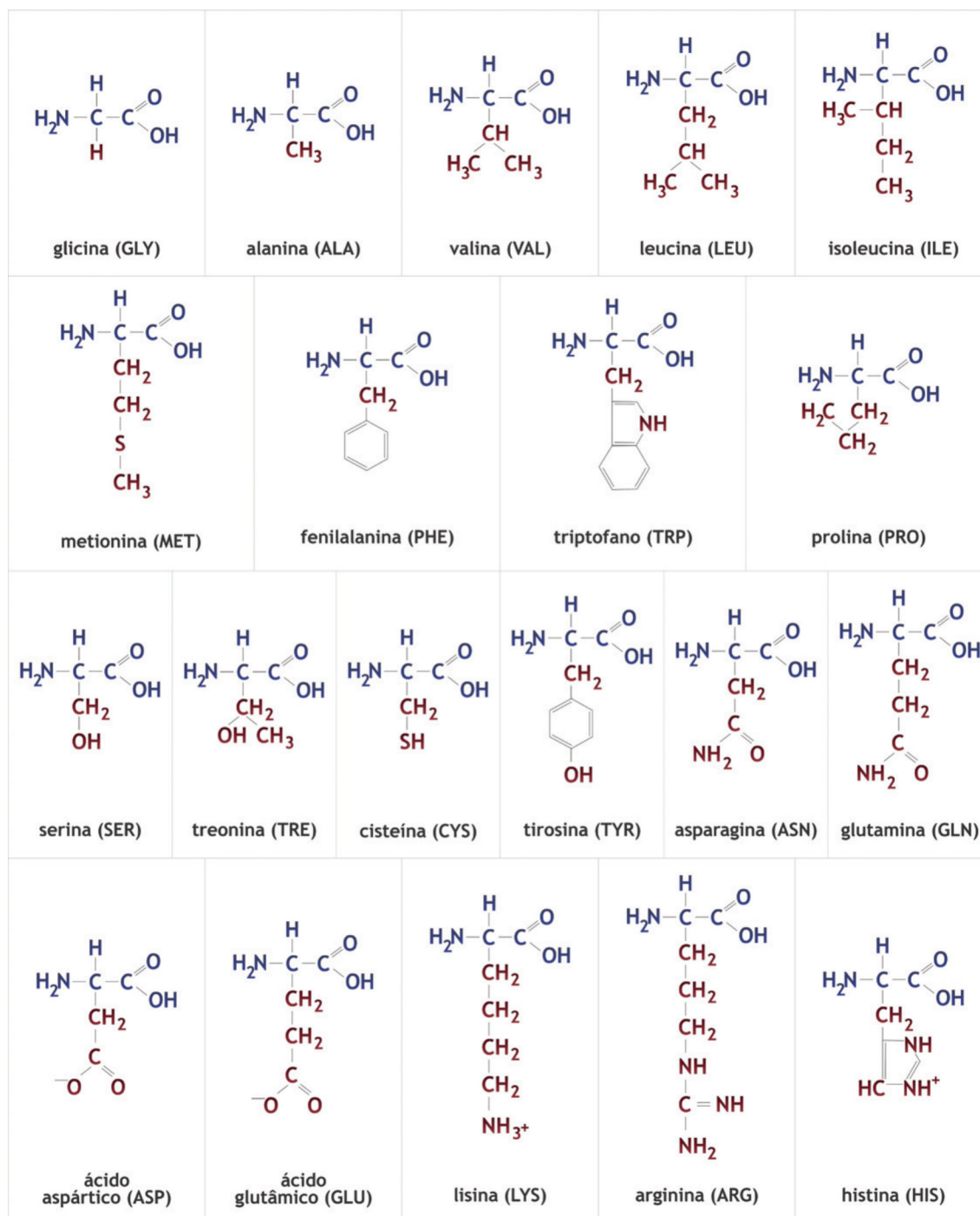


Figura 2 – Cadeias moleculares dos 20 aminoácidos [11].

Quase todos eles possuem uma quiralidade central justamente no carbono α (exceto a glicina), essa representação indica as formas isômeras dos tipos L e D que os aminoácidos podem apresentar. A Fig. 3 [12] mostra o eixo central, representado por um espelho (apenas ilustrativo), e na direita e esquerda as representações da quiralidade.

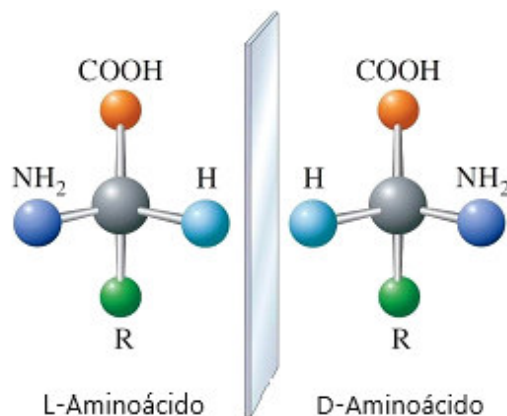


Figura 3 – Quiralidade de um aminoácido (Adaptado de ref. [12]).

A denominação dos tipos L e D se baseia no princípio da deflexão do plano da luz polarizada, este estudo constatou que os compostos orgânicos tinham a propriedade de desviar o plano da luz polarizada, gerando um movimento rotacional. Assim, a estrutura molecular de um determinado composto seria rearranjada por esse movimento [13]. Dessa forma, os aminoácidos na forma L (Levogiro - do latim *Laevus*, que significa “esquerdo”) giram o plano de polarização da luz à esquerda enquanto os da forma D (Dextrogiro - do latim *Dexter*, que significa “direito”) giram o mesmo plano à direita [14].

Ainda em relação à polaridade da cadeia lateral R, os aminoácidos podem ser caracterizados da seguinte forma:

1.1.0.1 Hidrofóbicos - insolúvel em água

- Não polar alifático: Nesse grupo se enquadra os aminoácidos glicina, alanina, valina, leucina, isoleucina, metionina, prolina e cisteína;
- Não polar aromáticos: Os aminoácidos fenilalanina, tirosina e triptofano constituem os aromáticos por causa dos anéis aromáticos em suas estruturas.

1.1.0.2 Hidrofílicos - solúvel em água

- Polar carregado: Faz parte desse grupo os aminoácidos arginina, lisina, histidina, ácido aspártico e ácido glutâmico. Sendo que arginina e lisina são protonados, ou seja, carregados positivamente com pH neutro. Já a histidina pode ser carregada ou não carregada, porém positivamente mantendo o pH neutro. E, por fim, o ácido aspártico e o ácido glutâmico são carregados negativamente com pH neutro;
- Polar não carregado: Constitui os aminoácidos asparagina, glutamina, serina e treonina.

Na forma cristalina ou dissolvido em solução neutra, o grupo carboxílico dos aminoácidos perde um átomo de hidrogênio (H^+) e o grupo amina tende a recebê-lo. Essa relação favorece uma formação de um composto bipolar ou formação zwitteriônica, mas a carga total do aminoácido se mantém neutra. A carga do aminoácido pode sofrer modificações de acordo com mudanças no pH. Por exemplo: se a solução tem um pH ácido, a forma zwitteriônica recebe um próton e se torna um cátion. E, se a solução tiver pH básico, o íon bipolar perde um próton tornando-se um ânion [9,10,15]. A Fig. 4 [16] apresenta a passagem de uma forma para outra.

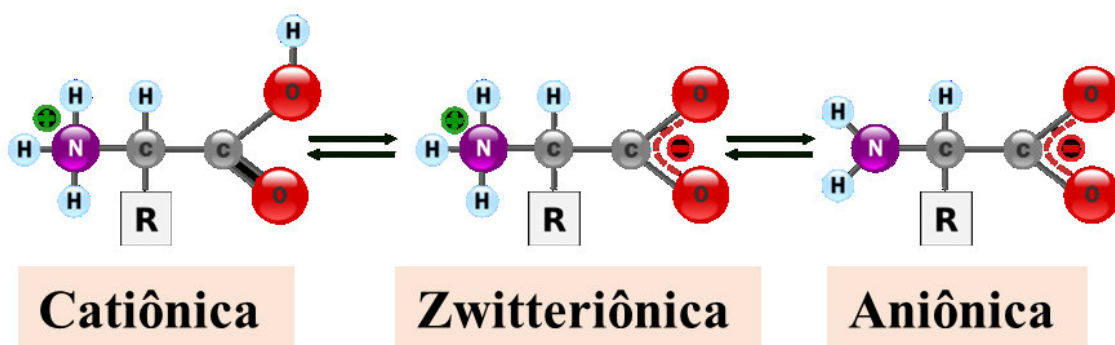


Figura 4 – Representação das formas catiônica, zwitteriônica e aniônica com o grupo funcional R neutro [16].

1.2 Treonina

Foi descoberta por S. B. Schryver e H. W. Buston em 1925, porém só teve a sua estrutura devidamente estabelecida em 1935 por William C. Rose, sendo que este aminoácido foi o último, dos 20 aminoácidos, a ser identificado [17,18]. A treonina pode ser encontrada em grande quantidade em proteínas humanas como hemoglobina, insulina e fibroína [19,20]. Além disso, ela está presente no funcionamento normal dos sistemas nervoso central, imunológico e cardiovascular, e tem propriedades fundamentais no organismo, tais como: efeito positivo no trato gastrointestinal, estimula a atividade cerebral, entre outros [21]. Em relação ao trato gastrointestinal, a treonina tem como principais funções a síntese da mucina² e manter a integridade da barreira intestinal, e, vale lembrar, que a deficiência ou até mesmo o excesso desse aminoácido em uma dieta pode reduzir a síntese de proteínas da mucosa intestinal [22]. A estrutura da molécula de treonina está expressa na Fig. 5 [23].

A molécula de L-treonina, quando em seu estado cristalino, é constituída por zwitterions (NH_3^+)- grupo amina e (COO^-)- grupo carboxílico, que ficam ionizados e formam grupos com cargas funcionais opostas. Uma questão importante é o fato de que a

² Principal glicoproteína do muco (líquido visco-elástico, que serve para proteger superfícies de um ser vivo)

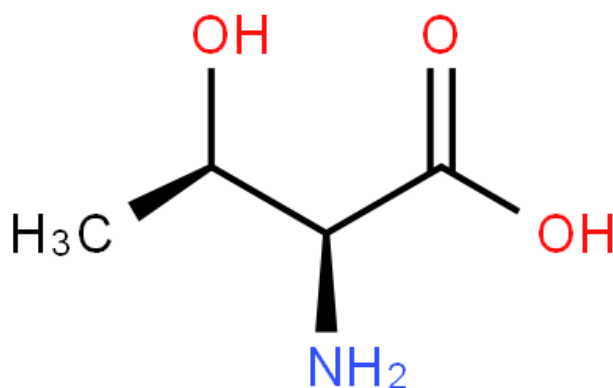


Figura 5 – Estrutura da L-treonina [23] .

carga total da L-treonina pode variar de acordo com o pH da solução. Se o pH estiver básico (próximo de 13), a treonina será carregada negativamente (perda de H^+ ou dissociação do hidrogênio no grupo funcional carboxila), com o pH 5.7 ela terá carga neutra e com o pH ácido (próximo de 1) será carregada positivamente (recepção de H^+ no grupo funcional amina) [24]. A Fig. 6 mostra a relação entre o pH e a carga da treonina.

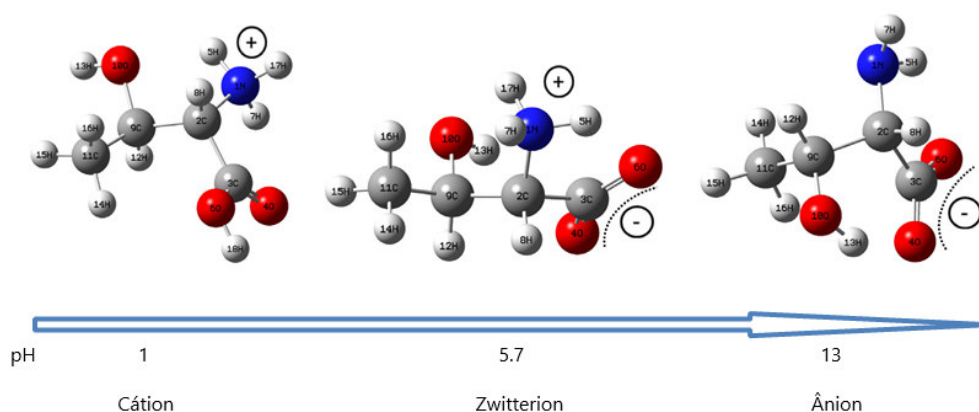


Figura 6 – Formas catiônica, zwitteriônica e aniônica da treonina (Adaptado de [24]).

A forma zwitteriônica fica estabilizada, quando em sólido cristalino, com interações eletrostáticas, polarizantes e com ligação de hidrogênio. As moléculas, nesse cristal, são dispostas de maneira que os grupos amina (carregados positivamente) estão próximos do grupo funcional carboxila (carregados negativamente) [25, 26]. A L-treonina é um material solúvel em água, sendo que esta constitui o melhor solvente no processo de cristalização, pois o material apresenta alta solubilidade.

A L-treonina, por ser um composto orgânico e não apresentar centrossimetria, tem uma vasta aplicação no campo da óptica não linear, onde está relacionada a materiais com propriedades ópticas e dielétricas, assim também como produtos químicos. Nessa classe de materiais, onde a L-treonina está inclusa, têm-se o desenvolvimento de dispositivos ópticos,

armazenamento de dados, comunicação a laser, sondagem, modulação de luz e geração de segundo harmônico (SHG). Assim, esses materiais, por constituírem uma base molecular não linear, são denominados de NLO (Nonlinear Optical - óptico não linear) [27–30]. Algumas propriedades ópticas do cristal de L-treonina, como absorção, índice de refração, coeficiente termo óptico, índice de refração não linear e eficiência SHG, já foram estudadas, onde observou-se que o cristal de L-treonina possui uma eficiência SHG comparável à do cristal de KDP [31].

O primeiro estudo por difração de Raios-X (DRX) foi realizado por Schoemaker et al [32], onde foi determinada a estrutura cristalina desse material. O cristal de L-treonina cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial $P2_12_12_1$ (D_2^4), 4 moléculas por célula unitária e parâmetros de rede $a=13,61(2)$ Å, $b=7,738(8)$ Å, $c=5,142(5)$ Å. Esse cristal também foi estudado por Difração de Nêutrons, onde foi constatado a mesma estrutura já determinada por DRX [33]. Estudos de DRX realizados em 12K confirmaram que este cristal permanece com a mesma estrutura nesta temperatura [34]. Estudos de espectroscopia vibracional também já foram realizados como Infravermelho e Espectroscopia Raman. O primeiro estudo de Infravermelho e Raman foi realizado em 1998, onde foi feita a identificação dos modos Raman [19]. Estudos de Espectroscopia Raman em altas pressões também foram realizados e mostraram evidências de transições de fase perto de 2 GPa, entre 8,2 e 9,2 GPa e entre 14 e 15,5 GPa [20, 35]. Estes estudos foram realizados na L-treonina pura. Contudo, estudos em complexos de aminoácidos com metais de transição também são objetos de trabalho de várias pesquisas.

1.3 Complexos entre Aminoácidos e Metais

A formação de um complexo pode ser entendida como uma reação ácido/base de Lewis, onde os ligantes são doadores de pares de elétrons e a parte central se comporta como receptora. Assim, os ligantes são base de Lewis e a parte central é um ácido de Lewis. Com isto, a união entre um íon metálico e um ligante torna-se um compartilhamento do par de elétron isolado do ligante. Assim que o complexo é formado, os ligantes ficam coordenados pelo metal [36]. A forma de ligação ou complexação entre metais e aminoácidos é um importante estudo da química de coordenação, pois envolve a interação de uma parte central com íons ou moléculas chamadas de ligantes. Em geral, a ligação se dá por meio dos grupos funcionais amina e carboxila. Nessa situação, o aminoácido atua diretamente com ligante bidentado. Se o aminoácido possuir mais grupos funcionais, além dos grupos amina e carboxila, este aminoácido poderá atuar como um ligante tridentado. Além disso, dependendo do número de oxidação do metal (+2 ou +3) e da proporção molar entre o aminoácido e o íon metálico, uma, duas ou três moléculas de aminoácido podem se ligar ao metal. Como exemplo de um complexo que possui razão molar 1:1, podemos citar o cristal $[\text{Cu}(\text{L-glicina})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$, que cristaliza no sistema monoclinico e grupo espacial

$P2_1/n$ [37]. Já o cristal de Poly[di- μ -glycinato-mcopper(II)] possui a proporção de dois mols de glicina para 1 mol de Cu(II). Este material também cristaliza no sistema monoclinico e grupo espacial $P2_1/n$ [38]. O cristal de Tris(Glicinato)Cromo(III) Monohidratado é um exemplo de complexo com proporção 3:1 e este material cristaliza no sistema monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$ [39].

Existem inúmeros complexos de aminoácidos com metais de transição e terras raras. Falaremos especificamente aqui sobre os complexos de L-treonina com metais de transição já existentes na literatura. Em 1975, V. Amirthalingam e K. V. Muralidharan publicaram a estrutura do complexo bis-(L-Treonina)Cu(II) monohidratada, que possui sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1$, duas moléculas por célula unitária ($Z = 2$) e parâmetros de rede $a = 11,02(2)$ Å, $b = 4,90(1)$ Å, $c = 11,16(2)$ Å e $\beta = 93,5(5)^\circ$ [40]. Em 1977, R. Hamalainen publicou a estrutura do complexo Diaqua-cis-bis(L-treoninato) Zn(II). Este cristal possui sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1$, duas moléculas por célula unitária ($Z = 2$) e parâmetros de rede $a = 5,875(1)$ Å, $b = 22,275(10)$ Å, $c = 5,807(1)$ Å e $\beta = 119,69(4)^\circ$ [41]. Em 2003, Rizzi et al publicou a estrutura do complexo Diaqua-bis(L-treonine)Co(II). Este cristal possui sistema ortorrômbico com grupo espacial $C222_1$, quatro moléculas por célula unitária ($Z = 4$) e parâmetros de rede $a = 5,843(5)$ Å, $b = 10,12(1)$ Å e $c = 22,36(3)$ Å [42]. Krylova et al, publicou em 2010 uma série de seis diferentes novas estruturas para o complexo de treonina com Pt [43], na proporção 2:1. Em 2011, o mesmo grupo publicou a estrutura cristalina do complexo de treonina com Pd [44], na proporção 2:1. Em 2012 os mesmos autores publicaram uma nova estrutura para o complexo de treonina com Pt e Cl, na proporção 2:1:2 [45]. Em 2018, J. Tian e J. Zhang publicaram as estruturas dos complexos tris(L-treoninato)Co(III) hidratado e tris(D-treoninato)Co(III) hidratado. Estes cristais possuem sistema tetragonal, grupos espaciais $P4_32_12$ e $P4_12_12$, respectivamente, oito moléculas por célula unitária ($Z = 8$) e seus parâmetros de rede são muito próximos [46]. O complexo de Diaqua-bis(L-treonine)Ni(II) foi estudado na dissertação do E. B. Melo, onde a estrutura desse complexo foi determinada pela primeira vez [47]. Este material possui a mesma estrutura do Diaqua-bis(L-treonine)Co(II), mas com os seguintes parâmetros de rede $a = 5,7645(1)$ Å, $b = 10,1483(2)$ Å e $c = 22,2144(5)$ Å. As propriedades estruturais e magnéticas desse material também foram estudadas na dissertação do A. R. S. Macedo, onde observou-se uma transição de fase seguida de amorfização em torno de 130°C . Observou-se também que, mesmo amorfizando, o material mantém uma certa ordem estrutural na direção eixo c [9].

1.4 Estudos com Raman em Complexos de Aminoácidos com Metais de Transição

Muitos estudos com Espectroscopia Raman e Infravermelho (IR) já foram realizados em cristais de aminoácidos. A L-treonina, por exemplo, já teve seus modos vibracionais estudados e classificados por Raman e IR [48]. Estudos com Raman em função da temperatura e pressão também no cristal de L-treonina [20, 49]. Contudo, ainda há poucos estudos de Raman e IR em complexos de aminoácidos com metais de transição. O complexo bis(L-histidinato)Ni(II) monohidratado é um dos cristais que já foram estudados por Raman e IR, onde seus modos vibracionais foram classificados [50]. Para o mesmo composto, estudos com Raman em função da pressão aplicada também foram realizados, onde foram identificadas duas transições de fases, a primeira entre 0,4 e 0,8 GPa e a segunda entre 2,6 e 3,2 GPa [51]. O comportamento térmico, estrutural e vibracional do complexo bis(L-glutaminato)Cu(II) foi estudado através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Raman e TGA/DSC. Neste estudo, não foram identificadas transições de fase entre 10 K até 573 K [52]. Um mesmo estudo, utilizando as técnicas mencionadas acima, foi realizado no [bis(L-alaninato) diaqua]Ni(II) dihidratado. Nesse trabalho, foram identificadas transições de fase, em alta temperatura, devido à perda das moléculas de água [53]. Apenas dois trabalhos apresentam medidas de Raman e IR em complexos de Treonina com Cu, Co e Zn, onde são feitas a identificação de apenas alguns modos vibracionais destes complexos [54, 55]. Neste trabalho, realizamos um estudo vibracional do cristal de Ni(II)(L-treonina)₂(H₂O)₂, usando a espectroscopia Raman e cálculos DFT para classificar os modos de vibração deste material. Além disso, medidas Raman em função da temperatura também foram realizadas para estudarmos o comportamento dos modos de vibração e da estrutura do cristal de Ni(II)(L-treonina)₂(H₂O)₂.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo apresentaremos uma abordagem dos conceitos fundamentais da Física do estado sólido, tais como: rede cristalina, redes de Bravais, célula unitária, etc. Abordaremos sobre estruturas ortorrômbicas e, por fim, vibrações em cristais e espectroscopia Raman.

2.1 Estruturas Cristalinas

Para estudar as propriedades de materiais cristalinos, é necessário compreender de que forma são organizadas as estruturas cristalinas. Há muito tempo, isto já era objeto de estudo da Física do Estado Sólido, que, em sua maior parte, se refere aos cristais e aos elétrons dispostos nos mesmos. Então, o termo “estrutura cristalina” está relacionado com a estrutura dos materiais sólidos, sendo formada por ligações químicas que distribuem os átomos, íons ou moléculas num determinado espaço. Com isto, se pode definir que um cristal ou estrutura cristalina é um agrupamento repetitivo de átomos em três dimensões. Porém existem sistemas cristalinos que não estão agrupados de forma periódica, possuindo apenas poucas ordenações em suas estruturas, a estes denominamos de amorfos (sem forma) ou não cristalino. Com o conceito de estrutura cristalina formado, podemos definir célula unitária. Num caso geral, célula unitária é a célula que ocupa o menor volume dentro de uma estrutura cristalina e consiste de pequenos grupos de átomos, ligados entre si, que possuem um arranjo periódico ao longo da rede cristalina. A maioria das estruturas cristalinas possuem células unitárias que são formadas por paralelepípedos ou prismas, onde possuem três conjuntos de faces paralelas. Vale ressaltar que a escolha da célula unitária é fundamental pois ela representa a simetria da estrutura cristalina. As células unitárias são diferenciadas pelos parâmetros de rede, que são os comprimentos dos eixos a , b e c interligados por ângulos internos, em relação aos vértices, α , β e γ . A Fig. 7 apresenta, à esquerda, uma rede ou estrutura cristalina e, à direita, a célula unitária.

Considerando o espaço tridimensional das redes cristalinas, elas podem ser divididas em 7 sistemas cristalinos, na qual são classificadas conforme a geometria da célula unitária [56]. A Tab. 3 apresenta as diferentes combinações dos parâmetros de rede, constituindo um sistema cristalino.

De posse dos parâmetros de rede, podemos localizar qualquer ponto da rede variando os coeficientes dos vetores desses parâmetros ($\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$), através da seguinte equação:

$$\vec{r} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (2.1)$$

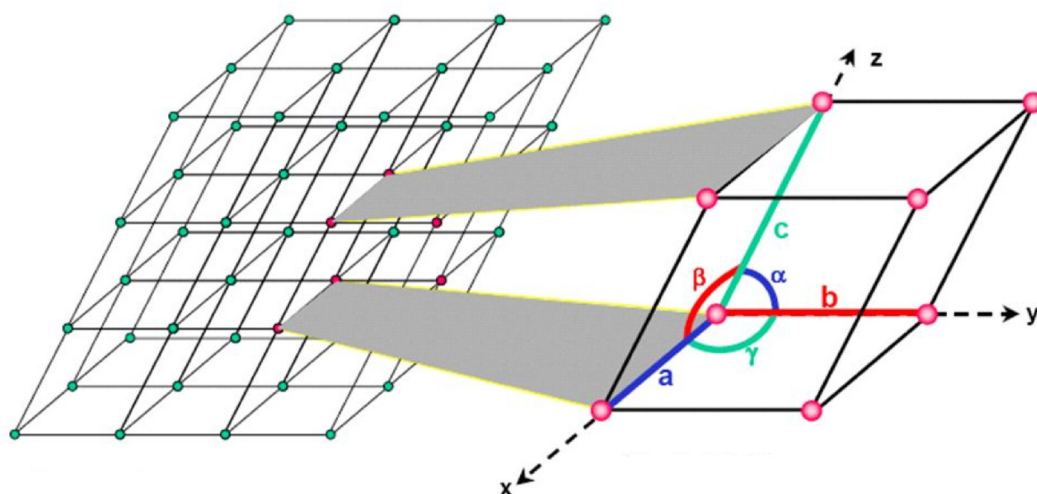


Figura 7 – Rede e célula unitária de uma estrutura cristalina [56].

Tabela 3 – Tipos de redes cristalinas .

Sistema	Parâmetros de rede	Ângulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta > 120^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

O Físico francês Auguste Bravais propôs um sistema de classificação das redes cristalinas, no qual estabelece possibilidades de arranjos sem que haja alteração no sistema cristalino. As redes descritas por este sistema podem ser primitivas, se tiverem apenas um átomo por célula unitária, caso contrário, isto é, se possuírem mais de um átomo por célula unitária será considerada não primitiva e isso irá resultar em 14 redes de Bravais. A Fig. 8 [57] mostra a relação das possibilidades que podem ser realizadas com os retículos cristalinos, constituindo as redes de Bravais.

De forma geral, podemos classificar os sete sistemas cristalinos da seguinte maneira:

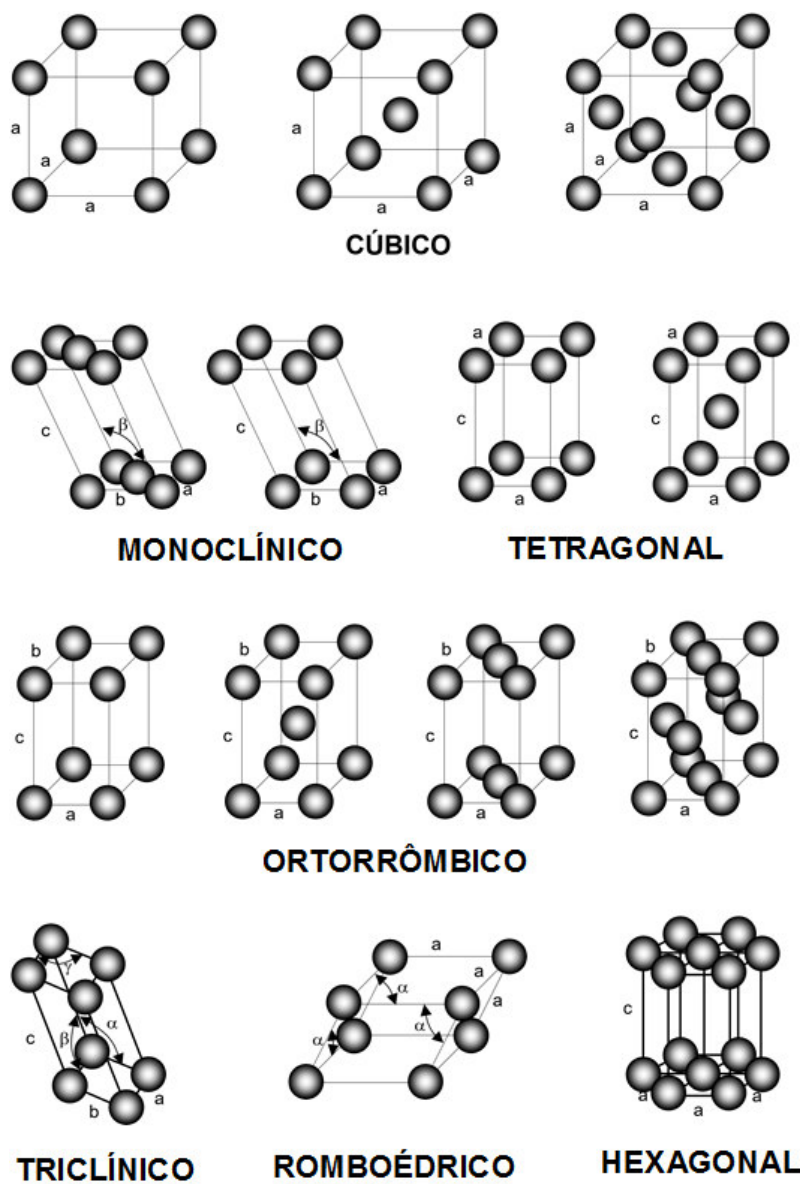


Figura 8 – Células unitárias dos retículos de Bravais [57].

- Cúbico: Dispõe de quatro eixos ternários de rotação, possuindo 36 grupos espaciais. Os cristais que possuem este tipo de estrutura têm eixos de comprimentos iguais;
- Tetragonal: Possui um eixo quaternário de rotação e um grande número de grupos espaciais, 68 (maior quantidade);
- Ortorrômbico: Três eixos binários de rotação ou um eixo de rotação binário e dois planos de imagem reflexa. Possui 59 grupos espaciais;
- Hexagonal: Permite um eixo de rotação de ordem seis (senário) tendo 27 grupos espaciais;
- Romboédrico ou trigonal: Permite um ternário de rotação, possuindo 25 grupos espaciais;

- Monoclínico: Dispõe de um eixo de rotação binário e um plano reflexo. Neste sistema são 13 grupos espaciais;
- Triclínico: Como a forma triclínica é a rede geral para um caso tridimensional, ela engloba todos os casos que não são agrupados nos outros sistemas. Teremos, neste sistema, apenas 2 grupos espaciais.

2.2 Simetria

O conceito de simetria é extensivo a muitas áreas como matemática, física, química e uma boa parte da biologia. A teoria de grupos, em aspectos da física, tem demonstrado ser uma ferramenta muito útil na descrição da simetria de sistemas microscópicos de moléculas e macroscópicos de cristais [58]. Nestes casos, ela é usada para estudar estados eletrônicos e definição da simetria local de um determinado cristal e podemos entendê-la como a forma inalterada das propriedades geométricas, de um determinado sistema, mediante um movimento relativo em relação à estrutura do cristal.

2.3 Elementos e Operações de Simetria

Vamos esclarecer, em poucas palavras, a diferença entre elementos de simetria e operações de simetria. Elementos de simetria são entidades geométricas que podem ser pontos, retas ou um plano em relação a qual se efetua uma ou mais operações de simetria [59–61]. Nos cristais, em relação aos átomos e moléculas dispostos nos mesmos, existem apenas 4 tipos de elementos de simetria:

2.3.0.1 Planos de simetria

Esses elementos separam uma estrutura em metades simétricas. Podem ser divididos em:

- Horizontal (σ_h): Plano de reflexão perpendicular ao eixo de simetria;
- Vertical (σ_v): Plano de reflexão paralelo ao eixo de simetria;
- Diedral (σ_d): Plano de reflexão paralelo ao eixo de simetria e é bissetor aos dois eixos binários perpendiculares ao eixo de simetria.

2.3.0.2 Centros de simetria

Esses elementos são centro de inversão na qual cada átomo da molécula tem um contraponto simétrico em relação a este centro.

2.3.0.3 Eixos próprios

Elementos que envolve uma ou mais rotações da ordem de $(2\pi/n)$ ao redor do eixo que leva a molécula a uma configuração geométrica semelhante à original. O número n representa o grau de simetria da molécula.

2.3.0.4 Eixos impróprios

São elementos que, quando é aplicado uma rotação própria e, em seguida, uma reflexão num plano perpendicular ao eixo de rotação, deixam a configuração geométrica inalterada.

Agora, uma operação de simetria se baseia em deslocar um corpo (cristais, sólidos, moléculas, etc.), de forma que seu arranjo final seja alterado em relação ao arranjo inicial. Podemos classificar as operações de simetria em 5 tipos:

2.3.0.5 Identidade (E)

Essas operações, quando aplicadas, não alteram as configurações do sistema.

2.3.0.6 Rotações (C_n)

Operações da ordem de $(2\pi/n)$ ao redor de um eixo fixo.

2.3.0.7 Reflexões (σ)

Essas operações transformam um ponto simétrico em relação a outro ponto.

2.3.0.8 Inversões (i)

Essas operações levam as coordenadas espaciais a uma transformação do tipo $(x,y,z) \rightarrow (-x,-y,-z)$.

2.3.0.9 Roto-reflexões (S_n)

Essas operações combinam uma rotação em torno de si própria com uma reflexão num plano perpendicular ao próprio eixo de rotação.

2.4 Grupos de Simetria Pontual

Estes grupos de simetria são formados por elementos de simetria que, por sua vez, satisfazem as operações de simetria de um determinado sistema cristalino. Foi observado na Fig. 8 que existem 32 combinações possíveis para os sete sistemas cristalinos, isto é, essas combinações são frutos de todas as possíveis simetrias que definem a classe de um

crystal. Assim, os grupos podem ser divididos em: alta simetria, baixa simetria e lineares e podem ser classificados da seguinte forma:

- C_n : São grupos de simetria que possuem um eixo de ordem n ($n = 1...6$);
- C_i : Esses grupos são integrados de uma inversão (i) e uma identidade (σ);
- C_{nv} : São compostos de um eixo C_n , onde ($n = 2...6$), integrado a planos de reflexão (σ);
- C_{nh} : Esses grupos possuem um plano de reflexão (σ_h) mais um eixo C_n , onde ($n = 1...6$);
- $C_{\infty v}$: Grupo pertencente a moléculas que não possuem centro de inversão;
- S_n : Grupo que possui uma rotação imprópria de ordem n ($n = 4, 6$);
- D_n : Grupo que possui n eixos duplos perpendiculares ao eixo principal C_n ;
- D_{nd} : Grupo que possui o elemento D_n seguido de uma reflexão (σ_d);
- D_{nh} : Grupo que possui o elemento D_n seguido de uma reflexão (σ_h);
- $D_{\infty h}$: Grupo de moléculas lineares que possuem centro de inversão;
- T_d : Grupo que possui simetria tetraedral, no qual dispõe de 24 elementos de simetria;
- T_h : Grupo constituído de uma simetria tetraedral seguido de uma reflexão (σ_h);
- O_h : Grupo que possui simetria octaedral e dispõe de 48 elementos de simetria;
- I_h : Grupo que possui simetria icosaedral;
- K_h : Grupo que possui simetria esférica.

2.5 Vibrações Moleculares

As moléculas possuem seus níveis de energia discretizados, onde esses níveis estão dispostos em estados eletrônicos e cada estado eletrônico possui níveis vibracionais. Quando há dinâmica dos átomos que constituem essas moléculas, ocorre movimento rotacional e vibrações moleculares. As vibrações para moléculas simples, geralmente, são classificadas da seguinte forma: Estiramentos simétrico ou assimétrico e flexão. Na vibração de estiramento, temos vibração de deformação axial. As deformações axiais acontecem quando ocorrem oscilações radiais entre os núcleos, se forem simétricas, ocorrerão deformações em sentidos opostos, e, se forem assimétricas, as deformações serão no mesmo sentido. O outro caso é a vibração de flexão, neste caso são vibrações de deformação angular, onde envolvem

mudanças dos ângulos entre as ligações ou modificações do ângulo entre o plano em que essas ligações fazem parte e um plano de referência. As Figs. 9 e 10 mostram essas vibrações entre os átomos de uma molécula.

2.5.0.1 Estiramentos simétrico e assimétrico

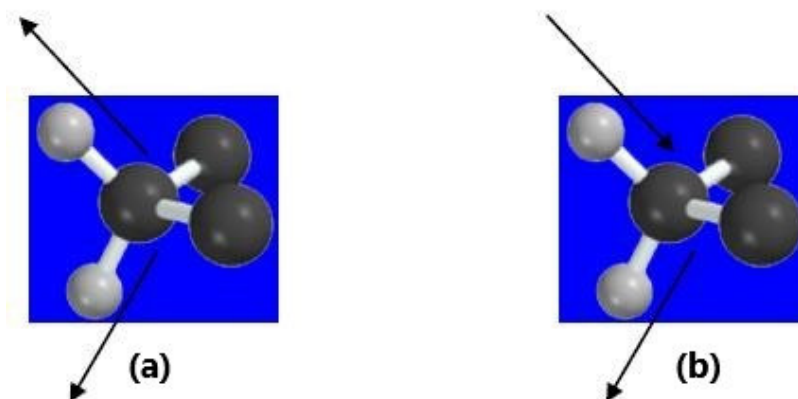


Figura 9 – Representação dos estiramentos (a) simétrico (ν_s) e (b) assimétrico (ν_{as}).

2.5.0.2 Flexão

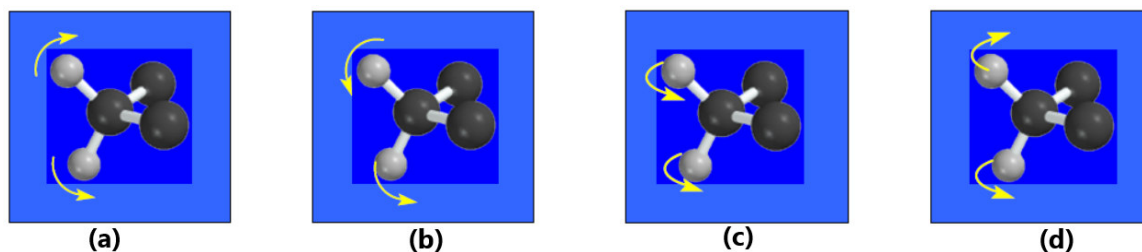


Figura 10 – Representação das flexões: (a) tesoura (η), (b) balanço (ρ), (c) oscilação (σ) e (d) torção (τ).

2.6 Espectroscopia Raman

O primeiro estudo sobre espectroscopia aconteceu em 1922, quando o físico francês Léon Nicolas Brillouin publicou um artigo apresentando uma previsão teórica do espalhamento inelástico da luz com a matéria [62], chamado de espalhamento Brillouin. Após um ano, 1923, O físico austríaco Adolf Gustav Stephan Smekal analisando a dispersão da luz em um sistema quântico de dois níveis de energia, observou que existia outras bandas no espectro da luz espalhada [63]. Enfim, este foi o marco da previsão teórica sobre o espalhamento Raman.

Com a previsão realizada em 1923, outros trabalhos foram publicados na intenção de encontrar respostas convictas sobre o determinado assunto. Até então, estudos voltados

para a dispersão da luz buscavam entender, por exemplo, como esse fenômeno ocorria em líquidos, principalmente na água. Os questionamentos iniciais vieram com as discussões sobre a luz monocromática verde, que tem sua representação muito evidente na natureza, com uma explicação marcante de que o fenômeno poderia ser visualizado por causa da dispersão atmosférica.

Mas apenas em 1928, o espalhamento da luz ficou conhecido como espalhamento Raman devido a uma publicação do físico indiano Chandrasekhar Venkata Raman e seu aluno K.S Krihnan [64]. As ideias começaram a fluir, quando eles observaram as variações da cor da luz espalhada por filtros, que ,depois dessas observações, C.V Raman conseguiu obter os espectros de líquidos, pela primeira vez. No começo, eles utilizaram apenas materiais transparentes, que eram analisados e montados de forma que a fonte de radiação de luz solar fosse filtrada e focalizada. A amostra possuía um grande volume de líquido puro, e, para ser realizada as observações, um telescópio foi utilizado como coletor e chapas fotográficas como detectores [65]. Com os resultados obtidos, Sir Raman e Krishnan ganharam o prêmio Nobel de Física em 1930. Depois dessa descoberta, a busca por espectros de sólidos (cristais) se intensificou. Vale destacar que os russos G. Landesberg e L. Mandelstam, no mesmo ano da descoberta de C.V Raman, publicaram um artigo mostrando a observação do mesmo efeito em cristais de quartzo [66, 67].

A técnica da espectroscopia Raman passou a ser de grande interesse pelos pesquisadores, a fim de utilizá-la na caracterização de materiais, com a descoberta do laser, na década de sessenta, como fonte de radiação na realização de experimentos. Essa descoberta foi feita pelo físico brasileiro Sérgio P.S Porto. Depois a técnica foi sendo aprimorada, com o aperfeiçoamento das fontes de luz, desenvolvimento de detectores e espectômetros. O efeito Raman tem muitas vantagens, duas delas são: o efeito é considerado não destrutivo e obtém resultados sem que haja uma preparação especial da amostra [68].

A interação de uma radiação eletromagnética incidente com a matéria permite que a luz seja transmitida ou refletida (espalhada). Isso acontece devido a interação do campo elétrico que induz os elétrons a oscilarem de forma periódica, produzindo momentos de dipolo elétricos oscilantes [69]. Dessa forma, de acordo com a luz refletida, existirão dois tipos de espalhamentos:

- Elástico: Acontece quando a frequência da luz incidente é a mesma da luz espalhada.
- Inelástico: Neste caso, a frequência pode ter duas atribuições. A frequência da luz incidente pode ser maior ou menor em relação à frequência da luz espalhada.

O espalhamento elástico é conhecido como espalhamento **Rayleigh**, enquanto o espalhamento inelástico é denominado de espalhamento **Raman**. Na verdade, quando a luz atinge a matéria, os fótons interagem com a molécula do material, sendo que eles

vão sofrer colisão. Se, na colisão, a molécula permanecer estática, isto é, ausência de movimentos internos ou mesma configuração vibracional, o fóton espalhado terá a sua energia total inicial conservada (efeito Rayleigh) (Fig. 11a). Se os fótons, ao atingirem a molécula, excitarem internamente os átomos desta, os modos normais internos vibracionais serão acionados, alterando a energia do fóton, ou seja, a energia espalhada será diferente da inicial (efeito Raman) (Fig. 11b) [70].

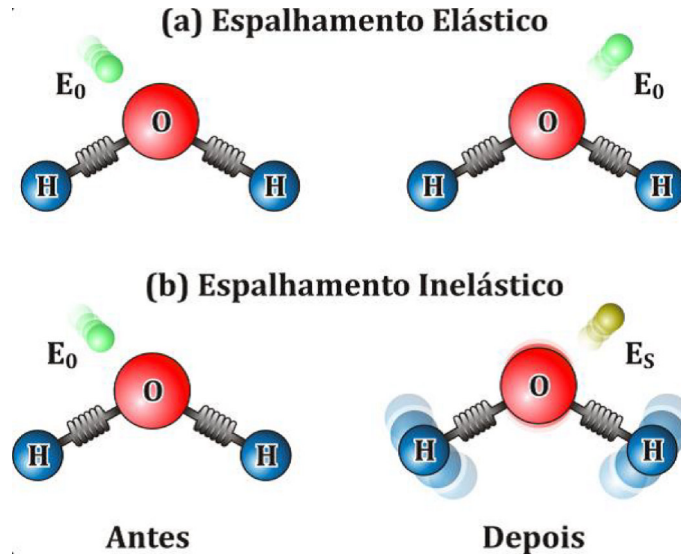


Figura 11 – Esquema de interação entre fóton e molécula [70].

Em relação aos modos normais internos vibracionais de uma molécula, a dinâmica dos átomos não interfere no deslocamento da molécula, isto é, vai existir movimento dos átomos de modo que o centro de massa da molécula permaneça fixo. Agora, se houver deslocamento do centro de massa, é gerado um movimento de translação. Quando a molécula gira em torno de algum eixo que passe pelo próprio centro de massa, de forma que as distâncias interatômicas permaneçam fixas, o movimento é considerado de rotação. O número de vibrações dos modos internos observados ou ativos será:

$$n = 3N - 6 \quad (2.2)$$

A figura 12 [71] mostra um exemplo de vibração numa molécula de CO_2 , onde se pode observar estiramentos simétrico e assimétrico e deformações angulares.

No processo de espalhamento Raman, é comum ter a representação esquemática dos níveis de energia dos estados vibracionais por um diagrama de níveis. Para isto, devemos considerar que cada modo vibracional irá possuir apenas dois estados possíveis (0 e 1) com seus respectivos níveis de energia (E_0 e E_1). O nível mais baixo de energia (E_0) é chamado de estado fundamental de vibração, enquanto (E_1) representa o estado excitado de vibração. Na prática ocorre o seguinte: Se, na interação do fóton com a molécula, a energia do fóton (E_e) for a mesma da energia do estado 0, o fóton pode ser emitido ou

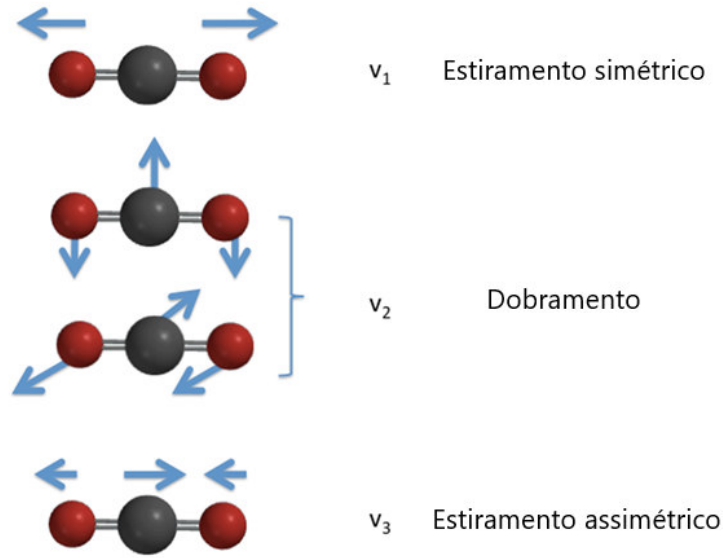


Figura 12 – Representação dos tipos de vibração numa molécula de CO_2 (Adaptado de [71]).

absorvido e isso fará com que a molécula seja excitada, ou seja, transite do estado 0 para o estado 1. A figura 13 [72] mostra este processo de absorção do fóton ao colidir com a molécula, bem como os espalhamentos envolvidos. Ao colidir com a molécula, o fóton pode fazê-la transitar para um estado chamado virtual com energia (E_v), porém os estados excitados têm uma instabilidade muito alta e isso faz com que a molécula decaia para o estado de menor energia. Agora uma observação deve ser feita, se a molécula transitar para o estado mínimo de energia, um fóton de mesma energia do fóton incidente é liberado, o que vai caracterizar um espalhamento Rayleigh. Por outro lado, se a molécula decair para o estado E_1 , por conservação de energia, teremos que a energia do fóton reemitido será $E_e - E_1$, caracterizando um espalhamento Raman.

Podemos observar que existe outra possibilidade na interação. Supondo que a molécula esteja no estado fundamental, ela pode ser encontrada vibrando no estado de energia E_1 . Quando, neste estado, ocorre a interação com o fóton de energia E_e , a molécula sofre transição para um estado de energia maior do que o estado virtual. Então, novamente, por conservação de energia, teremos que a energia do fóton emitido será $E_e + E_1$. De forma geral, temos a seguinte relação, no que diz respeito ao espalhamento do fóton:

$$E_f = E_e \pm E_{vib} \quad (2.3)$$

onde:

- $E_f = h\nu_f \rightarrow$ Energia do fóton espalhado;
- $E_e = h\nu_e \rightarrow$ Energia do fóton incidente;

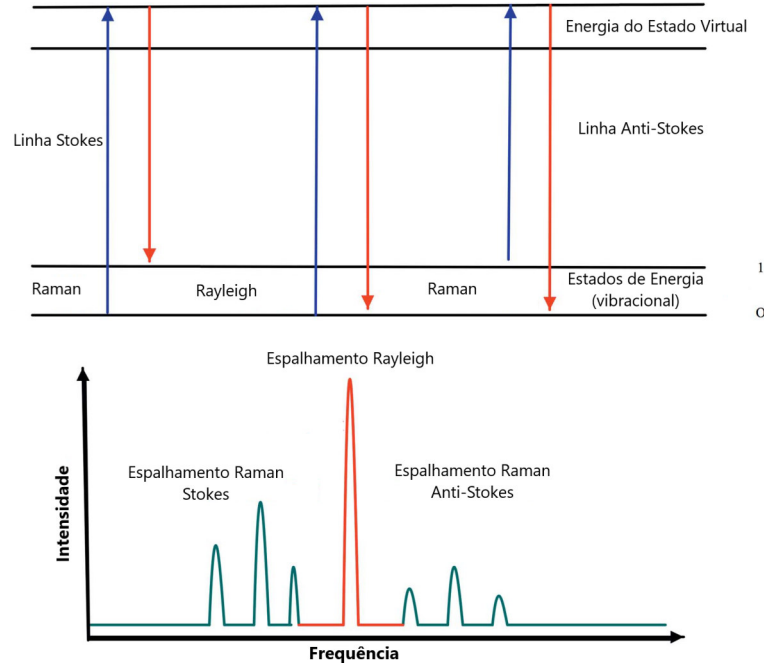


Figura 13 – Diagrama de energia para os espalhamentos Rayleigh e Raman (Adaptado de [72]).

- $E_{vib} = h\nu_{vib} \rightarrow$ Energia do fóton ótico.

Pela teoria clássica, ao observar a Fig. 13 seríamos levados a uma conclusão de que as duas bandas teriam a mesma intensidade, o que, de fato, não ocorre. Pois os modos que correspondem ao lado Stokes são bem mais intensos do que os anti-Stokes. Logo, podemos concluir que o resultado da interação do fóton com os níveis vibracionais (E_{vib}) pode gerar um espalhamento de menor energia (Stokes) ou um espalhamento de maior energia (anti-Stokes). Pode-se também obter uma relação entre as intensidades das duas linhas (Stokes e anti-Stokes) em função da temperatura através da seguinte expressão:

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_{vib}}{\nu_0 - \nu_{vib}} \right)^4 e^{\left(-\frac{h\nu_0}{k_B T} \right)} \quad (2.4)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Classicamente, podemos escrever o vetor do momento de dipolo induzido como:

$$\vec{p} = \alpha_i \vec{E} \quad (2.5)$$

onde α_i é a polarizabilidade da molécula e $\vec{E}$ o vetor do campo elétrico da radiação incidente. Então, para cada modo interno normal da molécula, a variação de α_i torna-se evidente em relação às coordenadas normais da própria molécula. Adotando q uma coordenada normal de um sistema que venha sofrer alguma deformação e considerando pequenas amplitudes de vibração, a constante de polarizabilidade pode ser escrita como uma expansão em série

de Taylor dada por:

$$\alpha_i = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial q} \right)_0 q_0 + \dots \quad (2.6)$$

onde α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e $\left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial q} \right)_0$ é a taxa de variação de α_i em relação a amplitude em torno do ponto de equilíbrio.

Supondo que a coordenada normal (q) e o campo elétrico ($\vec{E}$) oscilem em função do tempo da seguinte forma:

$$E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.7)$$

$$q(t) = q_0 \cos(2\pi\nu_{vib} t) \quad (2.8)$$

onde ν_{vib} é a frequência vibracional e ν_0 é a frequência da radiação incidente.

Substituindo (2.7), (2.8) e (2.6) em (2.5), obtemos:

$$\vec{p} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_{vib} t) \quad (2.9)$$

Se estamos adotando uma pequena variação, então os termos de mais alta ordem são desprezados. Assim, utilizando a relação trigonométrica:

$$\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)] \quad (2.10)$$

substituindo (2.10) em (2.9), obtemos a expressão geral para o momento de dipolo induzido:

$$\vec{p} = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t] \} \quad (2.11)$$

Analisando os termos da expressão (2.11), temos que o primeiro termo do lado direito possui apenas a frequência e corresponde ao espalhamento Rayleigh. No segundo termo aparecem as radiações espalhadas com frequência $\nu_0 + \nu_{vib}$ (espalhamento anti-Stokes) e $\nu_0 - \nu_{vib}$ (espalhamento Stokes). Para que os últimos termos tenham, de fato, contribuição tem que haver variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada normal q , isto é, $\left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial q} \right)_0$ não deve ser nulo. Conforme esperado pela distribuição das energias, o espalhamento anti-Stokes apresenta frequências maiores e no espalhamento Stokes, frequências menores.

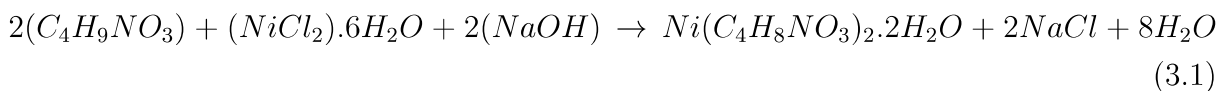
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresentaremos os materiais e a metodologia utilizados neste trabalho. São descritos aqui os procedimentos de síntese da amostra, a técnica utilizada para caracterização vibracional da mesma e os cálculos computacionais via DFT com o intuito de identificar os modos vibracionais do material estudado neste trabalho.

3.1 Síntese dos cristais de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

O procedimento de síntese dos cristais de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ foi realizado no Laboratório de Crescimento de Cristais do Departamento de Física da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), utilizando o método de crescimento por evaporação lenta. O método consiste no preparo de uma solução e em deixá-la em repouso a fim de promover a evaporação do solvente, mantendo a temperatura controlada. Assim, a solução ficará em um nível de concentração alta e isto irá favorecer o surgimento dos cristais.

Primeiramente, calculamos as quantidades estequiométricas de L-treonina ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$) com base em sua solubilidade que é de aproximadamente 97 g/L (à 25 °C). De posse da quantidade de massa da treonina a ser utilizada na solução, calculamos também a quantidade de massa do cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), com o objetivo de ocorrer a formação de um complexo na proporção molar 2:1, isto é, dois mols de L-treonina para um mol de cloreto de níquel. Logo após, dissolvemos a quantidade de massa de L-treonina em 20 mL (este valor foi alterado depois, em busca de concentrações melhores) de água destilada a uma temperatura de 30 °C. Esperamos a dissolução completa, depois colocamos a quantidade de massa do cloreto de níquel na solução (L-treonina + água destilada). Para realizar a dissociação dos reagentes, utilizamos o agitador magnético. Após ter dissolvido a (L-treonina + cloreto de níquel hexahidratado) em água destilada, esperamos a solução ficar completamente homogênea. Depois adicionamos hidróxido de sódio (NaOH) a fim de elevar o pH da solução. Os cálculos estequiométricos foram realizados obedecendo a seguinte equação:



A Fig.14(a) mostra a solução somente com ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e a Fig.14(b) mostra a solução depois da adição de (NaOH). Com a solução total pronta, colocamos em uma estufa mantida a uma temperatura de 30 °C e esperamos o aparecimento dos primeiros cristais. O surgimento dos primeiros cristais aconteceu de forma variada: para soluções

com pH maiores, os cristais apareceram em três semanas e para soluções com pH menores, os monocristais apareceram em um mês.

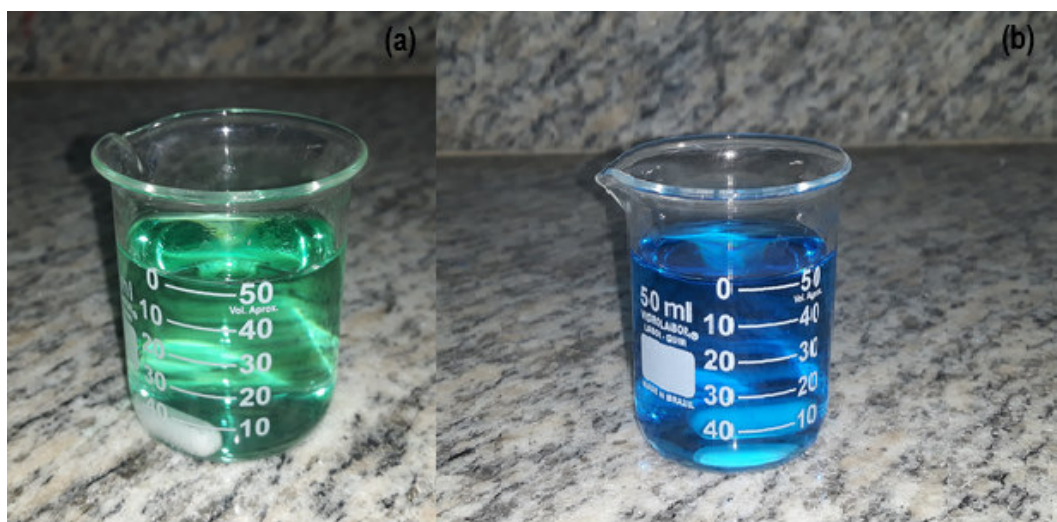


Figura 14 – Em (a), solução com (L-treonina + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e, em (b), solução com (L-treonina + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + NaOH).

3.2 Difração de Raios-X

A técnica de difração de Raios-X é muito utilizada na caracterização estrutural de cristais, onde os átomos, que constituem a estrutura do cristal, são responsáveis por difratar um feixe de Raios-X incidente em várias direções sob a condição que atenda ao padrão de difração. Neste trabalho, a análise da difração de Raios-X foi realizada com a amostra em pó, com o difratrômetro D8 Advanced - Bruker, utilizando uma radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com operação de 40 kV (tensão) e 40 mA (corrente) e um detector linear LynxEye. Vale ressaltar que foram feitas apenas medidas à temperatura ambiente.

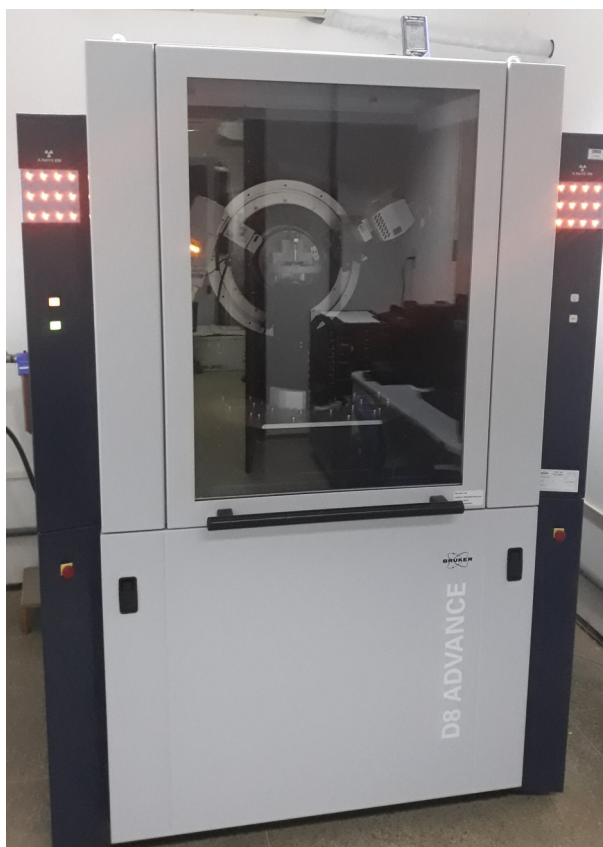


Figura 15 – Difratrômetro de Raios X (Bruker D8 Advance).

3.3 Espectroscopia Raman

Como já visto anteriormente, a espectroscopia Raman é uma técnica que se baseia no princípio de espalhamento inelástico da luz. Essa técnica tem sido bastante utilizada atualmente, pois através dela se pode analisar e identificar a estrutura molecular de um determinado material, determinando até os níveis de energia de átomos e moléculas nas interações intra e intermoleculares [73], análise bem diferente do DRX que tem uma investigação de longo alcance, já a espectroscopia Raman tem uma contribuição de curto alcance, o que permite uma análise minuciosa, por exemplo, de transições de fases estruturais. A contribuição se torna ainda mais interessante, quando as transições têm uma apresentação de segunda ordem, pois acontecem de forma sutil, ou apresentam efeitos de ordem e desordem devido a presença de átomos estranhos na rede ou até mesmo distorções [74].

Neste trabalho, o processo de medida do espalhamento Raman foi realizado no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI), na UFMA, com o espectrômetro da marca Horiba Jobin-Yvon, modelo T64000 (Fig. 16), composto por um monocromador com grades de difração de 1800 linhas/mm, suficiente para trabalhar com comprimentos de onda na faixa de 400 a 950 nm, um sistema CCD (*Charge-Coupled Device*) resfriado a N₂ (nitrogênio líquido) que é utilizado como detector, tudo isso acoplado

a um computador onde são coletados e armazenados os dados.



Figura 16 – Espectrômetro Raman, modelo T64000.

No processo de medida da amostra de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ foi utilizado o laser de DPSS ($\lambda = 532\text{nm}$). Para medidas (polarizada e não polarizada) à temperatura ambiente (300 K), a potência do laser foi mantida em 100 mW, pois não ocorria o risco de queimar a amostra, já que a potência sobre a amostra era de 14 mW. Todas essas medidas foram realizadas no último estágio do espectrômetro (modo *single*). Na medida polarizada à temperatura ambiente, realizamos as possíveis combinações: X(YY)X, X(YZ)X, Y(XX)Y, Y(XZ)Y, Y(ZZ)Y, Z(XX)Z, Z(XY)Z e Z(YY)Z, além de uma medida não polarizada.

3.4 Modelagem computacional via DFT

Para a realização dos cálculos via Teoria do Funcional da Densidade (DFT), foi utilizado um software de química computacional ORCA [75–77]. A estrutura inicial do Ni(II)(L-treonina)₂(H₂O)₂ foi modelada a partir de dados de difração de raios-X [47]. Toda estrutura foi completamente otimizada utilizando o método irrestrito da DFT [78], considerando o funcional de troca e correlação híbrido B3LYP (troca de Becke com correlação de Lee, Yang e Parr) [79,80], incluindo a versão D3 da correção de dispersão de Grimme [75]. Os grandes conjuntos de bases triplas com funções de polarização def2-TZVP foram usados em todos os átomos [81]. O modelo de polarização contínua do tipo condutor (C-PCM) foi incluído para contabilizar o efeito da solvatação da água ($\varepsilon = 78,39$) [82]. Após a otimização da estrutura, as frequências vibracionais foram computadas utilizando o mesmo nível de teoria e depois escaladas por um fator de 0,960 [83]. As atividades Raman (S_i) obtidas pelo programa ORCA foram convertidas em intensidades relativas Raman (I_i^R) usando a seguinte equação [84]:

$$I_i^R = \frac{f(v_0 - v_i)^4 \cdot S_i}{v_i [1 - \exp(-hcv_i/kT)]}, \quad (3.2)$$

onde v_0 é o número de onda do laser em cm^{-1} , v_i é o número de onda vibracional do modo normal e S_i é a atividade Raman do modo normal v_i , f é o fator de normalização adequado para todas as intensidades Raman (10^{-13}). h , k , c e T são as constantes de Planck, Boltzmann, velocidade da luz e temperatura em Kelvin, respectivamente. Os espectros simulados foram plotados usando uma função Lorentziana com largura a meia altura máxima de 10 cm^{-1} . Além disso, os espectros vibracionais teóricos foram interpretados por meio da distribuição de energia potencial (PED) usando o programa VEDA [85].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

No capítulo anterior mostramos o método utilizado para o crescimento dos cristais de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Para isto, precisamos dissolver (L-treonina + cloreto de níquel) em água destilada, obedecendo a proporção 2:1. Preparamos a primeira solução, dissolvendo L-treonina em água destilada de acordo com a curva de solubilidade da L-treonina e, com base nesta quantidade, calculamos a quantidade de cloreto de níquel. À medida que as quantidades de cada soluto eram dissolvidas, realizamos medidas do pH da solução. A solução somente com (L-treonina + água) ficou com $\text{pH} = 6$ (básico), mantendo a coloração da água. Quando adicionamos o cloreto de níquel hexahidratado, a coloração sofreu alteração para o verde (mesma cor do cloreto de níquel) (Fig. 14(a)) com $\text{pH} = 3,5$ (ácido). Neste instante, de acordo com a distribuição de carga da L-treonina, sua estrutura molecular se encontra na forma catiônica. Porém a ideia é fazer com que a solução contendo L-treonina fique na forma aniônica, isto é, favoreça sua ligação com o íon Ni^{2+} . Com isto, adicionamos hidróxido de sódio na solução a fim de tornar o pH básico, sendo que sua coloração fica azul (Fig. 14(b)). Nessa primeira solução, conseguimos obter um valor de pH igual 7, pois a solução precipitou. Depois preparamos mais soluções com o objetivo de que a solução não precipitasse, mantendo a proporção 2:1 com a quantidade de L-treonina reduzida e, com base nessa quantidade, calculamos as quantidades dos solutos cloreto de níquel e hidróxido de sódio. Depois de várias tentativas, conseguimos obter soluções que não precipitaram, com $\text{pH} = 8$. Mas percebemos que a maioria dos cristais estavam aglomerados, como mostra a Fig. 17(a). Este resultado não era satisfatório, pois a intenção é obter monocristais, ou seja, fragmentos isolados com orientações únicas e bem definidas. Continuamos preparando mais soluções e os resultados foram satisfatórios: as soluções obtidas ficaram com pH igual a 8,5 (não precipitadas) e conseguimos obter uma quantidade razoável de monocristais. A figura 17(b) mostra um monocristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Depois de todo este processo, preparamos mais soluções a fim de obter maiores quantidades de monocristais, já que havíamos encontrado a forma conveniente para o crescimento deles. Colocamos soluções dentro e fora da estufa, mantidas à temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$ e percebemos que os primeiros cristais, gerados fora da estufa, foram gerados em menos tempo comparados aos obtidos dentro da estufa. A explicação para isso é que o crescimento dos cristais está relacionado com a saturação da solução, isto é, o nível máximo de soluto dissolvido no solvente (água), então os cristais obtidos fora da estufa reagiram melhor à saturação da solução. Comparamos todos os cristais, desde a primeira solução,

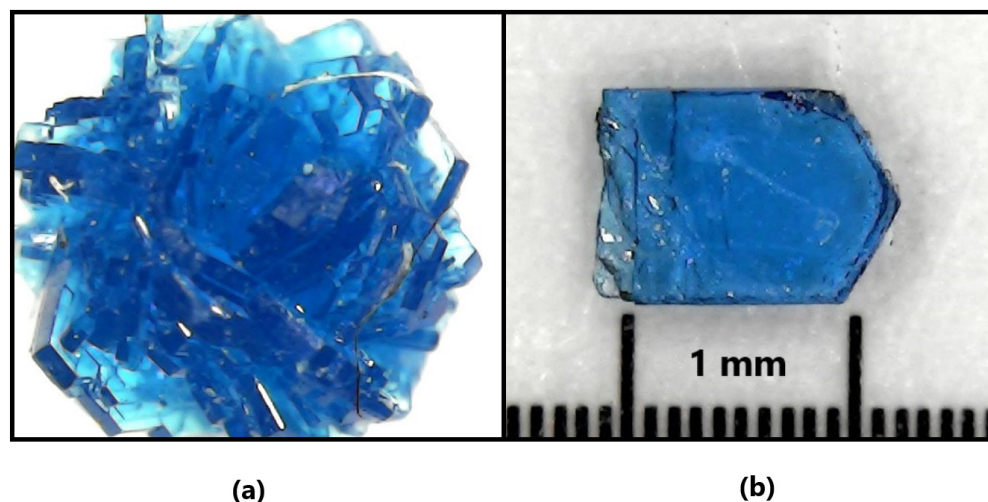


Figura 17 – Amostra de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$: (a) cristais aglomerados, (b) monocristal isolado.

e percebemos, como dito na seção anterior, que o crescimento deles está associado ao pH da solução: quanto maior o pH, menor será o tempo para o aparecimento dos primeiros cristais. Logo após isso tudo, selecionamos alguns cristais e maceramos até obtermos o pó, com o intuito de realizarmos medidas de DRX na amostra.

A Fig. 18 apresenta o difratograma do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ juntamente com o refinamento Rietveld, onde foram utilizados os dados cristalográficos existentes na dissertação de E. B. Melo [47]. Com o refinamento Rietveld, determinamos os parâmetros de rede da amostra e confirmamos que o material cristaliza no sistema ortorrômbico pertencente ao grupo espacial $(C222_1)$, com parâmetros de rede $a = 5,7645(1)$ Å, $b = 10,1483(2)$ Å, $c = 22,2144(5)$ Å, com volume $V = 1299,54(4)$ Å³ e $Z = 8$. Investigando na literatura, encontramos um composto que é isoestrutural com o cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, o complexo de $\text{Co(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [42]. Encontramos outros dois trabalhos publicados com complexos diferentes: $\text{Zn(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [41] e $\text{Cu(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [86], mas as estruturas são monoclinicas.

A Tab. 4 mostra as posições atômicas e os sítios para a estrutura ortorrômbica do complexo $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Os sítios são denominados por posições de Wyckoff, onde são representadas por um número e uma letra, por exemplo, $(4b)$. O número é chamado de **multiplicidade** e representa quantos átomos podem ser gerados por simetria, colocando apenas um átomo numa posição específica. A letra serve apenas para organizar, questão de nomenclatura, não apresenta nenhum significado físico. Sendo assim, quando uma estrutura apresenta uma posição de Wyckoff alta (maior multiplicidade), significa dizer que o átomo correspondente a essa posição não ocupa nenhum elemento de simetria,

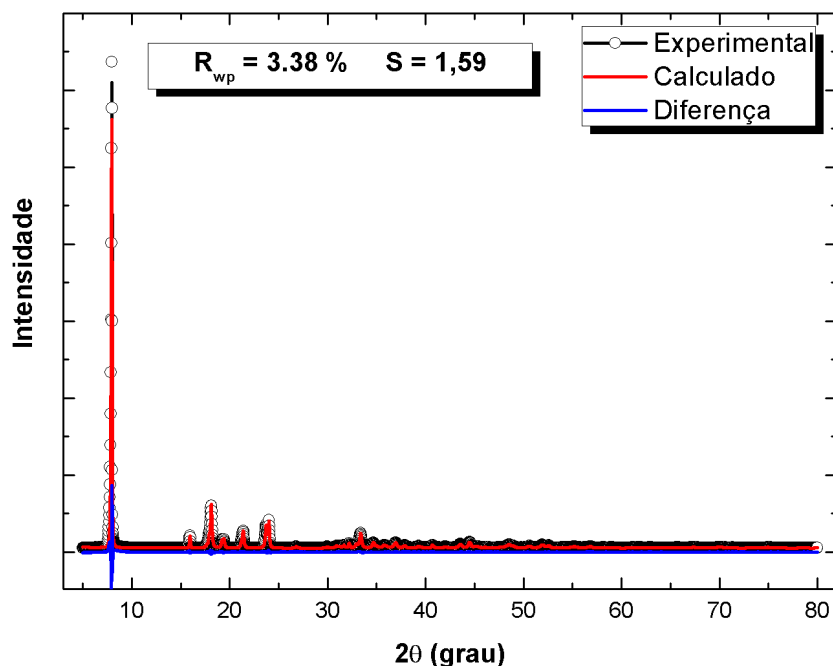


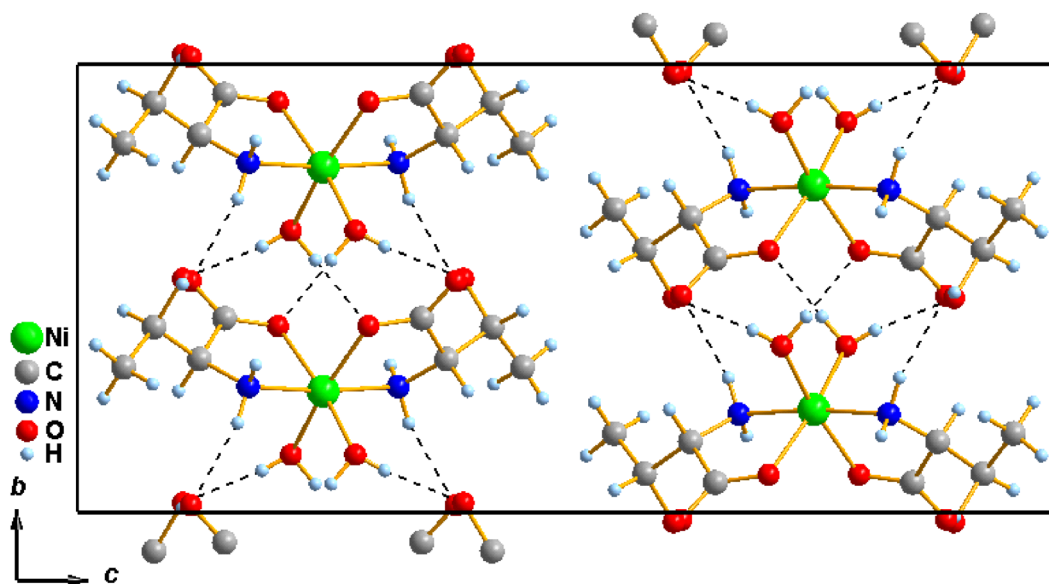
Figura 18 – Difratograma à temperatura ambiente refinado através do método Rietveld .

por isso podemos chamar essa posição de posição geral. Agora, se a posição de Wyckoff for baixa (menor multiplicidade), o átomo ocupará um dos vários elementos de simetria que constituem essa estrutura, por isso ela é chamada de posição especial.

Analisando as posições de Wyckoff para a célula unitária do composto $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, o níquel tem a menor posição de Wyckoff, ou seja, este átomo ocupa um elemento de simetria da célula unitária. Todos os outros átomos têm posições de Wyckoff alta, isto quer dizer que esses átomos ocupam uma posição geral da célula unitária e não estão localizados em nenhum elemento de simetria. A Fig. 19 apresenta a célula unitária do complexo $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ observada na direção a . Como a multiplicidade do níquel é quatro, serão quatro moléculas de níquel e, para os demais átomos com multiplicidade oito, oito moléculas de L-treonina levando a quatro moléculas de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ por célula unitária.

Tabela 4 – Posições atômicas para o cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Átomos	Sítio	x	y	z
Ni	4b	1	0.77039(2)	0.25
C1	8c	1.11575(18)	0.93322(10)	0.14947(5)
C2	8c	0.92702(19)	0.84203(10)	0.12406(4)
C3	8c	0.7762(2)	0.91364(11)	0.07776(4)
C4	8c	0.6039(3)	0.82372(14)	0.04675(5)
N	8c	0.79459(17)	0.78087(9)	0.17359(4)
O1	8c	1.17686(17)	0.91586(9)	0.20387(4)
O2	8c	1.20343(17)	1.01607(9)	0.11504(5)
O3	8c	0.66321(16)	1.02137(8)	0.10712(4)
Ow	8c	1.2283(2)	0.62865(10)	0.21716(5)
HwA	8c	1.216(3)	0.5935(18)	0.1876(8)
HwB	8c	1.253(4)	0.5632(19)	0.2419(12)
H1	8c	0.52250	1.00950	0.10670
H1A	8c	0.66700	0.82900	0.18140
H1B	8c	0.74920	0.69940	0.16280
H2	8c	1.00660	0.77060	0.10270
H3	8c	0.87920	0.95010	0.04690
H4A	8c	0.51540	0.87350	0.01810
H4B	8c	0.50130	0.78620	0.07620
H4C	8c	0.68570	0.75450	0.02640

Figura 19 – Representação da célula unitária do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

4.2 Espectroscopia Raman

Nesta seção, abordaremos a descrição e análise dos resultados relacionados à espectroscopia Raman, à temperatura ambiente e variando a temperatura. Para isso,

precisamos avaliar a quantidade de vibrações, isto é, de fônons ativos por espectroscopia Raman. A teoria de grupos é uma ferramenta fundamental para prever se um modo é ativo no Raman ou no infravermelho. Por isso, em primeira instância, iremos utilizar a teoria de grupos para analisar os espectros, de modo geral, da amostra de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

4.2.1 Teoria de Grupos

Já foi demonstrado que, para um modo ser ativo no espalhamento Raman, é necessário existir uma variação do tensor de polarizabilidade (α_i), com relação a uma determinada coordenada normal de vibração. Considerando as coordenadas cartesianas (x,y,z), o tensor de polarizabilidade terá seis componentes com as seguintes combinações: α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , α_{xy} , α_{xz} e α_{yz} . Sendo que, no efeito Raman normal, um tensor de polarizabilidade simétrica é formado pelas componentes do parâmetro α_i , que relacionam as respectivas direções dos vetores de polarização ($\vec{p}$), ou seja: $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ e $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$. Dessa forma, para que haja fônons ativos no Raman, uma dessas seis componentes, no mínimo, deve ser diferente de zero.

A teoria de grupos se baseia em obter, por meio do cálculo de átomos presentes em uma molécula ou por tabela de correlação, o número dos modos vibracionais, considerando a primeira zona de Brillouin. Neste trabalho, utilizaremos a formulação através do cálculo do número de átomos. Para isto, precisamos saber o tipo de estrutura cristalina envolvida e o número de configurações por célula primitiva (Z_B). Com a estrutura cristalina definida, podemos obter as posições atômicas locais, que são denominadas de sítios de simetria, através da análise de DRX. Assim, obteremos o grupo espacial da estrutura e, através de uma análise por meio do grupo fator, proposta por Rousseau, Bauman e Porto [87], calcularemos o número de modos vibracionais em termos das representações irredutíveis de seus grupos pontuais.

Com a análise do DRX, verificamos que os cristais de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ cristalizam-se na fase ortorrômbica, com grupo espacial D_2^5 (representação de Schoenflies [88]), com $Z = 8$, sendo que os átomos de Ni e $(\text{L-treonina})_2$ ocupam os sítios de simetria C_2^y e C_1 , respectivamente. Conforme a Tab. 6A da Ref. [87], a disposição dos possíveis sítios de simetria ocupados no grupo espacial D_2^5 pode ser escrita como:

$$D_2^5 = \infty[cC_1(8)] + \infty[bC_2^y(4)] + \infty[aC_2^x(4)] \quad (4.1)$$

Comparando a Eq. 4.1 e a Tab. 4, observamos que as distribuições atômicas estão de acordo com as suas multiplicidades. Agora devemos analisar qual, de fato, será o número de moléculas de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ considerado pela teoria de grupos. Todo cuidado deve ser tomado nessa análise, pois toda estrutura que tiver uma representação das letras diferente de P , a célula unitária do cristal será diferente da célula primitiva. Em outras

palavras, estamos querendo dizer que o número de moléculas por célula unitária será diferente da célula primitiva. O problema disso está no número total de simetrias que a célula primitiva não possui em relação à célula unitária, então serão necessárias mais de uma célula primitiva para suprir essa deficiência e isto pode exceder o número de vibrações necessárias para representar as vibrações da rede cristalina. Dessa forma, para corrigir este problema, utilizaremos o método aplicado na Ref. [89]. Sejam N_P o número de pontos da rede e Z o número de moléculas por célula unitária, então o número de moléculas por célula primitiva será:

$$Z_B = \frac{Z}{N_P} \quad (4.2)$$

para o complexo deste trabalho, $N_P = 2$ resultando em um número de moléculas por célula primitiva $Z_B = 4$. Com isto, a expressão 4.1 se tornará:

$$D_2^5 = \infty[cC_1(4)] + \infty[bC_2^y(2)] + \infty[aC_2^x(2)] \quad (4.3)$$

O próximo procedimento é conhecer as representações irredutíveis do grupo fator D_2^5 , que contribuem para cada sítio de simetria desse grupo, ou seja, evidenciar a distribuição dos modos interno e externo. Utilizando a Tab. 6B da Ref. [87], temos:

Tabela 5 – Tabela de representação irredutível do grupo D_2 .

Sítio	Representações
C_1	$3A + 3B_1 + 3B_2 + 3B_3$
$C_2^z(C_2^z)$	$A + B_1 + 2B_2 + 2B_3$
$C_2^y(C_2^y)$	$A + 2B_1 + B_2 + 2B_3$
$C_2^x(C_2^x)$	$A + 2B_1 + 2B_2 + B_3$
D_2	$B_1 + B_2 + B_3$

As letras são denominadas de representações irredutíveis, ou seja, elas estão associadas ao tipo de modo de vibração em questão. De acordo com a Tab. 5 e a Eq. 4.3, podemos usar, para o cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, as seguintes representações irredutíveis:

$$\begin{aligned} C_1 &= 3A + 3B_1 + 3B_2 + 3B_3 \\ C_2^y &= A + 2B_1 + B_2 + 2B_3 \\ C_2^x &= A + 2B_1 + 2B_2 + B_3 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Comparando os dados cristalográficos da Tab. 4 e as expressões da Eq. 4.4, temos:

- $\text{Ni} \rightarrow C_2^y$;
- $\text{C} \rightarrow C_1$;
- $\text{H} \rightarrow C_1$;
- $\text{N} \rightarrow C_1$;
- $\text{O} \rightarrow C_1$.

Agora, vamos fazer a distribuição por átomo da molécula de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Para computar a distribuição dos átomos, devemos considerar a seguinte molécula: $\text{Ni(C}_4\text{H}_8\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Assim, de acordo com o número de átomos presentes na estrutura, temos:

- $\text{Ni} \rightarrow \text{A} + 2\text{B}_1 + \text{B}_2 + 2\text{B}_3 = 6$;
- $8\text{C} \rightarrow 3\text{A} + 3\text{B}_1 + 3\text{B}_2 + 3\text{B}_3 = 8 \times 12 = 96$;
- $20\text{H} \rightarrow 3\text{A} + 3\text{B}_1 + 3\text{B}_2 + 3\text{B}_3 = 20 \times 12 = 240$;
- $2\text{N} \rightarrow 3\text{A} + 3\text{B}_1 + 3\text{B}_2 + 3\text{B}_3 = 2 \times 12 = 24$;
- $8\text{O} \rightarrow 3\text{A} + 3\text{B}_1 + 3\text{B}_2 + 3\text{B}_3 = 8 \times 12 = 96$.

Somando todas as contribuições dos modos e adicionando os modos translacionais da Eq. 2.2, o número total de modos previstos pela teoria de grupos é: $N_T = 468$. Para confirmar este resultado, vamos utilizar a formulação geral que expressa o número total de modos esperados em termos do número de moléculas da célula primitiva (Z_B) e do número de átomos da estrutura (N), ou seja

$$N_T = 3N.Z_B \quad (4.5)$$

substituindo os valores de $N = 39$ e $Z_B = 4$ (valor calculado anteriormente), temos: $N_T = 468$. Com isto, o valor total do número de modos esperados foi confirmado.

Calculando as contribuições irredutíveis, isto é, a quantidade de modos por representação irredutível, temos:

- $\text{A} : 1 + 24 + 60 + 6 + 24 = 115 \rightarrow 115\text{A}$
- $\text{B}_1 : 2 + 24 + 60 + 6 + 24 = 116 \rightarrow 116\text{B}_1$
- $\text{B}_2 : 1 + 24 + 60 + 6 + 24 = 115 \rightarrow 115\text{B}_2$
- $\text{B}_3 : 2 + 24 + 60 + 6 + 24 = 116 \rightarrow 116\text{B}_3$

Dessa forma, os modos totais são distribuídos, conforme a representação irredutível, da seguinte maneira:

$$\Gamma_{D_2} = 115A + 116B_1 + 115B_2 + 116B_3 \quad (4.6)$$

Agora, precisamos conhecer as representações ou simetrias ativas no Raman. Podemos obter essas relações através da Tab. 6E da Ref. [87] escrita abaixo:

Tabela 6 – Tabela de caracteres para o grupo pontual D_2 .

D_2	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	IR	Raman
A	1	1	1	1		$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
B_1	1	1	-1	-1	$T_z; R_z$	α_{xy}^z
B_2	1	-1	1	-1	$T_y; R_y$	α_{xz}^y
B_3	1	-1	-1	1	$T_x; R_x$	α_{yz}^x
χ_T	3	-1	-1	-1		

De acordo com a tabela acima (6), podemos perceber que todas as representações (A, B_1 , B_2 e B_3) são ativas no Raman. Mas precisamos separar os modos que, realmente, estarão sendo visualizados no espectro Raman. Neste sentido, os modos que serão observados no espectro Raman (ou óticos) terão representação irredutível:

$$\Gamma_{D_2}^{(Raman)} = 115A + 115B_1 + 114B_2 + 115B_3 \quad (4.7)$$

Então, os modos excluídos do espectro Raman terão representações:

$$\begin{aligned} \Gamma_{D_2}^{(Acústico)} &= B_1 + B_2 + B_3 \\ \Gamma_{D_2}^{(IR)} &= 115B_1 + 114B_2 + 115B_3 \end{aligned} \quad (4.8)$$

os modos acústicos são os modos translacionais da rede, isto é, vibram em uma direção dos eixos cristalográficos da rede. Os modos IR são representados pelos modos visualizados no infravermelho. Com esta separação e de acordo com a Eq. 4.7, a teoria de grupos permite uma previsão dos modos que serão visualizados nas polarizações devidas.

Apesar de ser possível determinar a quantidade teórica de modos vibracionais ativos ao Raman e no infravermelho em termos das representações irredutíveis do grupo fator do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, usando teoria de grupos, uma alternativa para extrair maiores informações qualitativas do espectro vibracional está na análise dos modos internos dos grupos moleculares presentes na estrutura cristalina do cristal $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. É sabido que na molécula do cristal $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ há os seguintes grupos moleculares: CH_3 , OH , NH_2 , COO^- . Em geral as energias típicas destes modos de vibração são bem estabelecidas na literatura. Uma vez descontados os possíveis modos devido aos grupos moleculares específicos, podemos inferir alguma

informação a respeito das vibrações envolvendo o níquel. A saber, o níquel possui como vizinhos próximos o átomo de oxigênio ligado ao carbono (Ni – O), à molécula de água, Ni – Ow, e ao nitrogênio Ni – N, distando em média de 2,073 Å.

Moléculas poliatômicas possuem vibrações que envolvem os estiramentos das ligações e dobramentos dos ângulos entre os átomos constituintes. Como as moléculas de NH₂ estão ligadas a um carbono seu espectro vibracional pode ser interpretado em termos das vibrações normais de uma molécula do tipo ZXY₂ piramidal [90], como mostra a Fig. 20.

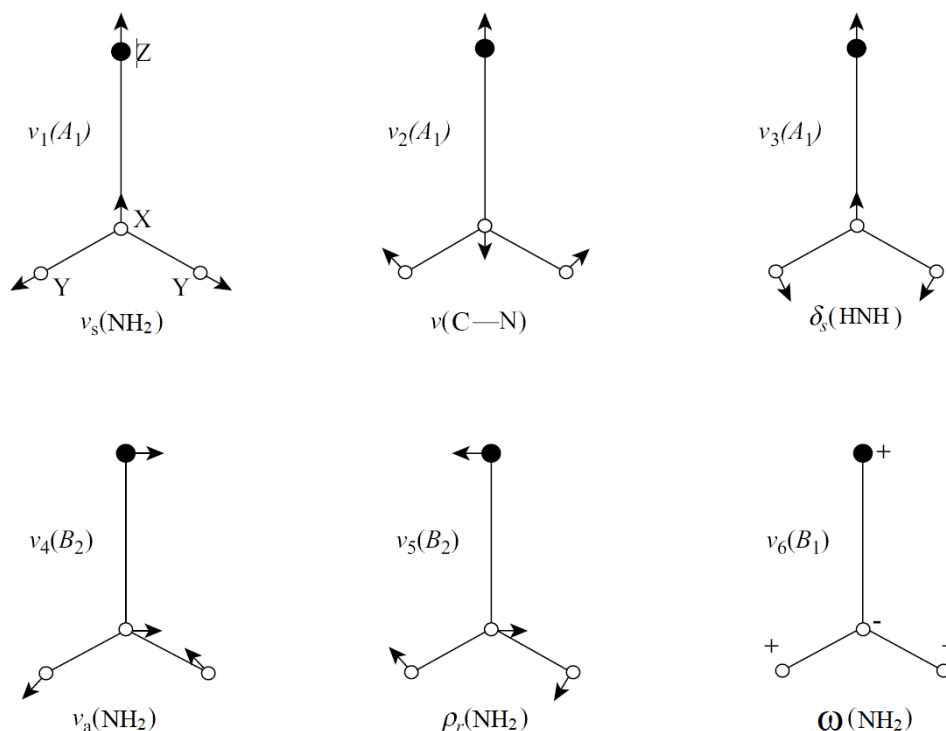


Figura 20 – Modos normais de vibração de uma molécula planar ZXY₂ (tal como C-NH₂) [90].

O grupo NH₂ dá origem a seis modos internos, ou seja, estiramento simétrico, $\nu_s(\text{NH}_2)$, estiramento antissimétrico, $\nu_{as}(\text{NH}_2)$; deformação angular simétrica ou simplesmente deformação, $\delta(\text{NH}_2)$; deformação antissimétrica ou rock, $\rho(\text{NH}_2)$ e abanando ou deformação fora do plano, $\omega(\text{NH}_2)$ ocorrendo em geral na faixa de 3330, 3300, 1675, 1100 e 485 cm⁻¹, respectivamente. Em adição a estes modos, os modos de torção do NH₂, $\tau(\text{NH}_2)$ e do esquelético do complexo como um todo o podem aparecer nos modos região de baixo número de ondas, ocorrendo em geral em torno de 430 cm⁻¹ [91]. Por outro lado, como o nitrogênio é ligado ao carbono o estiramento C – N ocorre na faixa de 1350 a 1400 cm⁻¹ que pode aparecer sobreposta ao dobramento do COO. Essa mesma análise é feita também para as vibrações do complexo C-CO₂ presente na estrutura do cristal Ni(II)(L-treonina)₂(H₂O)₂.

De acordo com [92] as energias das vibrações normais envolvendo o carbono e oxigênio no formiato [HCOO]⁻ em solução aquosa e em sal de sódio, são deformação angular, $\delta(\text{COO})$ na região de 760 - 772 cm⁻¹, rock no plano, $\rho(\text{COO})$ e fora do plano,

$\pi(\text{COO})$ nas regiões de 1365 - 1380 e 1066 - 1073 cm^{-1} , estiramento assimétrico, $\nu_a(\text{COO})$ em 1567 - 1585 cm^{-1} e estiramento simétrico, $\nu_s(\text{COO})$ em 1349 - 1366 cm^{-1} . No caso do acetato, $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$, as energias das bandas supracitadas são observadas um pouco deslocada ora para cima, ora para baixo no espectro com exceção do $\nu_a(\text{COO})$. Chamamos a atenção aos modos tipo rock que ficam bem a baixo no espectro $\rho(\text{COO})$ e $\pi(\text{COO})$ em torno de 465 e 618 cm^{-1} enquanto que essas bandas são localizadas em 1380 e 1066 cm^{-1} no $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$. A deformação fora do plano, $\omega(\text{COO})$ foi observado na L-treonina em 767 cm^{-1} [4]. No acetato e na L-treonina o estiramento $\nu(\text{C} - \text{C})$ ocorre na faixa de 900 a 930 cm^{-1} .

No caso do CH_3 , também podemos classificar basicamente seis vibrações normais do grupo C-CH_3 , sendo cinco modos internos do CH_3 , como mostrado na Fig. 21.

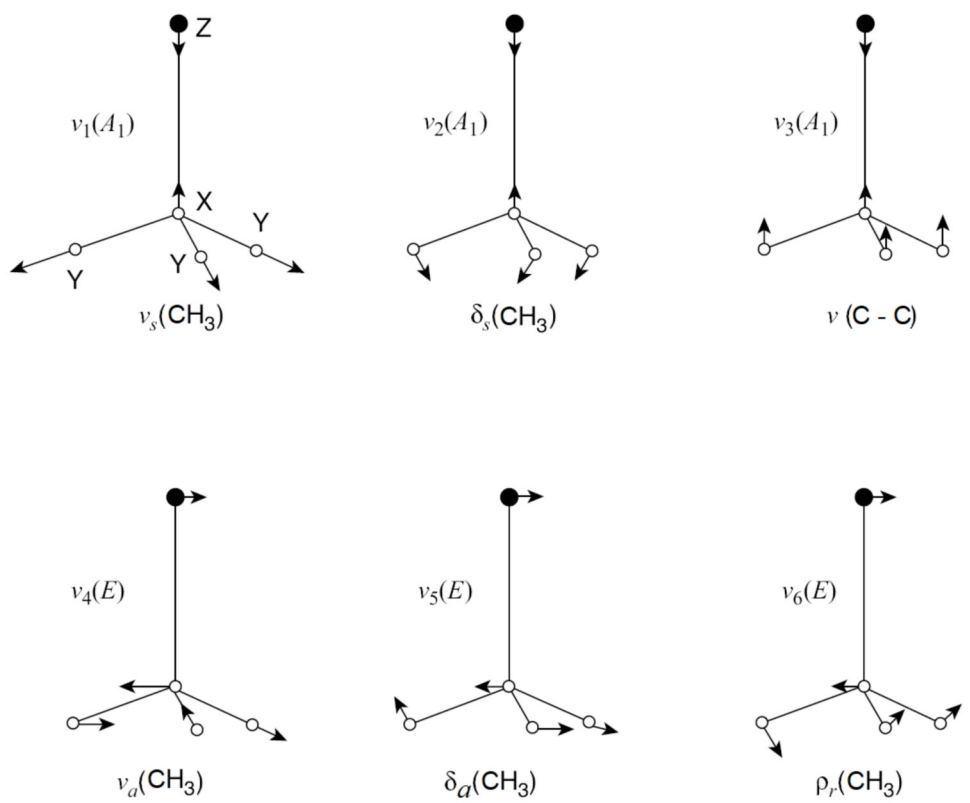


Figura 21 – Modos normais de vibração de moléculas tetraedrais ZXY_3 (tal como C-NH_3) [90].

Como a molécula de CH_3 é ligada a um carbono próximo no cristal $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, formando uma molécula tetraedral tipo, $\text{C} - \text{CH}_3$, seis modos podem ser observados como mostrado na Fig. 21. Modos de estiramentos simétrico e assimétrico do CH_3 , $\nu_s(\text{CH}_3)$ e $\nu_{as}(\text{CH}_3)$, respectivamente, dobramentos simétrico e assimétrico $\delta_s(\text{CH}_3)$ e $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, respectivamente, rock $\rho(\text{CH}_3)$ e estiramento $\nu(\text{C-C})$. No caso da L-treonina [93], $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ foi observado entre 1445 e 1455 cm^{-1} , podendo ocorrer também em 1375 cm^{-1} , $\nu_s(\text{CH}_3)$ em 2995 a 3020 cm^{-1} e os estiramentos das ligações CH ao longo da cadeia entre 2870 e 2980 cm^{-1} .

No que tange às vibrações envolvendo a hidroxila OH, devemos nos atentar que o oxigênio é ligado ao átomo de carbono vizinho ao carbono do CH₃. Assim, além o estiramento da ligação O – H, $\nu(\text{OH})$, na hidroxila, pode haver a presença do dobramento angular $\delta(\text{COH})$. O grupo hidroxila pode ser diferenciado do grupo da água, pois o primeiro não possui o modo de flexão HOH próximo a 1600 cm⁻¹. Além disso, o complexo de hidroxila exibe o modo de flexão angular $\delta(\text{MOH})$ abaixo de 1200 cm⁻¹. Por exemplo, este modo está em 1150 cm⁻¹ no íon [Sn(OH)₆]⁻² [94] e em 1065 cm⁻¹ para o íon [Pt(OH)₆]⁻² [95]. O íon [P(OH)₄]⁺ exibe vibrações $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{POH})$ em 3379/3262 e 1112/1017 cm⁻¹, respectivamente [96].

4.2.2 Análise dos espectros

Como já foi explicitado na metodologia, utilizamos duas polarizações na análise à temperatura ambiente $[Z(XX)Z$ e $Z(XY)Z]$ para o cristal de $\text{Ni}(\text{L-treonina})_2$, a notação adotada foi com base na mesma introduzida por Rousseau, Bauman e Porto [87]. Explicando o que representa cada letra, vamos utilizar como exemplo a polarização $Z(XY)Z$: na ordem da esquerda para a direita, a primeira letra representa a direção da radiação eletromagnética incidente, na região central (entre parênteses) estão representadas a polarização da radiação incidente e espalhada, o que corresponde exatamente à componente de polarização α_{xy} e a última letra indica a direção que será observado o espectro. A Fig. 22 mostra as configurações (a) $Z(XX)Z$ e (b) $Z(XY)Z$. A letra **P** indica a direção do campo elétrico incidente, isto é, a luz do laser utilizada no processo Raman está paralela ao eixo z , em relação onde o cristal está posicionado. A letra **A** indica o analisador, é através dele que conseguimos obter as medidas para os tensores de polarizabilidade α_i . Em termos práticos, temos o seguinte: deixando o analisador alinhado, em relação ao posicionamento do cristal, obteremos o tensor de polarizabilidade α_{xx} e variando o analisador a um ângulo de 90° obteremos o tensor de polarizabilidade α_{xy} .

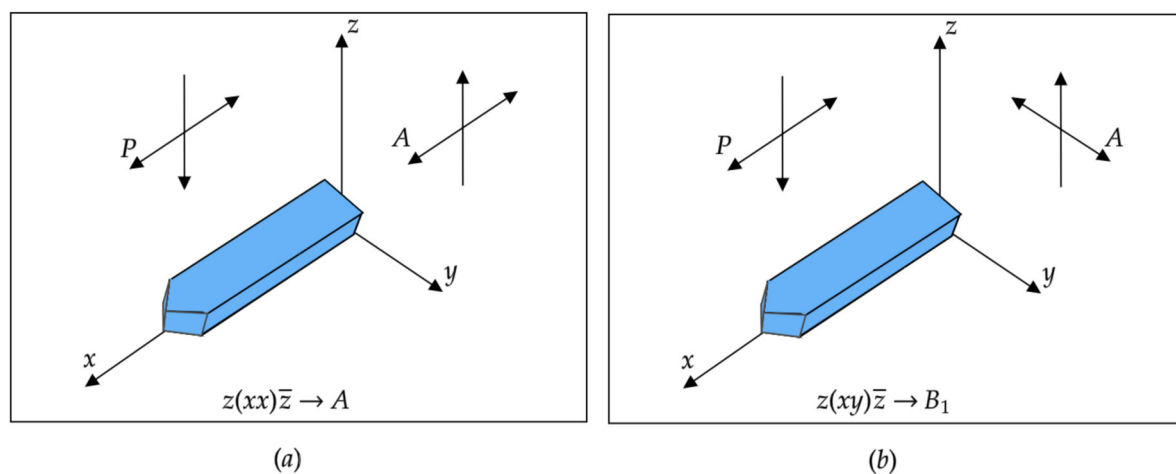


Figura 22 – Configurações de polarização para o cristal de $\text{Ni}(\text{II})(\text{L-treonina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (a) $Z(XX)Z$ e (b) $Z(XY)Z$.

De posse dos resultados obtidos através da teoria de grupos, foi possível analisar os espectros do cristal de $\text{Ni}(\text{II})(\text{L-treonina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ à temperatura ambiente, com as determinadas atribuições dos modos normais de vibração. Os modos foram classificados de acordo com os cálculos DFT, com os tipos de vibrações envolvendo os grupos que constituem a molécula e a porcentagem que cada uma delas apresenta (PED). Para a realização da análise de DFT, é necessário otimizar a geometria do cristal, isto é, manter a molécula em um nível de energia mínimo (convergência de energia). A Fig. 23 mostra a molécula do cristal de $\text{Ni}(\text{II})(\text{L-treonina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ otimizada via cálculo DFT.

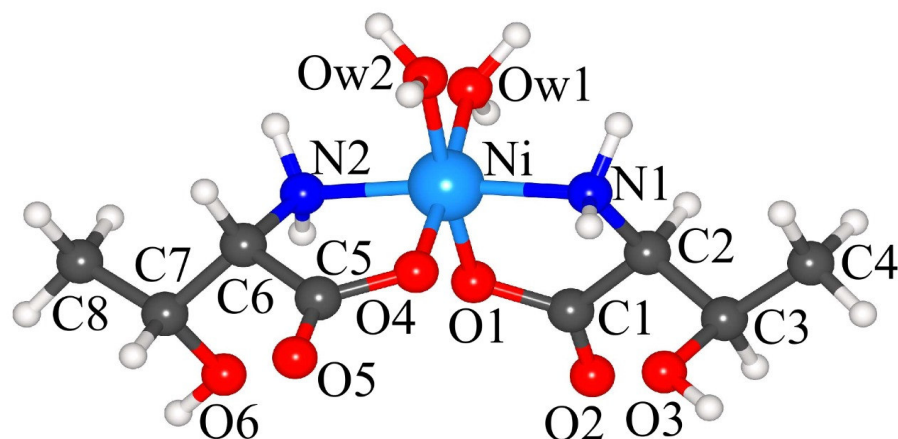


Figura 23 – Disposição atômica de acordo com os cálculos DFT.

As Figs. 24 e 25 mostram, respectivamente, todas as polarizações medidas e a divisão de todo espectro em quatro regiões. No caso da Fig. 24, os modos, em cada polarização, foram normalizados com base no modo mais intenso para sua respectiva polarização. No caso da Fig. 25, os modos foram normalizados por região, adotando-se também o mesmo parâmetro (modo mais intenso). Sendo assim, todos os espectros foram normalizados com base no modo mais intenso numa escala de 0 a 1. As Figs. 24 e 25 evidenciam os espectros de acordo com a simetria para cada polarização e observando os tensores de polarizabilidade para o cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (Tab. 6), as componentes de polarização α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} são conclusivas na determinação das bandas de espécie A, a componente α_{xy} é decisiva para determinar as bandas de espécie B_1 , a componente α_{xz} é decisiva para determinar os modos com simetria B_2 e a componente α_{yz} conclusiva para determinar as bandas com simetria B_3 . Embora os modos coincidam, em relação à posição (frequência), as intensidades variam de acordo com a polarização, alguns modos, por exemplo, com simetria A, numa região entre 3000 e 3500 cm^{-1} , são bem mais intensos nas polarizações (xx) e (yy), onde esses mesmos modos não são tão evidentes na polarização (zz).

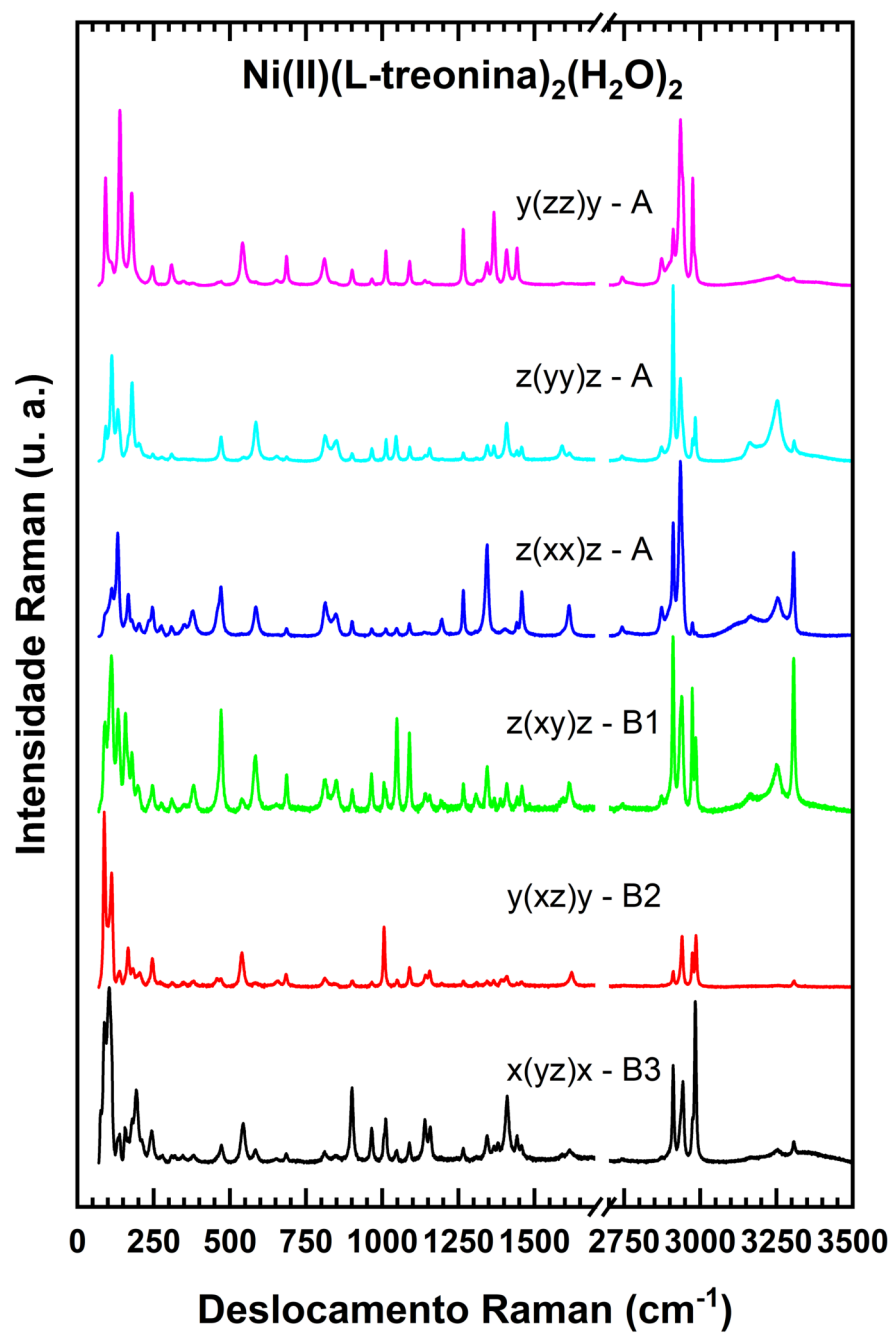


Figura 24 – Espectros de todas as polarizações realizadas para o cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

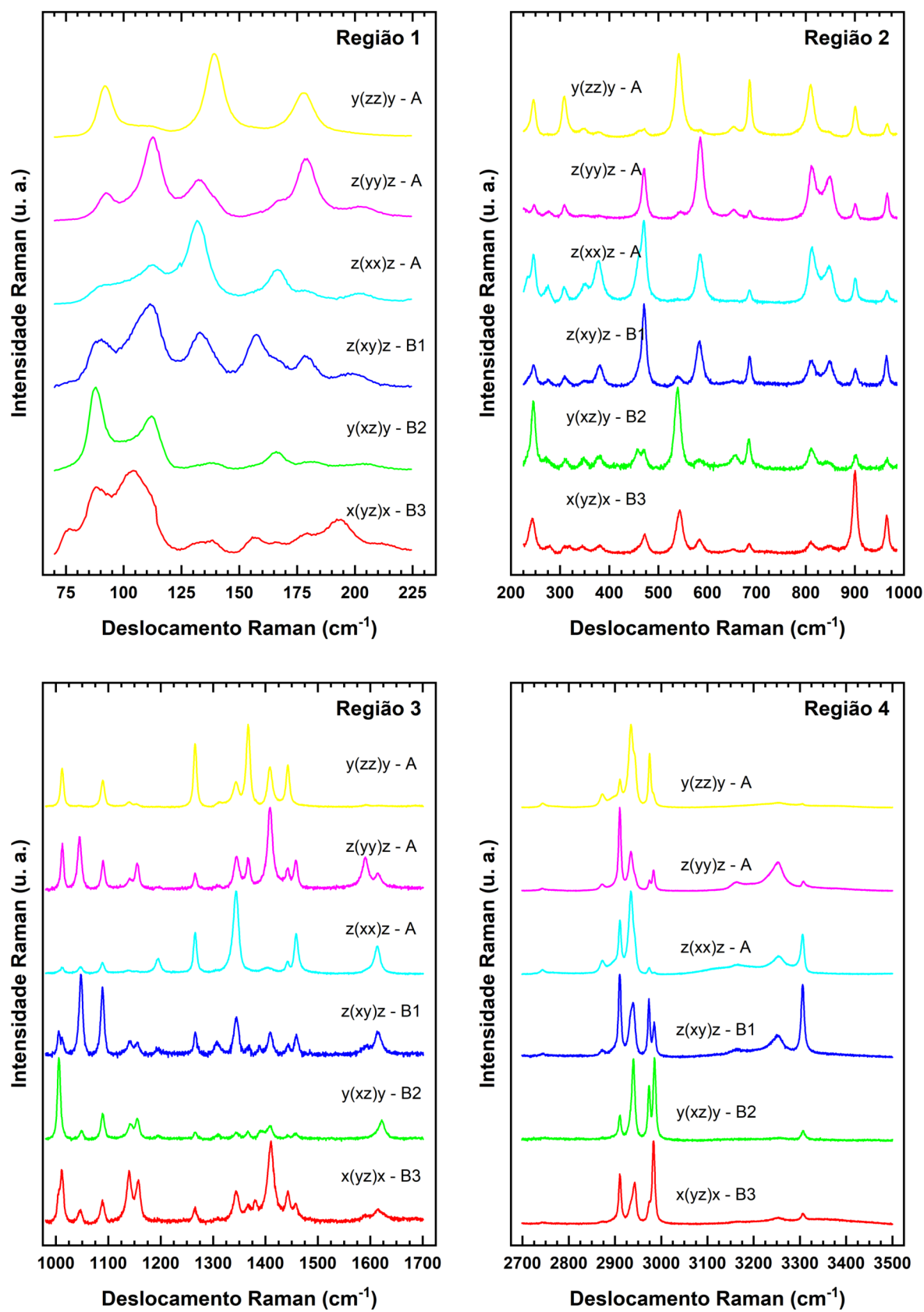


Figura 25 – Espectros das polarizações divididos em quatro regiões.

A molécula estudada neste trabalho possui um grande número de modos vibracionais. Dessa forma, vamos dividir o espectro Raman em quatro regiões a seguir.

4.2.2.1 Região 1

Nesta região é comum encontrarmos na literatura a classificação desses fônons como modos externos da rede. Geralmente a região compreende-se entre 70 a 200 cm^{-1} e os modos presentes representam a vibração de toda rede cristalina, ou seja, um movimento de translação da rede cristalina. Nesta região, as bandas de frequência de vibração incluem também os modos translacional e rotacional, isto é, os modos dessa região são muito suscetíveis a mudanças na simetria da célula unitária e é através dos modos externos que, geralmente, são encontradas transições de fase estruturais, que podem ocorrer quando o cristal é submetido a variações de temperatura ou pressão.

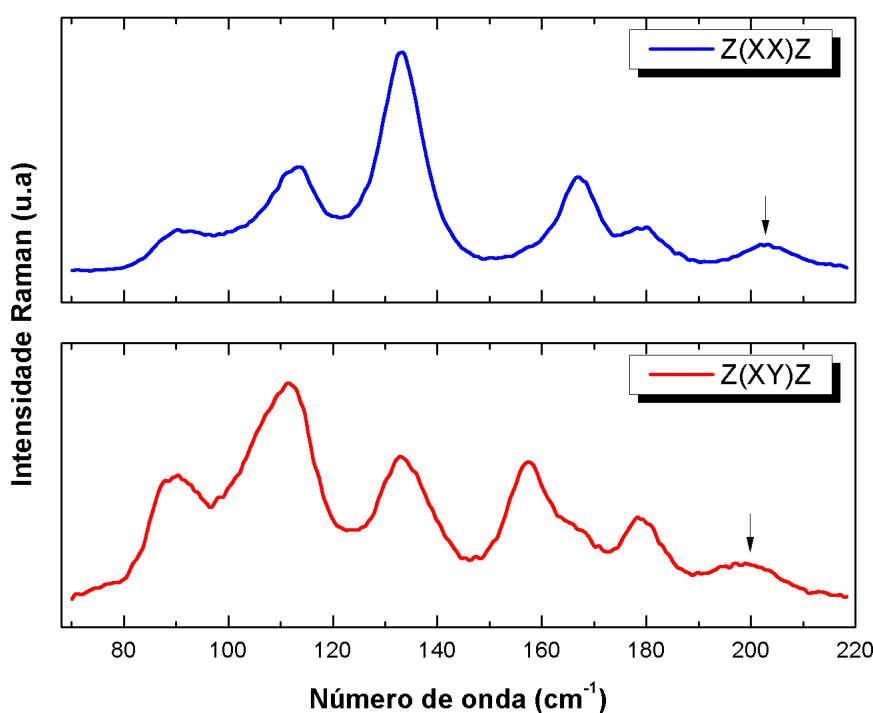


Figura 26 – Espectros Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ da primeira região à temperatura ambiente [polarizações Z(XX)Z e Z(XY)Z].

Como podemos observar na Fig. 26, os modos externos, relacionados ao cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, estão localizados nos seguintes valores de número de onda: polarização Z(XX)Z $\rightarrow$ 111 cm^{-1} , 132 cm^{-1} , 166 cm^{-1} e 179 cm^{-1} / polarização Z(XY)Z $\rightarrow$ 90 cm^{-1} , 92 cm^{-1} , 105 cm^{-1} , 120 cm^{-1} , 129 cm^{-1} , 133 cm^{-1} , 149 cm^{-1} , 156 cm^{-1} , 165 cm^{-1} , 178 cm^{-1} e 196 cm^{-1} . As setas pretas identificam os modos que representam vibrações dos tipos dobramento, torsão e deformação fora do plano cristalino. Na polarização Z(XX)Z, a seta mostra um modo, situado em 202 cm^{-1} , que apresenta duas deformações fora do

plano cristalino $\varphi(\text{C1N1NiO1}) + \varphi(\text{C5N2NiO4})$. Na polarização Z(XY)Z, a seta identifica um modo, situado em 209 cm^{-1} , que apresenta uma torsão (τ) e uma vibração do tipo dobramento (δ): $\tau(\text{C2C1O1Ni}) + \delta(\text{C3O3H})$. Comparando as duas polarizações, nessa região, observamos que os modos, em relação ao número de onda, estão praticamente estáveis, com pequenos deslocamentos. Isso mostra que, em alguns monocristais, os modos de uma polarização paralela podem ser visualizados em uma polarização perpendicular mesmo se as intensidades desses modos forem diferentes. A rigor, a intensidade de um modo tem como resultado a seção de choque de espalhamento, porém é uma medida muito difícil de ser realizada, pois alguns modos podem sofrer sobreposição. Dessa forma, consideramos a altura do pico da banda como a medida da intensidade do modo.

4.2.2.2 Região 2

Nesta região, compreendida no intervalo de 200 a 1000 cm^{-1} , que encontramos as vibrações associadas às ligações metal ligante Ni^{2+} . Essas vibrações revelam o comportamento desse ligante com os elementos que constituem a L-treonina. A região, onde encontramos a última atribuição para o grupo molecular que envolve o níquel, é composta de baixas frequências, sendo até 687 cm^{-1} .

Como os espectros nas duas polarizações são semelhantes, utilizaremos a configuração (xx) para evidenciar os modos e suas respectivas atribuições, relacionadas aos grupos que contêm o níquel. Os modos situados em 202 cm^{-1} , 233 cm^{-1} , 243 cm^{-1} , 275 cm^{-1} , 348 cm^{-1} , 585 cm^{-1} , 605 cm^{-1} e 687 cm^{-1} . Esses modos tiveram, respectivamente, as seguintes atribuições: $\varphi(\text{C1N1NiO1}) + \varphi(\text{C5N2NiO4})$ (deformações fora do plano cristalino), $\rho(\text{C8H}_3) + \tau(\text{C2N1NiN2})$ (balanço + torsão), $\rho(\text{C4H}_3) + \varphi(\text{C1C2NiN1})$ (balanço + deformação fora do plano), $\rho(\text{C4H}_3) + \rho(\text{C8H}_3) + \nu_s(\text{O1NiO4})$ (balanços + estiramento simétrico), $\delta(\text{N1NiN2}) + \delta(\text{O1NiO4})$ (dobramentos), $\nu_{as}(\text{N1NiN2}) + \varphi(\text{O2C2O1C1})$ (estiramento assimétrico + deformação fora do plano cristalino), $\nu_s(\text{O1NiO4}) + \nu_s(\text{N1NiN2})$ (estiramentos simétricos) e $\nu_s(\text{N1NiN2}) + \rho(\text{N1H}_2) + \varphi(\text{O3C4C2C3})$ (estiramento simétrico + balanço + deformação fora do plano cristalino), vide a Fig. 23 e a Tab. 7.

De acordo com Silva et al [19], em uma análise das propriedades vibracionais do cristal de L-treonina, as atribuições dos modos vibracionais, para uma configuração de polarização paralela (zz) numa região de 900 a 940 cm^{-1} , são do tipo $\nu(\text{CC})$. Nessa região, são encontrados dois modos situados em 910 cm^{-1} e 930 cm^{-1} . Obtivemos as mesmas atribuições com frequências bem próximas para o complexo $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2)_2$, correspondendo ao modo situado em 901 cm^{-1} com vibração do tipo $\nu(\text{CC})$. O outro modo não foi encontrado na configuração paralela (xx), ele teve sua atribuição na configuração (xy), porém em uma posição fora da faixa espectral abordada. Vale ressaltar que, a rigor, essa última atribuição realizada é uma adição dos estiramentos do tipo (CC) e (OC). Sendo assim, teremos a seguinte representação vibracional da banda situada em 901 cm^{-1} :

$\nu(\text{C5C6}) + \nu(\text{C6C7}) + \nu(\text{O6C7})$ (vide Fig. 23 e Tab. 7).

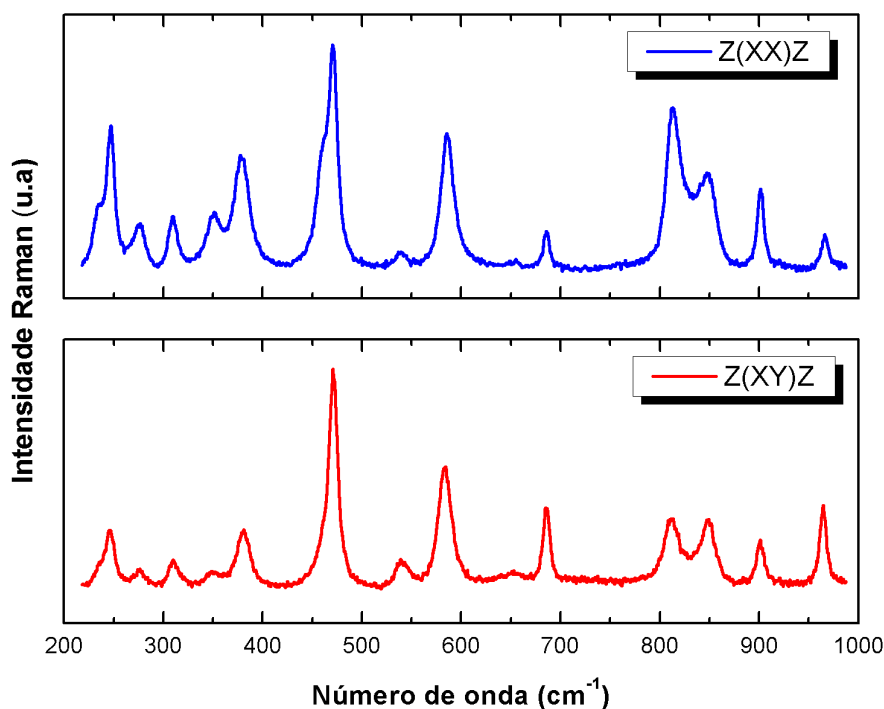


Figura 27 – Espectros Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ da segunda região à temperatura ambiente [polarizações Z(XX)Z e Z(XY)Z].

4.2.2.3 Região 3

A Fig. 28 apresenta os espectros Raman numa região compreendida de 1000 a 1700 cm^{-1} . No trabalho publicado por Silva et al, foram evidenciados, no espectro de configuração paralela (zz) da L-treonina, dois modos vibracionais em 1032 cm^{-1} e 1047 cm^{-1} , ambos com contribuição de vibração do tipo $\nu(\text{CN})$. Observando o espectro do complexo $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e a Tab. 7, encontramos um modo situado, na configuração paralela (xx), em 1044 cm^{-1} com atribuição pertencente a mesma classe de vibração $\nu(\text{CN})$, porém com vibrações adicionais do tipo dobramento: $\delta(\text{C2C3C4}) + \delta(\text{C8C7C6})$ (vide Fig. 23). A princípio, seríamos levados a um equívoco de classificar o modo como sendo externo, pois modos rotacionais ou libracionais possuem atribuições do tipo dobramento (CCC). Mas a atribuição não seria correta porque um modo externo está associado, possivelmente, a uma torsão comprimida da estrutura (CC) ou uma vibração do tipo dobramento $\delta(\text{CCC})$ [97]. Em uma publicação de Pawlukoje et al [98], foi encontrado um modo, para o cristal de L-treonina, em torno de 1640 cm^{-1} com atribuição do tipo $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ (estiramento assimétrico). No espectro do complexo $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, encontramos o modo em uma frequência de 1610 cm^{-1} associado a dois estiramentos: $\nu(\text{C1O2}) + \nu(\text{C5O5})$ (vide Fig. 23).

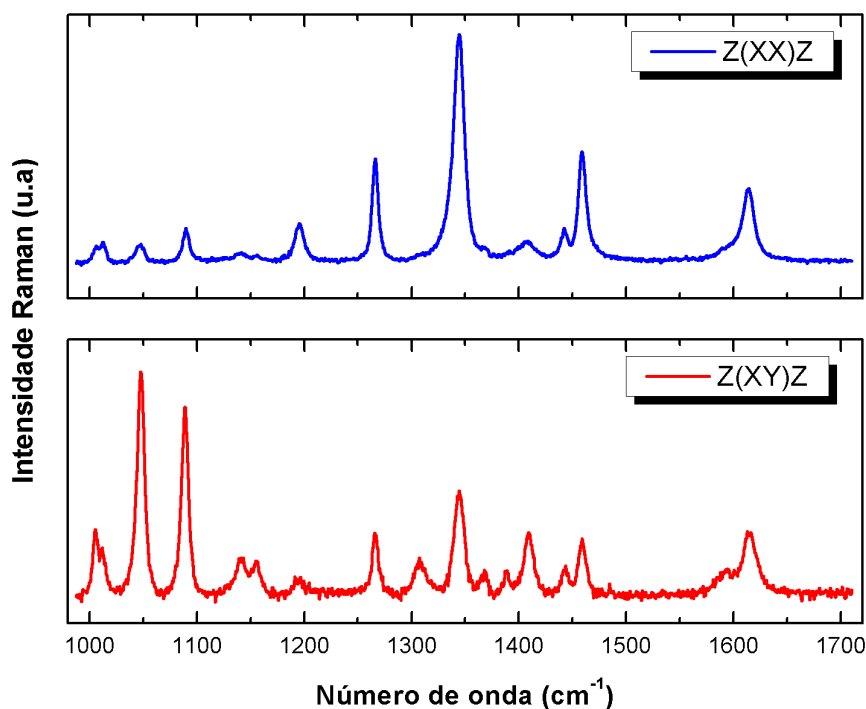


Figura 28 – Espectros Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ da terceira região à temperatura ambiente [polarizações Z(XX)Z e Z(XY)Z].

4.2.2.4 Região 4

Nesta região encontram-se os modos na faixa de altas frequências, consequentemente alta energia, compreendendo números de onda no intervalo de 2600 a 3500 cm^{-1} de acordo com a Fig. 29. Com base na literatura, os modos vibracionais esperados para essa região, considerando os aminoácidos de modo geral, estão associados à estiramentos do tipo CH e NH [99, 100]. As bandas dessa região relacionadas à configuração $\text{Z(XX)Z} \rightarrow 2874\text{ cm}^{-1}$, 2910 cm^{-1} , 2934 cm^{-1} , 2943 cm^{-1} , 2974 cm^{-1} , 2984 cm^{-1} , 3113 cm^{-1} , 3171 cm^{-1} , 3254 cm^{-1} e 3305 cm^{-1} apresentam estiramentos assimétrico e simétrico: $\nu_s(\text{C4H}_3)$ (estiramento simétrico), $\nu_s(\text{C8H}_3)$, $\nu(\text{C7H})$, $\nu(\text{C3H})$, $\nu(\text{C2H})$, $\nu_{as}(\text{C4H}_3)$ (estiramento assimétrico), $\nu_{as}(\text{C8H}_3)$, $\nu_s(\text{N2H}_2)$, $\nu_s(\text{N1H}_2)$, $\nu_{as}(\text{N2H}_2)$ e $\nu_{as}(\text{N1H}_2)$, respectivamente. Dessa forma, pode-se perceber que esses resultados estão de acordo com trabalhos publicados, quando se trata de aminoácidos em geral. O que diferencia é apenas a forma com que os átomos estão arranjados em diferentes cristais de aminoácidos, porém a atribuição dos modos internos em altas frequências terá a mesma representação. A Tab. 7 apresenta os modos normais de vibração e suas respectivas atribuições para o cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, de acordo com as configurações de polarização $[\text{Z(XX)Z Z(XY)Z}]$ à temperatura ambiente. Como já citado na metodologia, utilizamos o recurso computacional para fazer as atribuições de todos os modos via DFT.

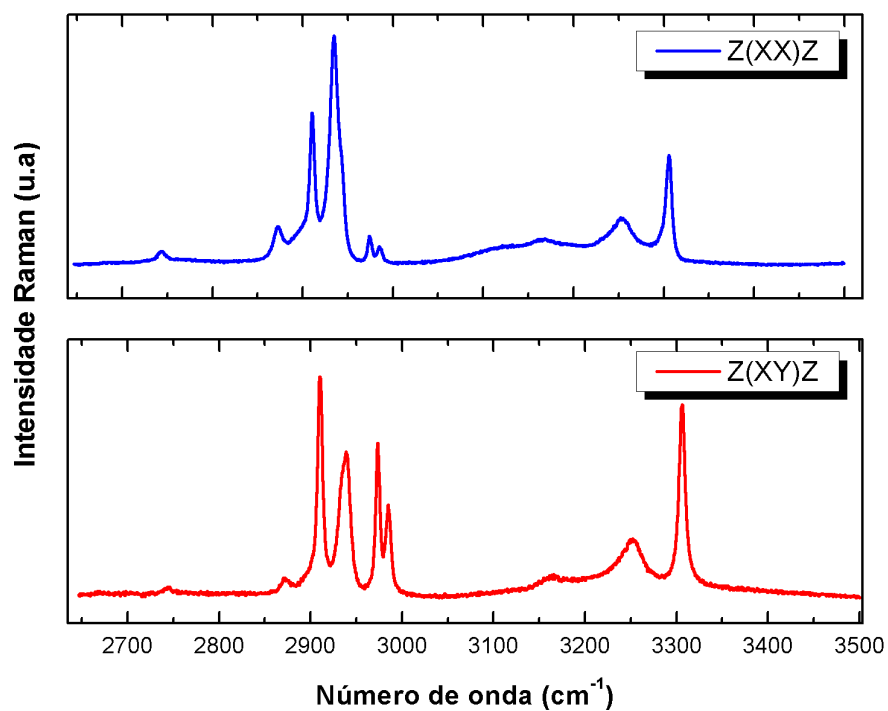


Figura 29 – Espectros Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ da quarta região à temperatura ambiente [polarizações Z(XX)Z e Z(XY)Z].

Tabela 7 – Relação entre os números de onda vibracionais experimental (ω_{exp}) e calculado (ω_{calc}), para as configurações Z(XX)Z e Z(XY)Z à temperatura ambiente, e as atribuições para a estrutura do cristal de Ni(II)(L-treonina)₂(H₂O).

Z(XX)Z ω_{exp} (cm ⁻¹)	Z(XY)Z ω_{exp} (cm ⁻¹)	ω_{calc}	Atribuições (PED [%])
	90		vibrações da rede
	92		vibrações da rede
	105		vibrações da rede
111			vibrações da rede
	120		vibrações da rede
	129		vibrações da rede
132	133		vibrações da rede
	149		vibrações da rede
	156		vibrações da rede
166	165		vibrações da rede
179	178		vibrações da rede
	196		vibrações da rede
202		212	$\varphi(\text{C1N1NiO1})[22] + \varphi(\text{C5N2NiO4})[22]$
	209	219	$\tau(\text{C2C1O1Ni})[53] + \delta(\text{C3O3H})$
	229	234	$\tau(\text{C2N1NiN2})[33] + \delta(\text{C7O6H})$
233	238	239	$\rho(\text{C8H}_3)[35] + \tau(\text{C2N1NiN2})[23]$
243		244	$\rho(\text{C4H}_3)[25] + \varphi(\text{C1C2NiN1})[33]$
246	247	255	$\rho(\text{C4H}_3)[12] + \rho(\text{C8H}_3)[13] + \rho(\text{N1H}_2)[23] + \rho(\text{N2H}_2)[19]$
275	275	263	$\rho(\text{C4H}_3)[22] + \rho(\text{C8H}_3)[21] + \nu_s(\text{O1NiO4})[35]$
308	313	291	$\tau(\text{C8C7C6C5})[34] + \tau(\text{C4C3C2C1})[34]$
348	348	386	$\delta(\text{N1NiN2})[34] + \delta(\text{O1NiO4})[33]$
377	380	441	$\eta(\text{C4C3O3})[46] + \eta(\text{C8C7O6})[48]$
460	457	477	$\rho(\text{C5C6N2})[42] + \rho(\text{O5C5O4})[22]$

$Z(XX)Z$ ω_{exp} (cm ⁻¹)	$Z(XY)Z$ ω_{exp} (cm ⁻¹)	ω_{calc}	Atribuições (PED [%])
470	470	482	$\rho(C1C2N1)[32] + \rho(O2C1O1)[43]$
542	538	521	$\nu(O6C7)[15] + \rho(N2H_2)[19] + \eta(O4C5C6)[12]$
585	581	559	$\nu_{as}(N1NiN2)[34] + \varphi(O2C2O1C1)[10]$
605	603	561	$\nu_s(O1NiO4)[22] + \nu_s(N1NiN2)[34]$
687	685	656	$\nu_s(N1NiN2)[12] + \rho(N1H_2)[11] + \varphi(O3C4C2C3)[10]$
812	806	778	$\eta(O4C5O5)[35] + \eta(O2C1O1)[34]$
	837	817	$\nu(O6C7)[31] + \varphi(O5C6O4C5)[18]$
847	848	821	$\nu(C3O3)[29] + \varphi(O2C2O1C1)[15]$
901	901	871	$\nu(C5C6)[11] + \nu(C6C7)[14] + \nu(O6C7)[14]$
965	963	966	$\nu(N2C6)[31] + \delta(C8C7C6)[27]$
	1004	1007	$\nu(C3C4)[36] + \nu(C6C7)[32]$
1011	1010	1008	$\nu(C3C4)[44] + \nu(C6C7)[40]$
1044	1047	1090	$\nu(C6N2)[12] + \delta(C2C3C4)[10] + \delta(C8C7C6)[16]$
1089	1088	1109	$\sigma(N2H_2)[66]$
1142	1141	1130	$\mu(N2H_2)[43]$
	1154	1144	$\sigma(N1H_2)[51]$
1195	1193	1211	$\delta(C3O3H)[42] + \delta(C1C2H)[16]$
1265	1265	1247	$\delta(C1C2H)[37] + \delta(C5C6H)[28]$
	1307	1277	$\nu(C1O1)[54] + \nu(C5O4)[54]$
1343	1343	1289	$\nu(C1O1)[47] + \nu(C5O4)[46]$
	1367	1316	$\nu(C7O6)[53] + \nu(C7O6H)[11]$
	1387	1333	$\sigma(N1H_2)[20] + \sigma(N2H_2)[38]$
1404	1409	1348	$\eta(C8H_3)[50]$
1441	1443	1420	$\eta(C8H_2)[77]$
1458	1456	1429	$\eta(C8H_2)[93]$

$Z(XX)Z$ $\omega_{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$Z(XY)Z$ $\omega_{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	ω_{calc}	Atribuições (PED [%])
1593	1588	1565	$\eta(N1H_2)[96]$
1610	1617	1614	$\nu(C1O2)[43] + \nu(C5O5)[41]$
2874	2872	2908	$\nu_s(C4H_3)[99]$
2910	2910	2909	$\nu_s(C8H_3)[98]$
2934	2933	2914	$\nu(C7H)[96]$
2943	2939	2915	$\nu(C3H)[96]$
2974	2973	2961	$\nu(C2H)[98]$
2984	2984	2973	$\nu_{as}(C4H_3)[96]$
	2986	2979	$\nu_{as}(C8H_3)[96]$
3113		3286	$\nu_s(N2H_2)[100]$
3171	3166	3309	$\nu_s(N1H_2)[100]$
3254	3248	3380	$\nu_{as}(N2H_2)[99]$
3305	3305	3385	$\nu_{as}(N1H_2)[99]$

Legenda: ν = estiramento; ν_{as} = estiramento assimétrico; ν_s = estiramento simétrico; δ = dobramento; η = tesoura; ρ = balanço; σ = oscilação; μ = giro; τ = torção e φ = deformação fora do plano.

4.3 Espectroscopia Raman em função da temperatura

Esta seção apresentará os resultados do comportamento dos modos vibracionais em função da temperatura no intervalo de 10 a 300 K. De forma semelhante à seção anterior, dividimos os espectros em intervalos para melhor visualização das bandas. Realizamos essas medidas com o intuito de observar transições de fase e confirmar com os resultados de difração de Raios X em função da temperatura da Ref. [9].

4.3.1 Espectroscopia Raman em baixa temperatura

Para as medidas em baixa temperatura, utilizamos o mesmo procedimento de medida polarizada feita à temperatura ambiente. As polarizações utilizadas foram Z(XX)Z e Z(XY)Z. Na realização das medidas Raman, optamos por medidas polarizadas de espectros Raman com o monocristal orientado em vez de uma medida não polarizada, pois a medida polarizada em monocristais orientados permite a classificação correta dos modos normais de vibração, identificando, com precisão, as espécies de simetria que constituem as bandas do espectro. Esta vantagem é confirmada porque, em uma medida polarizada, os modos são devidamente selecionados por configuração de polarização. Assim, se ocorrer o risco de um modo sobrepor outro, basta utilizar outra configuração de polarização a fim de encontrar, realmente, a posição individual do modo sobreposto. Essa análise, em muitos casos, não pode ser feita na medida não polarizada porque todos os modos estão unidos sem nenhuma configuração, o que acaba comprometendo a identificação de algumas bandas. Levando em consideração a medida polarizada, o efeito da variação de temperatura pode auxiliar no desmembramento dos modos, tornando-os mais evidentes. No caso geral de aminoácidos, ao baixar a temperatura, geralmente espera-se que as bandas mais largas se desdobrem, porém isso não ocorre constantemente em todo espectro, apenas em algumas regiões.

4.3.1.1 Região de 70 a 220 cm⁻¹

Nesta primeira região, conforme mostram as Figs. 30 e 32, para as polarizações Z(XX)Z e Z(XY)Z, respectivamente, situam-se os modos com baixas frequências e, de acordo com os cálculos DFT, têm atribuições de vibrações da rede cristalina. Com a mudança de temperatura, podemos perceber que os modos vibracionais sofrem alterações tais como estreitamento das bandas e deslocamento. Ao baixar a temperatura, espera-se que os modos sofram deslocamentos para a direita em relação ao espectro da temperatura ambiente (*blueshift*), isto é, para maiores números de onda e, observando o espectro, podemos constatar isto. A explicação para isto se deve ao fato de que, com a diminuição da temperatura, a rede cristalina sofre contração, reduzindo as distâncias interatômicas e, como resultado, influenciará num aumento da interação dos íons. Dessa forma, a amplitude dos modos vibracionais será afetada ocasionando um aumento de intensidade, além do

aumento da energia de vibração, fazendo com que os modos sofram deslocamento. Os comportamentos dos modos vibracionais, nas duas polarizações, em função da temperatura podem ser visualizados na Figs. 31 e 33.

Na configuração (XX), o modo situado em 132 cm^{-1} é intenso à temperatura ambiente. À medida que a temperatura vai baixando, ele tem um comportamento anômalo: até a temperatura de 210 K, ele apresenta intensidade quase constante, com o respectivo estreitamento da banda. Quando chega na temperatura de 180 K, o modo sofre uma queda de intensidade, porém esta perda é compensada à medida que a temperatura é diminuída. Um ponto importante é que, mesmo tendo este comportamento, o modo segue a tendência natural dos fônons (aumento da energia de interação com a diminuição da temperatura). O comportamento dos modos nesta região espectral pode ser visualizado na Fig. 31, onde se vê que eles estão de acordo com o movimento normal dos fônons.

Na configuração (XY), o modo situado em 111 cm^{-1} teve sua apresentação bem mais evidente do que na configuração (XX). Na configuração (XY), percebemos claramente o estreitamento do modo, além de sofrer deslocamento para maiores frequências. Outro modo, que está em evidência nesta polarização, é o situado em 156 cm^{-1} . Este modo possui o mesmo comportamento do modo em 132 cm^{-1} , da configuração (XX). Por ser um modo vibracional externo, está sujeito à vibrações de rotação e translação da rede cristalina, justificando, portanto, o comportamento anômalo.

4.3.1.2 Configuração Z(XX)Z

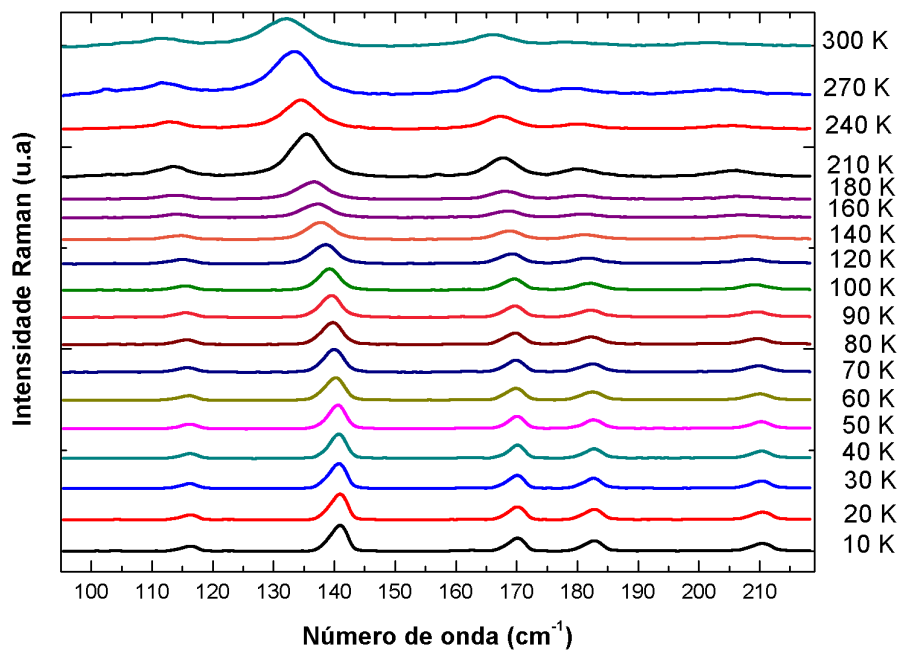


Figura 30 – Espectro Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ para baixas temperaturas, na configuração Z(XX)Z.

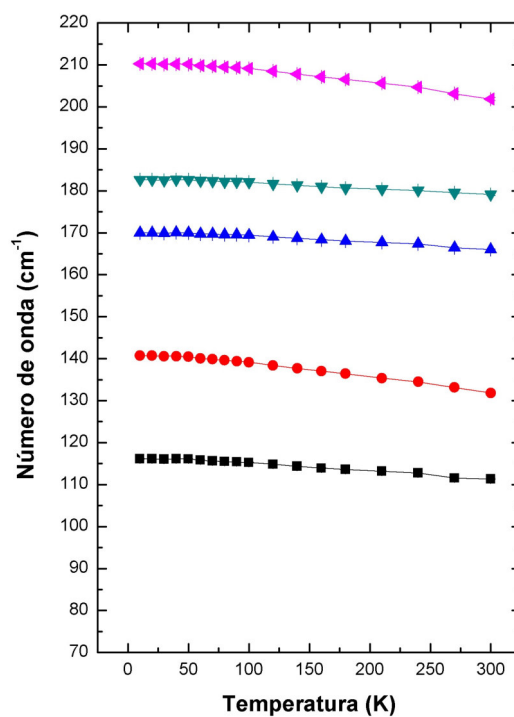


Figura 31 – Comportamento dos modos em função da temperatura, na configuração Z(XX)Z.

4.3.1.3 Configuração Z(XY)Z

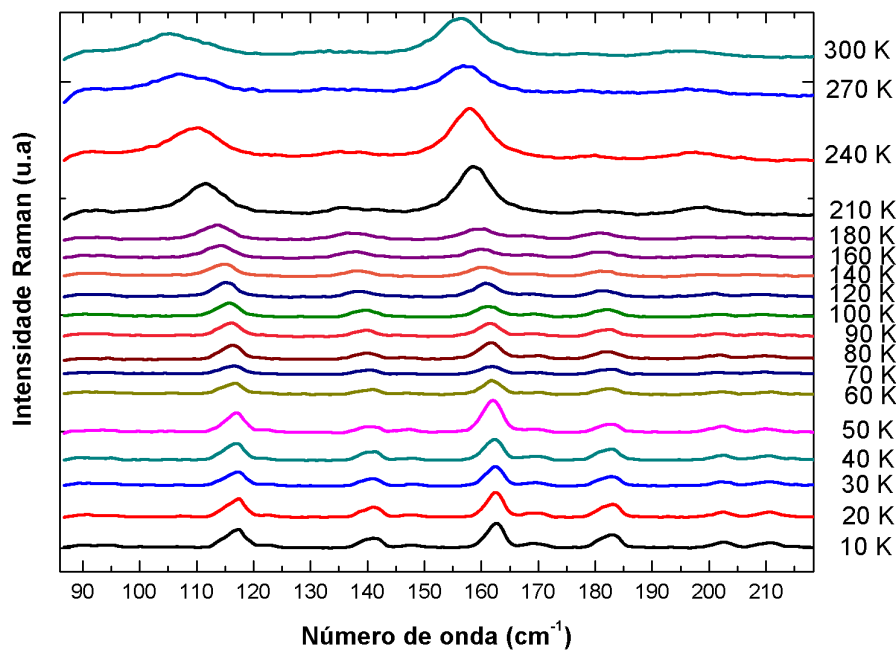


Figura 32 – Espectro Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ para baixas temperaturas, na configuração Z(XY)Z.

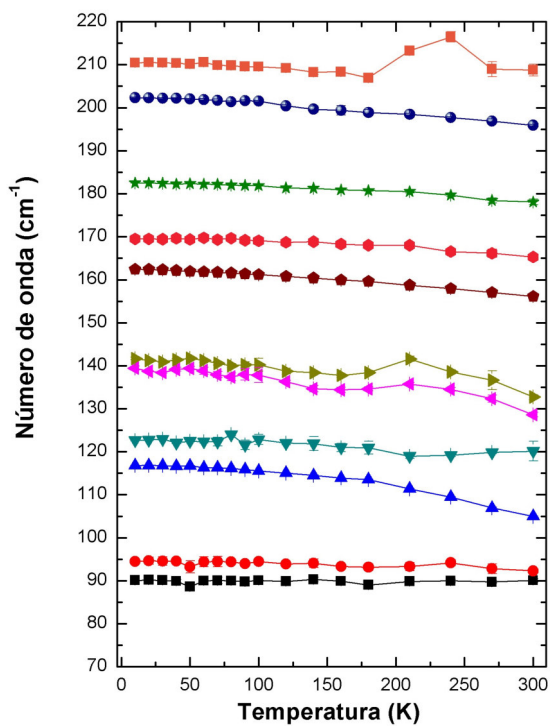


Figura 33 – Comportamento dos modos em função da temperatura, na configuração Z(XY)Z.

4.3.1.4 Região de 220 a 1000 cm^{-1}

A Fig. 34 apresenta o espectro Raman à baixas temperaturas para o cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Esta região é de grande relevância, pois os modos vibracionais têm atribuições do metal-ligante. É a partir dessa região que algumas bandas começam a se separar, modos que não são tão nítidos na temperatura ambiente, em baixas temperaturas se tornam mais evidentes. A Fig. 35 mostra o comportamento desses modos nessa região.

Esta região é constituída de vibrações dos tipos estiramentos simétrico e assimétrico, torsão e dobramento. Na configuração (XX), à temperatura ambiente existe uma banda, largura mediana, situada, aproximadamente, em 233 cm^{-1} , porém a partir da temperatura de 120 K ela começa a se desdobrar. Este desdobramento é bem mais evidente quando chega na temperatura de 90 K, resultando em duas bandas e a justificativa é que esses modos têm uma combinação vibracional de torsão (τ) e balanço (ρ), sendo que a torsão é uma vibração do tipo: $\tau(\text{CNNiN})$. Há um comportamento não esperado para o modo situado em 848 cm^{-1} , com atribuição $\nu(\text{CO}) + \varphi(\text{OCOC})$, pois este perde intensidade com a diminuição da temperatura. Na Fig. 34, observa-se que alguns modos têm o comportamento esperado, de aumentar a frequência com a diminuição da temperatura e alguns praticamente não mudam de posição.

Na configuração (XY), os efeitos são semelhantes com os mesmos modos, porém com um detalhe: com a diminuição da temperatura, as bandas diminuem de intensidade mesmo com a energia de vibração aumentando. Os efeitos de desdobramentos dos modos não são tão nítidos quanto na configuração (XX), porém com a tendência natural dos fônons. O comportamento de alguns modos na configuração (XY)(Fig. 37) apresenta oscilações, mas sempre tendendo a um aumento de energia.

4.3.1.5 Configuração Z(XX)Z

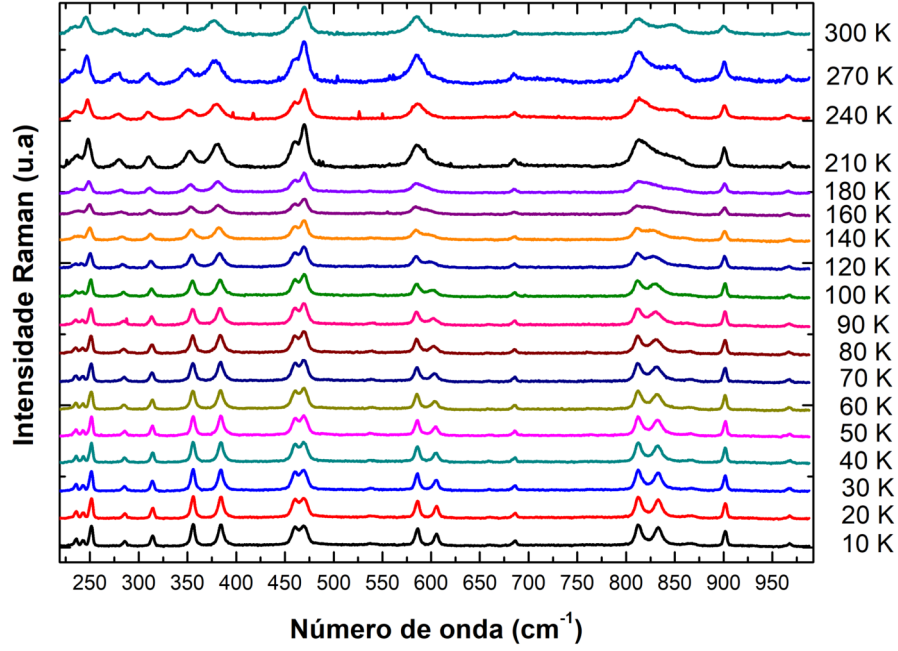


Figura 34 – Espectro Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ para baixas temperaturas, na configuração Z(XX)Z.

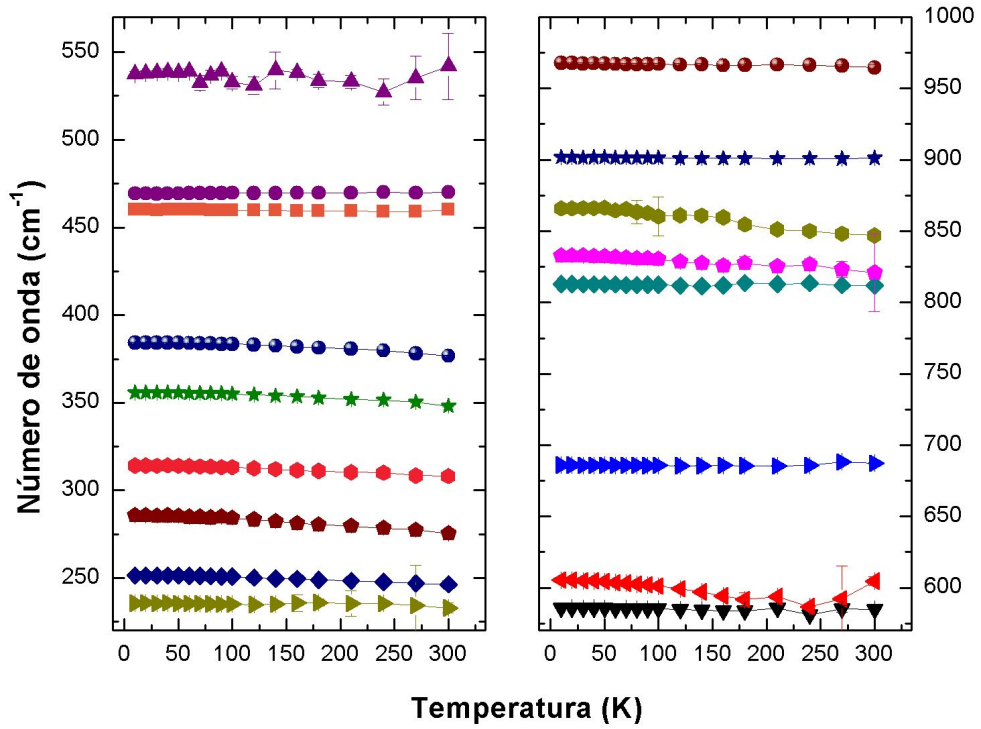


Figura 35 – Comportamento dos modos em função da temperatura, na configuração Z(XX)Z .

4.3.1.6 Configuração Z(XY)Z

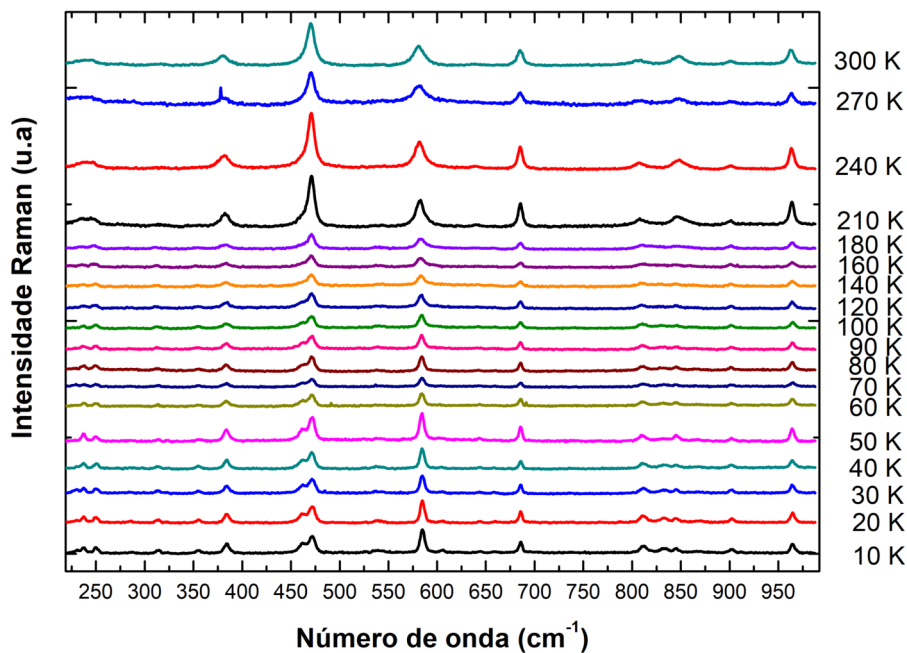


Figura 36 – Espectro Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ para baixas temperaturas, na configuração Z(XY)Z.

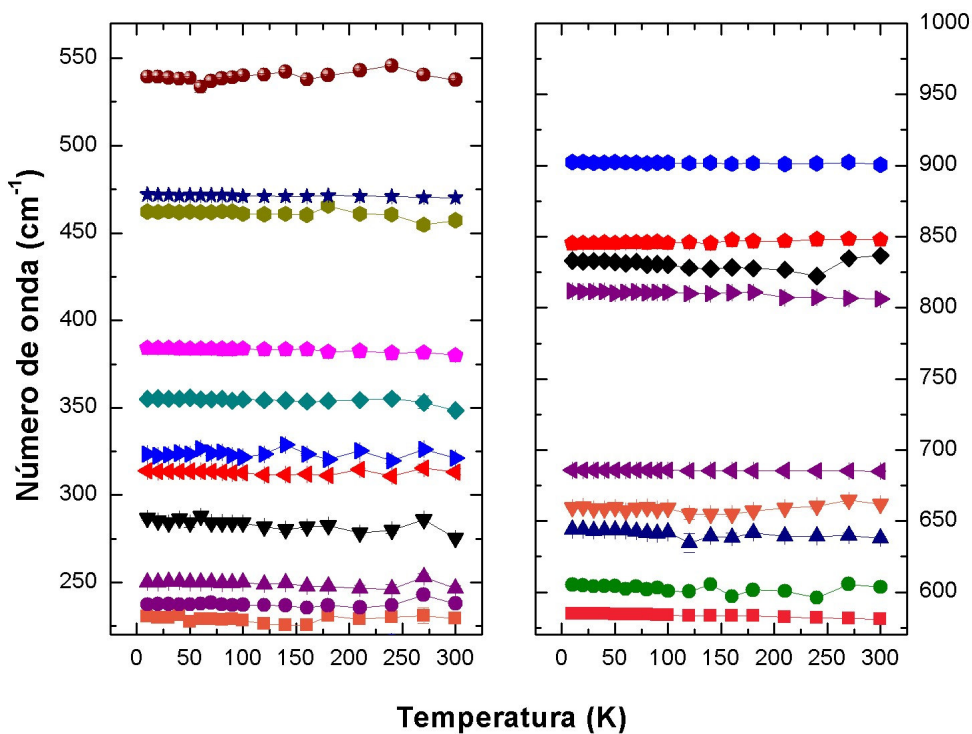


Figura 37 – Comportamento dos modos em função da temperatura, na configuração Z(XY)Z.

4.3.1.7 Região de 1000 a 1700 cm^{-1}

Nesta terceira região, apresentamos na Fig. 38 o espectro do cristal de Ni(II)(L-treonina)₂(H₂O)₂ à baixas temperaturas e, na Fig. 39, o comportamento das bandas com função da temperatura.

Nesta região, para a configuração (XX), a maioria dos modos vibracionais sofrem um leve deslocamento, em torno de 5 cm^{-1} , para maiores frequências com a diminuição da temperatura. Apenas os modos localizados em 1265 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} , atribuídos respectivamente aos modos $\delta(\text{CCH})$ e $\eta(\text{CH})$, não sofrem alteração nas suas posições.

Diferentemente da polarização Z(XX)Z, os primeiros modos da polarização Z(XY)Z são bem intensos para as temperaturas de 300 K, 270 K, 240 K e 210 K. Da mesma forma que na configuração Z(XX)Z, a maioria das bandas seguem a tendência natural dos fônons, com um leve deslocamento para a direita. Apenas o modo localizado em 1307 cm^{-1} , atribuído a vibração $\nu(\text{CO})$, apresenta um leve deslocamento para menores frequências.

4.3.1.8 Configuração Z(XX)Z

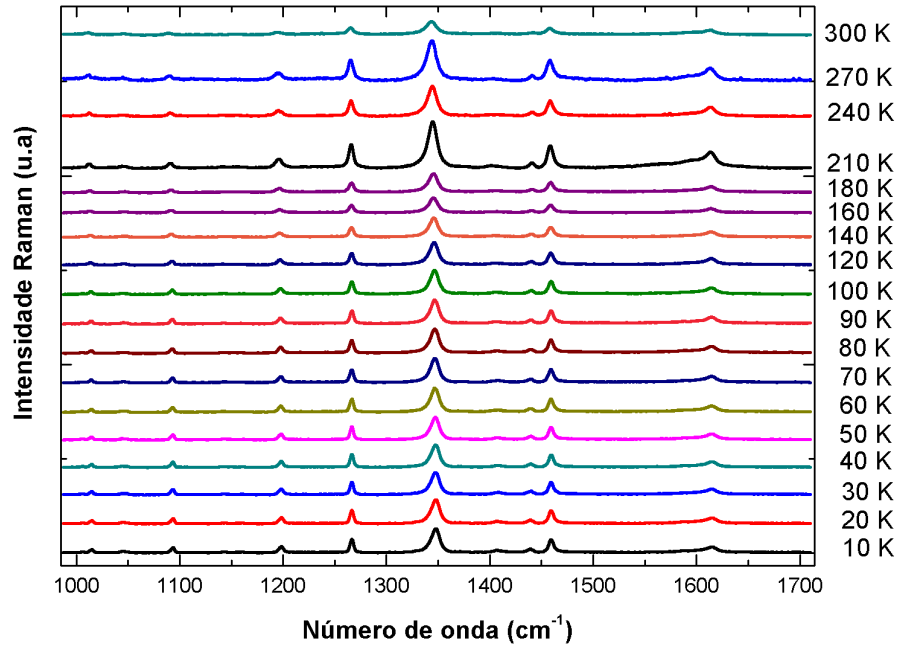


Figura 38 – Espectro Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ para baixas temperaturas, na configuração Z(XX)Z.

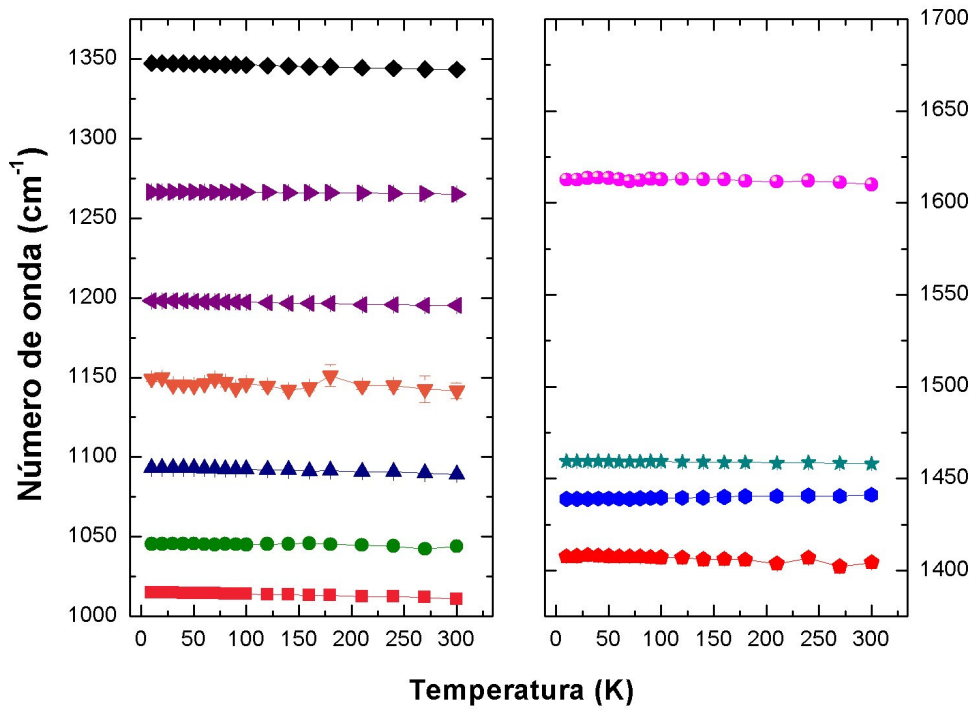


Figura 39 – Comportamento dos modos em função da temperatura, na configuração Z(XX)Z.

4.3.1.9 Configuração Z(XY)Z

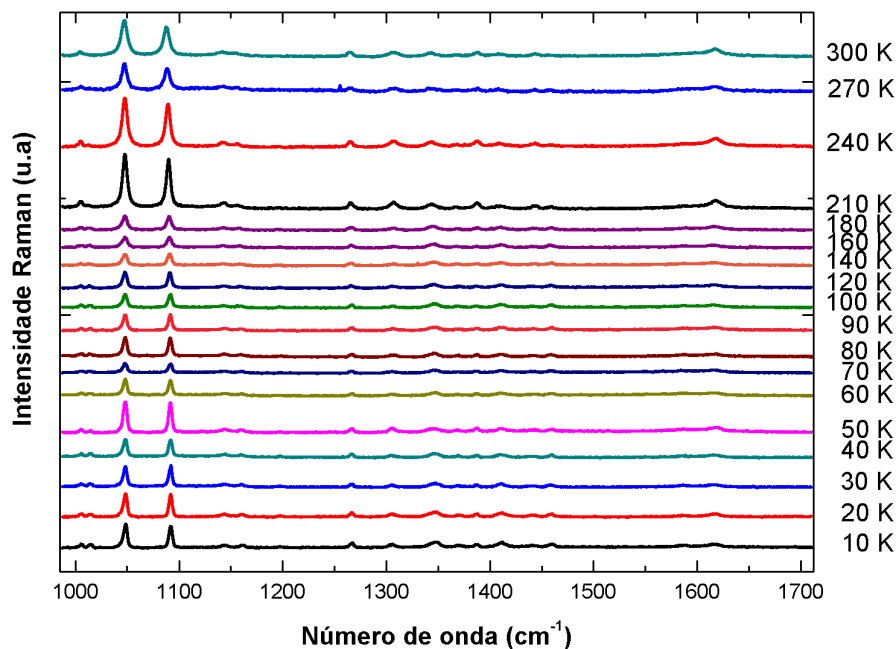


Figura 40 – Espectro Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ para baixas temperaturas, na configuração Z(XY)Z.

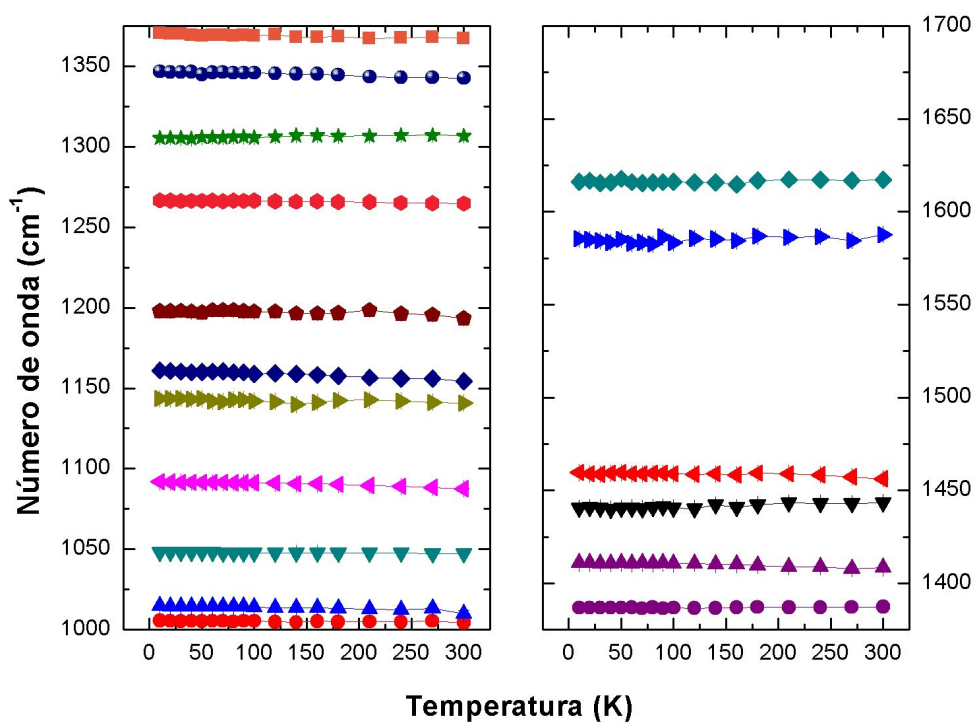


Figura 41 – Comportamento dos modos em função da temperatura, na configuração Z(XY)Z.

4.3.1.10 Região de 2600 a 3500 cm^{-1}

Esta última região é composta de modos com atribuições vibracionais do tipo estiramentos: $\nu_s(\text{CH})$, $\nu_{as}(\text{CH})$, $\nu_s(\text{NH})$ e $\nu_{as}(\text{NH})$. Houve pequenos deslocamentos na direção de maiores números de onda. A Fig. 42 apresenta estas mudanças em função da temperatura e a Fig. 43 mostra o comportamento detalhado das bandas como função da temperatura.

Na configuração (XX) não foram encontrados desdobramentos dos modos. No geral, apenas pequenos deslocamentos de algumas bandas para maiores energias e outras para menores energias. Algo interessante é que à temperatura de 90 K um modo pode ser visualizado em 3083 cm^{-1} , onde este não pode ser visualizado à temperatura ambiente, pois é a partir da temperatura de 120 K que ele começa a estreitar. Porém isso não pode servir de argumento que houve transição de fase. Na verdade, a banda já existe, ela só não é evidenciada à temperaturas acima de 120 K. Outra observação que pode ser feita é que as bandas (2873 cm^{-1} e 2910 cm^{-1}) atribuídas as vibrações $\nu_s(\text{CH})$ se deslocam para menores frequências e a banda (2984 cm^{-1}) atribuída a vibração $\nu_{as}(\text{CH})$ se desloca para maiores frequências. Já as bandas atribuídas a vibrações $\nu_s(\text{NH})$ e $\nu_{as}(\text{NH})$ se deslocam para menores frequências ou praticamente não mudam de posição, com a diminuição da temperatura.

Nesta região, observando com detalhes a configuração (XY), alguns modos se comportam como esperado quando a temperatura é diminuída. Mas o modo em 2910 cm^{-1} sofre deslocamentos para menores frequências. Além disso, a banda situada em 2939 cm^{-1} tem desdobramento em duas bandas, que são evidenciadas a partir da temperatura de 40 K e, quando chega à temperatura de 10 K (mínima), as bandas já se encontram bem separadas. De modo geral, não houve aparecimento nem desaparecimento de modos a fim de constatar alguma transição de fase estrutural. Portanto, fica evidente que o cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, à baixas temperaturas, permanece na mesma estrutura cristalina.

4.3.1.11 Configuração Z(XX)Z

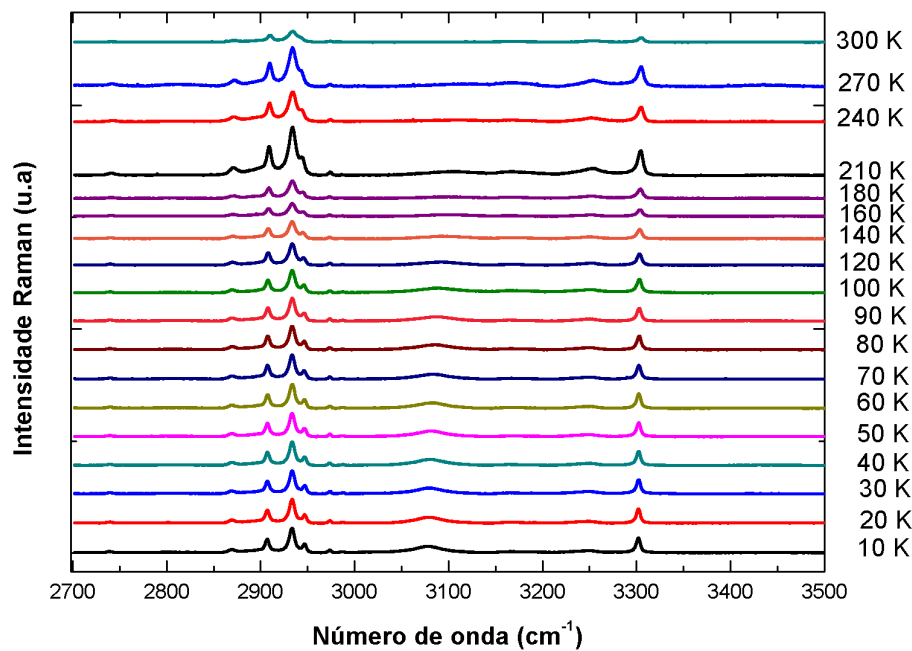


Figura 42 – Espectro Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ para baixas temperaturas, na configuração Z(XX)Z.

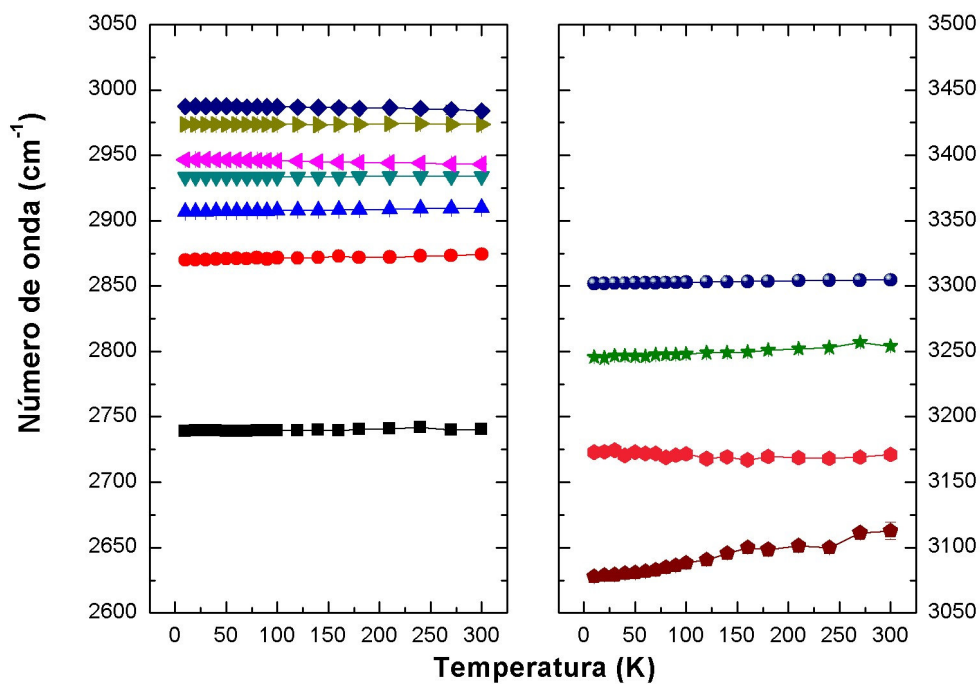


Figura 43 – Comportamento dos modos em função da temperatura, na configuração Z(XX)Z.

4.3.1.12 Configuração Z(XY)Z

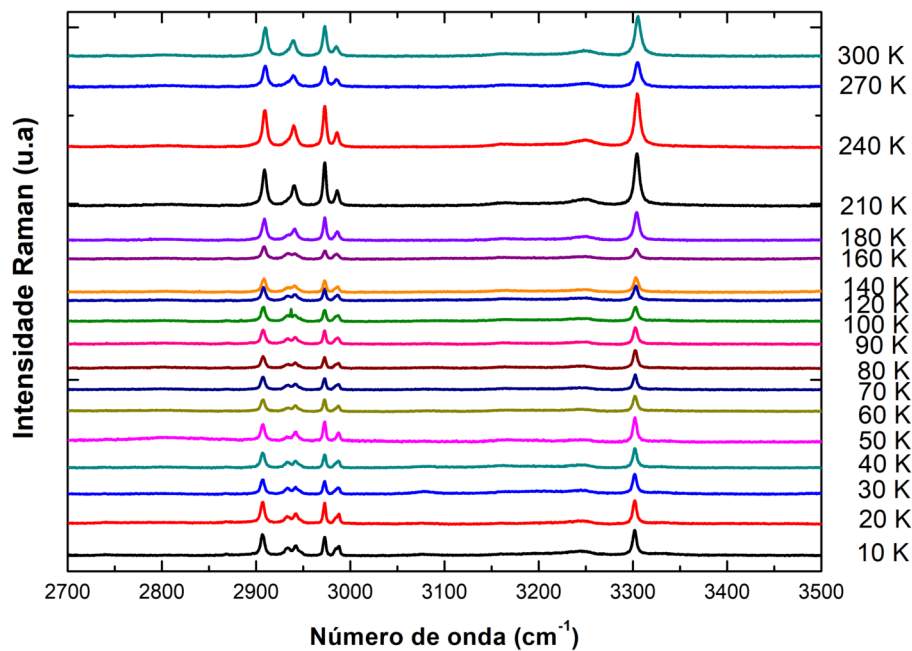


Figura 44 – Espectro Raman do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ para baixas temperaturas, na configuração Z(XY)Z.

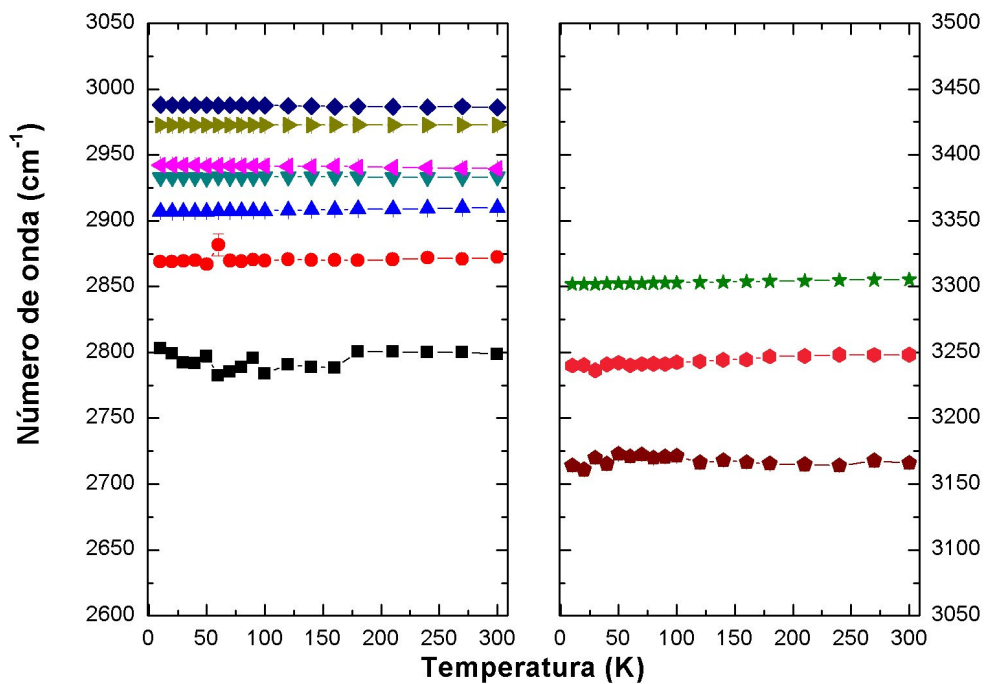


Figura 45 – Comportamento dos modos em função da temperatura, na configuração Z(XY)Z.

5 Conclusão

A realização da síntese de monocristais de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, pelo método de evaporação lenta, foi concluída com êxito. Utilizando a proporção 2 mols de L-treonina para 1 mol de cloreto de níquel hexahidratado, conseguimos obter vários monocristais com $\text{pH} = 8,5$, com boa qualidade. Aplicando a técnica de difração de Raios-X, juntamente com o método Rietveld, foi possível confirmar que os cristais obtidos cristalizam na forma ortorrômbica, com grupo espacial $C222_1$ e parâmetros de rede bem próximos de trabalhos previamente publicados.

No estudo vibracional por espectroscopia Raman em temperatura ambiente, foram realizadas medidas nas polarizações $Z(\text{XX})Z$ e $Z(\text{XY})Z$, onde foi possível classificar, com o auxílio da atribuição por meio do PED, os modos vibracionais do cristal de $\text{Ni(II)(L-treonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Através dessa análise, auxiliada à teoria de grupos, pudemos constatar que os modos vibracionais estão divididos apenas em duas espécies de simetria, A e B_1 . Na região central de frequência, evidenciamos as contribuições dos modos vibracionais que contêm o elemento níquel, o metal que forma o complexo com a L-treonina. Nesta região foi constatado que o níquel juntamente com os elementos que constituem a L-treonina, com exceção do hidrogênio, contribuem para as vibrações do tipo deformação fora do plano, torsão, estiramentos simétrico e assimétrico e dobramento. E, por fim, a última região, denominada de altas frequências, encontramos atribuições que já eram esperadas, por serem vibrações características de todos os aminoácidos: os estiramentos simétricos $\nu_s(\text{NH})$, que, para o cristal deste trabalho, são duplamente degenerados. Os estiramentos assimétricos $\nu_{as}(\text{NH})$ também tiveram dupla degenerescência.

O estudo vibracional em baixas temperaturas também foi realizado e os resultados revelaram que a maioria dos modos vibracionais seguem a tendência natural dos fônons (deslocamento para maiores energias com a diminuição da temperatura). Alguns modos na região de altas frequências mostraram um deslocamento para menores energias com a diminuição da temperatura, mas isto já foi observado em alguns modos desta região espectral em cristais orgânicos e semi-orgânicos.

Referências

- 1 de MENEZES, A. S. **Difração múltipla de Raios-X no estudo das propriedades estruturais da L-histidina hidrocloreídrica mohidratada**. Campinas, São Paulo: [s.n.], 2006. 69 f p. Citado na página 17.
- 2 JR, R. d. S. F. **Estudo da transformação de fase do cristal de L- isoleucina.HCl.H₂O**. Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz: [s.n.], 2016. 69 f p. Citado na página 17.
- 3 MARTHO, G. R., A. e. **Biologia das células**. São Paulo: Moderna, 2004. p. 464 p. Citado na página 18.
- 4 EDUCATION, G. **Story of protein**. Disponível em: <http://geneticeducation.co.in/story-of-protein/>. Acesso em: 08 agosto 2019. Citado na página 18.
- 5 EDUCATION, N. **An Evolutionary Perspective on Amino Acids**. Disponível em: <https://www.nature.com/scitable/topicpage/an-evolutionary-perspective-on-amino-acids-14568445/>. Acesso em: 08 agosto 2019. Citado na página 18.
- 6 MAIA, D. J., A. B. e. **Universo da Química**. São Paulo: FTD, 2005. p. 680 p. Citado na página 18.
- 7 MICHIGAN, U. of. **Introduction to Proteins and Amino Acids**. Disponível em: https://www.michigan.gov/documents/explorelabscience/Introduction_to_proteins_and_amino_acids_571576_7.pdf. Acesso em: 09 agosto 2019. Citado na página 18.
- 8 HAMES, B. D.; HOOPER, N. M. **Biochemistry**. United Kingdom: BIOS Scientific Publishers Limited, 2000. p. 422 p. Citado na página 19.
- 9 MACÊDO, A. R. S. **Propriedades estruturais e magnéticas do cristal de Ni(II)(L-treonina)₂(H₂O)₂**. Universidade Federal do Maranhão, São Luís: [s.n.], 2015. 85 f p. Citado 4 vezes nas páginas 20, 22, 25 e 67.
- 10 BALDEZ, T. S. **Estudo estrutural, térmico e vibracional do cristal de bis(L-alaninato) de níquel(II) dihidratado**. Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz: [s.n.], 2016. 79 f p. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 22.
- 11 NISHIDA, A. M. B. e. a. **Aminoácidos**. São Paulo: [s.n.], 2016. p. 118 p. Citado na página 20.
- 12 STOKER, H. S. **General, Organic and Biological Chemistry**. [S.l.]: Belmont: Brooks/Cole, 2010. Citado na página 20.
- 13 HOLANDA, R. O. **Propriedades vibracionais de L-treonina e D-treonina sob altas pressões**. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: [s.n.], 2014. 120 f p. Citado na página 21.

- 14 MAIA, J. R. **Estudo do L-histidinato de níquel(II) monohidratado sob condições extremas de temperatura e pressão por espectroscopia Raman**. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: [s.n.], 2014. 107 f p. Citado na página 21.
- 15 RODRIGUES, J. A. O. **Estudo estrutural e vibracional do cristal tris(glicinato) de cromo(III) monohidratado em função da temperatura**. Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz: [s.n.], 2018. 109 f p. Citado na página 22.
- 16 MOTTA, V. T. **Introdução à bioquímica. Bioquímica**. [S.l.]: Medbook, 2011. Citado na página 22.
- 17 WU, G. **Amino Acids: Biochemistry and Nutrition**. New York: CRC Press, 2013. p. 503 p. Citado na página 22.
- 18 KIDD, M. T.; KERR, B. J. L-threonine for poultry: A review. **J. Appl. Poultry Res.**, v. 5, p. p. 358–367, 1996. Citado na página 22.
- 19 SILVA, B. L. e. a. Polarized raman spectra and infrared analysis of vibrational modes in l-threonine crystals. **Brazilian Journal of Physics**, v. 28, p. p. 19–24, 1998. Citado 3 vezes nas páginas 22, 24 e 60.
- 20 SILVA, B. L. e. a. High-pressure raman spectra of l-threonine crystal. **Journal of Raman spectroscopy**, v. 31, p. p. 519–522, 2000. Citado 3 vezes nas páginas 22, 24 e 26.
- 21 LUKYANOVA, V. A. e. a. Thermodynamic properties of l-threonine. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 116, p. p. 248–252, 2018. Citado na página 22.
- 22 YANG, Z.; LIAO, S. F. Physiological effects of dietary amino acids on gut health and functions of swine. **Frontiers in Veterinary Science**, v. 6, 2019. Citado na página 22.
- 23 GENERALIC. **Glossário Químico**. Disponível em: <<https://glossary.periodni.com>>. Acesso em: 14 agosto 2019. Citado na página 22.
- 24 QUESADA-MORENO, M. M. e. a. Conformational landscape of l-threonine in neutral, acid and basic solutions from vibrational circular dichroism spectroscopy and quantum chemical calculations. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 24, p. p. 1537–1547, 2013. Citado na página 23.
- 25 PRAZYN, T. L. e. a. Dft-study of pressure-induced phase transition in l-threonine. **Journal of Molecular Structure**, v. 1196, p. p. 271–279, 2019. Citado na página 23.
- 26 TULIP, P. R.; CLARK, S. J. Structural and electronic properties of l-amino acids. **Physical Review B**, v. 71, 2005. Citado na página 23.
- 27 KRISHNAN, R. e. a. Birefringence, photo luminous, optical limiting and third order nonlinear optical properties of glycinium phosphite (glp) single crystal: A potential semi organic crystal for laser and photonics applications. **Materials Research**, v. 21, p. p. 5, 2018. Citado na página 24.
- 28 COLE, J. M. e. a. Concerted mitigation of o...h and c(π)...h interactions prospects sixfold gain in optical nonlinearity of ionic stilbazolium derivatives. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, p. p. 21, 2015. Citado na página 24.

- 29 RAJESH, P., P.; RAMASAMY, P. Growth and characterization of organic nlo material: Clobetasol propionate. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, p. p. 16, 2015. Citado na página 24.
- 30 SIVASUBRAMANI, V. e. a. Growth of organic nonlinear optical (nlo) ammonium d,l-tartrate (amt) single crystal by conventional and unidirectional method and its characterization. **Materials Research Innovations**, p. p. 9, 2016. Citado na página 24.
- 31 JR, J. J. e. a. R. Optical properties of l-threonine. **Optical Materials**, v. 22, p. p. 235–240, 2003. Citado na página 24.
- 32 SHOEMAKER, D. e. a. The crystal structure of l-threonine. **J. Am. Chem. Soc.**, p. p. 2328–2349, 1950. Citado na página 24.
- 33 RAMANADHAM, M. e. a. Structure determination of ls-threonine by neutron diffraction. **Pramana**, v. 1, p. p. 247–259, 1973. Citado na página 24.
- 34 JANCZAK, J. e. a. L-threonine at 12k. **Acta Cryst.**, C53, p. p. 1901–1904, 1997. Citado na página 24.
- 35 HOLANDA, R. O. e. a. New pressure-induced phase transitions of l-threonine crystal: A raman spectroscopic study. **Journal of Molecular Structure**, p. p. 160–165, 2015. Citado na página 24.
- 36 LEMAY, H., B.; BURSTEN, E. **Química Ciência Central**. [S.l.]: LTC, 1999. Citado na página 24.
- 37 ESTRADER, M. e. a. Synthesis, characterization and magnetic properties of six new copper(ii) complexes with aminoacids as bridging ligand, exhibiting ferromagnetic coupling. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, p. p. 3963–3969, 2008. Citado na página 25.
- 38 GSCHWIND, F. e. a. Poly[di-[mu]-glycinato-copper(ii)]: a two-dimensional coordination polymer. **Acta Crystallographica**, E67, p. p. 1218–1219, 2011. Citado na página 25.
- 39 ROBERT, F. e. a. Crystal and molecular structure of tris(glycinato)chromium(iii) monohydrate, $\text{cr}(\text{c}_2\text{h}_4\text{no}_2)_3 \cdot \text{h}_2\text{o}$. **Inorg. Chem.**, v. 10, p. p. 1468–1473, 1971. Citado na página 25.
- 40 AMIRTHALINGAM, V.; MURALIDHARAN, K. V. **Pramana**, v. 4, p. p. 83, 1975. Citado na página 25.
- 41 HÄMÄLÄINEN, R. **Fin. Chem. Lett.**, p. p. 113–117, 1977. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 45.
- 42 RIZZI, A. C. e. a. Structure and magnetic properties of layered high-spin $\text{co(ii)}(\text{l-threonine})_2(\text{h}_2\text{o})_2$. **Inorganic Chemistry**, v. 42, p. p. 4409–4416, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 45.
- 43 KRYLOVA, L. F. e. a. Stereoisomeric complexes of pt(ii) with threonine and allothreonine. **Journal of Structural Chemistry**, v. 51, p. p. 1152–1163, 2010. Citado na página 25.

- 44 KRYLOVA, L. F. e. a. Stereoisomeric pd(II) complexes with serine, threonine, and allothreonine. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, v. 56, p. p. 52–60, 2011. Citado na página 25.
- 45 KRYLOVA, L. F. e. a. Stereoisomeric pt(IV) complexes with threonine. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, v. 38, p. p. 363–372, 2012. Citado na página 25.
- 46 TIAN, Ju-Mei.; ZANG, Jing-Ping. Syntheses, structures and circular dichroism spectroscopy of chiral complexes $[\text{Co}(\text{l/d-thr})_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$. **Chin. J. Inorg. Chem.**, v. 34, p. p. 195–200, 2018. Citado na página 25.
- 47 MELO, E. B. **Síntese e determinação da estrutura do complexo $\text{Ni(II)(L-threonina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ por difração de Raios-X em monocristais**. Universidade Federal do Maranhão, São Luís: [s.n.], 2015. 81 f p. Citado 3 vezes nas páginas 25, 43 e 45.
- 48 FREIRE, P. T. C. e. a. Polarized raman spectra and infrared analysis of vibrational modes in l-threonine crystals. **Braz. J. Phys.**, v. 28, p. p. 19–24, 1998. Citado na página 26.
- 49 CAVAGNAC, A. L. O. e. a. High-temperature raman study of l-alanine, l-threonine and taurine crystals related to thermal decomposition. **Physica B**, v. 484, p. p. 22–26, 2016. Citado na página 26.
- 50 MAIA, J. R. e. a. Ft-ir and raman spectra and dft calculations on bis(l-histidinato)nickel(ii) monohydrate. **Journal of Molecular Structure**, v. 1054-1055, p. p. 143–149, 2013. Citado na página 26.
- 51 MAIA, J. R. e. a. High pressure studies on bis(l-histidinato)nickel(ii) monohydrate. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 189, p. p. 258–264, 2018. Citado na página 26.
- 52 DINIZ, R. M. C. S. e. a. Vibrational and thermal studies on bis(l-glutaminato)copper(ii). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 205, p. p. 603–613, 2018. Citado na página 26.
- 53 BALDEZ, T. S. e. a. New structural phases of $[\text{bis}(\text{l-alaninato})\text{diaqua}]$ nickel(ii) dihydrate crystal. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 214, p. p. 294–301, 2019. Citado na página 26.
- 54 MARCU, A. e. a. Structural investigations of some metallic complexes with threonine as ligand. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 10, p. p. 830–833, 2008. Citado na página 26.
- 55 SUBHASHINI, R. e. a. Growth and characterization of bis(l-threonine) copper(ii) monohydrate single crystals: A semiorganic second order nonlinear optical material. **Optical Materials**, v. 62, p. p. 357–365, 2016. Citado na página 26.
- 56 KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. [S.l.]: Wiley, 1978. Citado na página 27.
- 57 CAMARGO, T. **Estruturas Cristalinas**. Disponível em: http://www.trajanocamargo.com.br/wp-content/uploads/2012/05/Estrutura_Cristalina_materialde Citado na página 28.

- 58 LADD, M. F. C. **Symmetry in molecules and crystals**. [S.l.]: Ellis Horwood, 1989. Citado na página 30.
- 59 FAZZIO, A.; WATARI, K. **Introdução a teoria de grupos: com aplicações em moléculas sólidos**. [S.l.]: Ufsm, 1998. Citado na página 30.
- 60 TANABE, Y., I.; ONODERA, Y. **Group theory and its applications in physics**. [S.l.]: Springer, 1996. Citado na página 30.
- 61 MCWEENY, R. **Symmetry: An introduction to group theory and its applications**. [S.l.]: Dover publications, 2002. Citado na página 30.
- 62 BRILLOUIN, L. Diffusion de la lumière et des rayons x par un corps transparent homogène. **Ann. Phys.**, v. 9, p. p. 88–122, 1922. Citado na página 33.
- 63 SMEKAL, A. Zur quantentheorie der dispersion. **Naturwissenschaften**, v. 11, p. p. 873–875, 1923. Citado na página 33.
- 64 SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach**. [S.l.]: Jhon Wiley & Sons, LTD., 2003. Citado na página 34.
- 65 RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, p. p. 501–502, 1928. Citado na página 34.
- 66 LANDSBERG, G.; MANDELSTAM, L. A new occurrence in the light diffusion of crystals. **Naturwissenschaften**, v. 16, p. p. 557; 772, 1928. Citado na página 34.
- 67 SINGH, R.; RIESS, F. The 1930 nobel prize for physics: A close decision? **The Royal Society**, v. 55, p. p. 267–283, 2001. Citado na página 34.
- 68 MACHADO, M. A. C. **Estudo por espalhamento Raman de efeitos anarmônicos e transição de fase do PbTiO_3 : Sm^{3+} induzidos por pressão hidrostática e variação de temperatura**. São Carlos, São Paulo: [s.n.], 2007. 172 f p. Citado na página 34.
- 69 JOYA, M. R. **Estudo por espalhamento Raman dos efeitos de desordem química e estrutural no espectro de fônons do InSb indentado**. São Carlos, São Paulo: [s.n.], 2004. 90 f p. Citado na página 34.
- 70 CORREA, A. **Estudo do espectro de fônons das perovskitas $\text{A}_2\text{NiB}''\text{O}_6$ ($\text{A}=\text{Sr}$, Ba ; $\text{B}''=\text{W}$, Mo) em função da temperatura**. São Luís, MA: [s.n.], 2018. 67 f p. Citado na página 35.
- 71 STACKEXCHANGE. **Is carbon dioxide IR inactive?** Disponível em: <https://chemistry.stackexchange.com/questions/19119/is-carbon-dioxide-ir-inactive>. Citado na página 35.
- 72 BOYACI, I. H. e. a. Dispersive and ft-raman spectroscopic methods in food analysis. **RSC Adv.**, v. 5, p. p. 56606–56624, 2015. Citado na página 36.
- 73 XIAN, Zhu., G. Q.; XUELIANG, Wan. Raman spectra of amino acids and their aqueous solutions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 78, p. p. 1187–1195, 2011. Citado na página 41.

- 74 NETO, A. M. B. **Estudo do efeito da anarmocidade e desordem induzida em filmes de GaAs_{1-x}N_x, por espectroscopia Raman**. Distrito Federal, Brasília: [s.n.], 2010. 106 f p. Citado na página 41.
- 75 GRIMME, S. e. a. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94elements h-pu. **J. Chem. Phys.**, v. 132, p. p. 154104, 2010. Citado na página 43.
- 76 NEESE, F. The orca program system. **Comput. Mol. Sci.**, v. 2, p. p. 73–78, 2012. Citado na página 43.
- 77 NEESE, F. Software uptade: the orca program system, version 4.0. **Comput. Mol. Sci.**, v. 8, p. p. 1–6, 2018. Citado na página 43.
- 78 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. p. A1133–A1138, 1965. Citado na página 43.
- 79 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. p. 5648, 1993. Citado na página 43.
- 80 YANG, W., L.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, p. p. 785–789, 1988. Citado na página 43.
- 81 WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for h to rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, p. p. 3297–3305, 2005. Citado na página 43.
- 82 BARONE, V.; COSSI, M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, p. p. 1995–2001, 1998. Citado na página 43.
- 83 MEDCRAFT, C. e. a. Aromatic embedding wins over classical hydrogen bonding – a multi-spectroscopic approach for the diphenyl ether–methanol complex. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. p. 25975–25983, 2016. Citado na página 43.
- 84 KERESZTURY, G. e. a. Vibrational spectra of monothiocarbamates-ii.'ir and raman spectra, vibrational assignment, conformational analysis and *ab initio* calculations of s-rnethyl-n,n-dimethylthiocarbamate. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 49, p. p. 2007–2026, 1993. Citado na página 43.
- 85 JAMRÒZ, M. H. Vibrational energy distribution analysis (veda): Scopes and limitations. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 114, p. p. 220–230, 2013. Citado na página 43.
- 86 RIZZI, A. C. e. a. Structure and single crystal epr study of cu(ii)(l-threonine)₂(h₂o)₂. **Inorganica Chimica Acta**, v. 305, p. p. 19–25, 2000. Citado na página 45.
- 87 BAUMAN, R. P., R.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, p. p. 253, 1981. Citado 4 vezes nas páginas 48, 49, 51 e 55.
- 88 SHARMA, B. D. Crystallographic and spectroscopic symmetry notations. **Journal of Chemical Education**, v. 59, p. p. 554–557, 1982. Citado na página 48.

- 89 FATELEY, W. G. e. a. **Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1972. Citado na página 49.
- 90 NAKAMOTO, K. **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. United States: John Wiley Sons, Inc., 1970. ISBN ISBN 471 62980 4. Citado na página 52.
- 91 SINGH, J. S. Infrared and raman spectra for amino group and c=o stretching modes in biomolecule 5-aminouracil. **Spectroscopy Letters**, v. 41, p. p. 122–127, 2008. Citado na página 52.
- 92 ITO, K.; BERNSTEIN, H. J. The vibrational spectra of the formate, acetate, and oxalate ions. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 34, p. p. 170–178, 1956. Citado na página 52.
- 93 KUMAR, G. R.; RAJ, S. G. Growth and physiochemical properties of second-order nonlinear optical l-treonine single crystals. **Advances in Materials Science and Engineering**, p. p. 40, 2009. Citado na página 53.
- 94 DUVAL, C., D.; LECOMTE, J. C. R. **Hebd, Seances Acad. Sci.**, v. 257, p. p. 3080, 1963. Citado na página 54.
- 95 MALTESE, M.; ORVILLE-THOMAS, W. J. The infrared spectra and structure of some complex hydroxosalts. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 29, p. p. 2533–2544, 1967. Citado na página 54.
- 96 MINKWITZ, Rolf.; SCHNEIDER, Stefan. Synthesis and charecterization of the tetrahydroxyphosphonium hexafluorometalates $[p(oh)_4]^+[mf_6]^-$ (m = as, sb). **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 38, p. p. 210, 1999. Citado na página 54.
- 97 WANG, C. H.; STORMS, R. D. Temperature dependent raman study and molecular motion in l-alanine single crystal. **The Journal of Chemical Physics**, v. 55, p. p. 3291–3299, 1971. Citado na página 61.
- 98 PAWLUKOJC, A. e. a. Neutron scattering, infra red, raman spectroscopy and ab initio study of l-threonine. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 57, p. p. 2513–2523, 2001. Citado na página 61.
- 99 HERLINGER, A. W.; LONG, T. V. Laser-raman and infrared spectra of amino acids and their metal complexes. iii. proline and bisprolinato complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 92, p. p. 6481–6486, 1970. Citado na página 62.
- 100 GRUNENBERG, A.; BOUDEARD, D. Vibrational spectra and conformational phase transition of crystalline l-methionine. **Journal of Molecular Structure**, v. 160, p. p. 27–36, 1987. Citado na página 62.
- 101 ASHCROFT, N. W. **Solid State Physics**. New York - USA: [s.n.], 1976. Citado na página 90.
- 102 SALA, O. **Fundamentos de espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996. Citado 3 vezes nas páginas 90, 92 e 97.

-
- 103 LEWIS, I. R.; EDWARDS, H. G. M. **Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line**. New York: CRC Press, 2001. Citado na página 97.
- 104 RODRIGUES, G. P. **Estudo Teórico de Alguns Canais Fotodissociativos do 133a** ($C_2H_2F_3Cl$). João Pessoa, Paraíba: Universidade Federal da Paraíba, 2012. Citado na página 97.
- 105 STACKEXCHANGE. **Physics**. Disponível em: <https://physics.stackexchange.com/questions/170522/please-explain-the-following-graphs-that-describe-a-quantum-mechanical-harmonic/170523>. Citado na página 100.

Apêndices

APÊNDICE A – VIBRAÇÕES EM CRISTAIS

O estudo do espectro vibracional é comum para caracterização em amostras sólidas, mas pode apresentar muitas características que permitem a sua utilização na análise de meios aquosos e até gasosos. No processo de vibração, um determinado cristal é exposto a uma radiação incidente, onde esta é composta de pequenos pacotes de energia denominados fótons ou *quantum* de energia, que dividem os níveis de energia de vibração da rede cristalina. À medida que o fóton atinge o cristal, ele pode criar ou aniquilar uma vibração na rede cristalina denominada de fônon. Dessa forma, analisamos tanto os modos internos, que são característicos de um agrupamento molecular, como também os modos externos, que são movimentos translacionais ou rotacionais de íons ou até mesmo agrupamentos moleculares.

Para a análise, devemos considerar os movimentos oscilatórios na rede cristalina, isto é, as vibrações individuais dos átomos influenciando os átomos vizinhos. Como o cristal possui periodicidade dos arranjos de átomos [101], a movimentação dos modos vibracionais representará ondas de deslocamentos que percorrem o cristal, formando as vibrações da rede. É evidente que uma vibração possui uma determinada frequência, então a vibração dos átomos com esta frequência formará uma onda que irá se propagar na rede com comprimento de onda dependente da diferença de fase entre uma célula e outra próxima. Se o deslocamento dos átomos for paralelo à direção de propagação da onda, teremos ondas longitudinais. Se esse deslocamento for perpendicular à direção de propagação, teremos ondas transversais.

Para se obter interação entre as vibrações da rede e a radiação incidente, uma condição necessária é que as vibrações de rede tenham comprimento de onda da mesma ordem da radiação, onde esta, por sua vez, possui um comprimento de onda da ordem de 10^5 Å no infravermelho e $5 \cdot 10^3$ Å no visível. Mas só ocorrerão interações com vibrações da rede de longo comprimento de onda, pois a dimensão da célula unitária no cristal é da ordem de 10 a 100 (Å). Uma característica fundamental é que as vibrações de longo comprimento de onda estarão em fase entre as células adjacentes e, por interagirem com radiação eletromagnética, são denominadas de “modos óticos” [102]. Essas vibrações de rede estão relacionadas com o vetor de onda k , que é representado pela seguinte equação:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{A.1})$$

sendo que a direção de propagação é a mesma do movimento oscilatório da rede cristalina.

O comprimento de onda da propagação da rede e a frequência de um modo qualquer estão ligados à relação de dispersão. O esquema gráfico dessa relação, de um determinado modo em função do vetor de onda (k), é chamado de curva de dispersão.

Considerando que N seja o número de átomos da célula unitária, em que cada átomo possui três coordenadas espaciais (x, y, z), existirão $3N$ modos normais em que cada um está associado com um ramo da curva de dispersão. Dessa contagem, três constituem os modos acústicos. Se k for nulo, condição para o comprimento de onda infinito, os modos acústicos terão frequência nula correspondendo ao movimento translacional em todo o cristal. Assim, restarão apenas $3N - 6$ modos para compor os ramos óticos, ativos no Raman e no infravermelho.

A.1 Modelo Clássico

Consideremos uma célula unitária com dimensão a conforme mostra a Fig. 46, no qual a dimensão caracteriza o menor comprimento de onda para a vibração da rede. Supondo que as vibrações da célula unitária estejam defasadas (fora de fase), tal modo que:

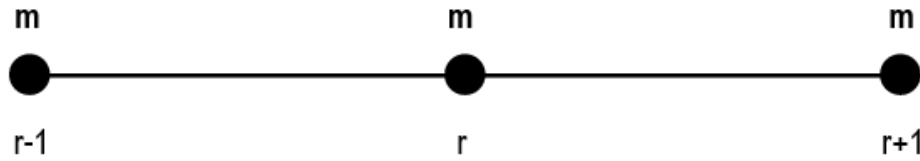


Figura 46 – Rede monoatômica unidimensional com massas iguais.

$$\lambda = 2a \quad (\text{A.2})$$

substituindo a Eq. A.2 na Eq. A.1, resultará em:

$$k = \frac{\pi}{a} \quad (\text{A.3})$$

Na região entre $[-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}]$, definida pela relação de fases entre as células adjacentes, é conhecida como a primeira zona de Brillouin. As vibrações com k nulo estão situadas no centro da primeira zona de Brillouin [102].

Escolhendo a direção de propagação das ondas ao longo do eixo x , e que na propagação existe uma diferença de fase entre os modos vibracionais das células unitárias próximas, podemos escrever a equação de movimento como:

$$s = A \sin \left(\frac{2\pi x}{\lambda} - \Phi \right) \quad (\text{A.4})$$

Mas a fase pode ser expressa como:

$$\Phi = 2\pi\nu t = \omega t \quad (\text{A.5})$$

Dessa forma, podemos reescrever a Eq. A.4 da seguinte forma:

$$s = A \sin (kx - \omega t) \quad (\text{A.6})$$

De uma forma geral, podemos escrever a Eq. A.6 no formato de ondas planas, com solução do tipo:

$$s = Ae^{i(kx - \omega t)} \quad (\text{A.7})$$

Para o caso de ondas longitudinais se propagando numa rede linear infinita de átomos iguais, onde cada átomo tem o seu movimento regido pela mesma oscilação, a equação de movimento pode ser estabelecida como:

$$s_r = Ae^{i(kra - \omega t)} \quad (\text{A.8})$$

Em busca da relação de dispersão, consideremos que as interações aconteçam com os primeiros átomos vizinhos e que as oscilações estejam sujeitas a uma constante de força f . Assim, podemos aplicar as leis de Newton e Hooke, observando a Fig. 46:

$$m\ddot{s}_r = -m\omega^2 s_r = -f[(s_r - s_{r-1}) - (s_{r+1} - s_r)] \quad (\text{A.9})$$

Evidenciando o valor de ω^2 , temos:

$$\omega^2 = \frac{f}{m} \left(2 \frac{s_r}{s_r} - \frac{s_{r+1}}{s_r} - \frac{s_{r-1}}{s_r} \right) \quad (\text{A.10})$$

Utilizando a Eq. A.8 e substituindo em A.10 para cada valor de s , obtemos:

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{f}{m} 2 - e^{i[k(r+1)a - kra]} - e^{i[k(r-1)a - kra]} \\ &= \frac{f}{m} (2 - e^{ika} - e^{-ika}) = 2 \frac{f}{m} (1 - \cos(ka)) \\ &= 4 \frac{f}{m} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Reorganizando a Eq. A.11, obtém-se a relação de dispersão para ondas longitudinais, propagando em uma rede linear infinita com átomos iguais.

$$\omega = \pm 2 \sqrt{\frac{f}{m}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (\text{A.12})$$

Podemos representar esta relação graficamente no intervalo de $[-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}]$, conforme a Fig. 47.

Investigando as consequências físicas da Eq. A.12, temos que o sinal positivo representa uma propagação da onda para a direita e o sinal negativo representa a propagação para a esquerda. Na condição $k = 0$ ou na região $[-\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}]$ a função fica com o valor zero, e, para os valores de k na região $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$, a função terá valor máximo. Se k for muito pequeno, surgirá uma onda acústica com comprimento de onda grande e à medida que o comprimento de onda vai diminuindo, obtém-se um valor limite de $2\sqrt{\frac{f}{m}}$.

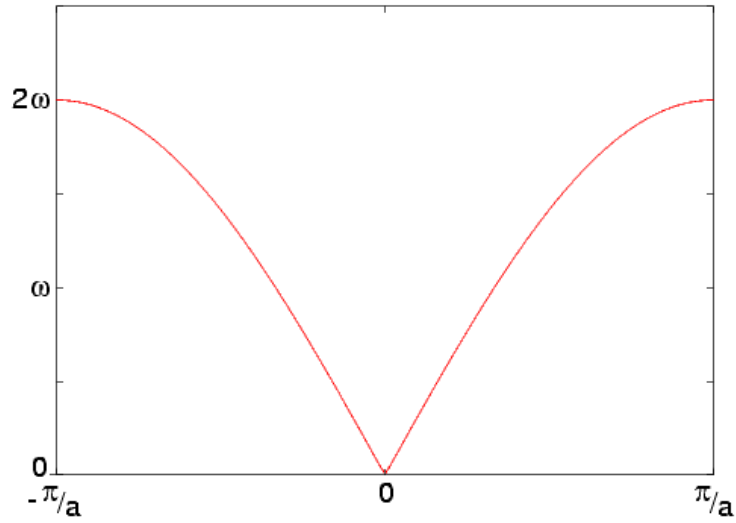


Figura 47 – Relação de dispersão para uma rede monoatômica unidimensional com massas iguais.

Se os átomos próximos se deslocam com fases diferentes, o vetor de onda terá uma relação do tipo $|k| = \frac{\pi}{a}$, isto é, $\lambda = 2a$. Dessa forma, a velocidade de grupo ($\frac{d\omega}{dk}$), que é proporcional a $\cos\left(\frac{ka}{2}\right)$, vai a zero: nessa região surge uma onda estacionária, onde a velocidade de fase apresenta uma grande dispersão para comprimentos de onda. O intervalo da primeira zona de Brillouin $[-\frac{\pi}{a} < k < +\frac{\pi}{a}]$ contém todos os valores de frequência, cobrindo toda faixa espectral.

Vamos considerar, agora, uma rede linear que é formada por dois átomos diferentes, de acordo com a Fig. 48, com massas m e M ($M > m$) separadas pela mesma distância de dimensão a , sendo que a distância de repetição da rede será de $2a$. Mantendo a mesma constante de força f e considerando que ocorra uma perturbação longitudinal ao longo do cristal, podemos encontrar as equações de deslocamento desses átomos:

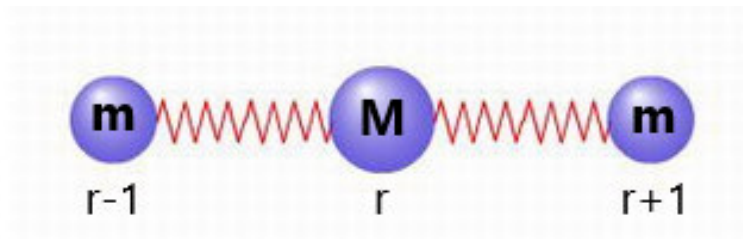


Figura 48 – Rede linear diatômica com massas M e m .

$$s_r = Ae^{i(2kra - \omega t)} \quad (\text{A.13})$$

$$s_{r-1} = Be^{i[2k(r+1)a - \omega t]} \quad (\text{A.14})$$

Realizando o mesmo procedimento anterior, temos que as equações de movimento ficarão:

$$m\omega^2 s_r = f(2s_r - s_{r+1} - s_{r-1}) \quad (\text{A.15})$$

$$m\omega^2 s_{r+1} = f(2s_{r+1} - s_{r+2} - s_r) \quad (\text{A.16})$$

Agora, substituindo os valores da Eq. A.13 na Eq. A.15 e Eq. A.14 na Eq. A.16 e dividindo os termos, respectivamente, por s_r e s_{r+1} obtemos:

$$m\omega^2 = f \left(2 - \frac{B}{A} e^{ika} - \frac{B}{A} e^{-ika} \right) \quad (\text{A.17})$$

$$m\omega^2 = f \left(2 - \frac{A}{B} e^{ika} - \frac{A}{B} e^{-ika} \right) \quad (\text{A.18})$$

Reorganizando em termos das constantes A e B, teremos:

$$A(2f - m\omega^2) = 2Bf \cos(ka) \quad (\text{A.19})$$

$$B(2f - M\omega^2) = 2Af \cos(ka) \quad (\text{A.20})$$

Assim, obtemos a relação de dispersão expressa por:

$$\omega^2 = f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm f \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(ka)}{mM}} \quad (\text{A.21})$$

Observando a Eq. A.21, além de possuir raízes que definem se o deslocamento da onda é para a direita ou para a esquerda, ela apresenta duas raízes de ω para cada vetor de onda k que são evidenciadas na Fig. 49. Em relação a Fig. 49, o ramo inferior, para o sinal negativo da Eq. A.21, representa o ramo acústico e o ramo superior, para o sinal positivo, representa o ramo ótico. Nessas condições, como a rede possui uma repetição periódica com uma distância $2a$, a região definida para a primeira zona de Brillouin é dada por $|k| \leq \frac{\pi}{2a}$. Assim, na condição de $k = 0$, as raízes serão:

$$\omega_1 = 0 \quad (\text{A.22})$$

$$\omega_2 = \sqrt{2f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)} \quad (\text{A.23})$$

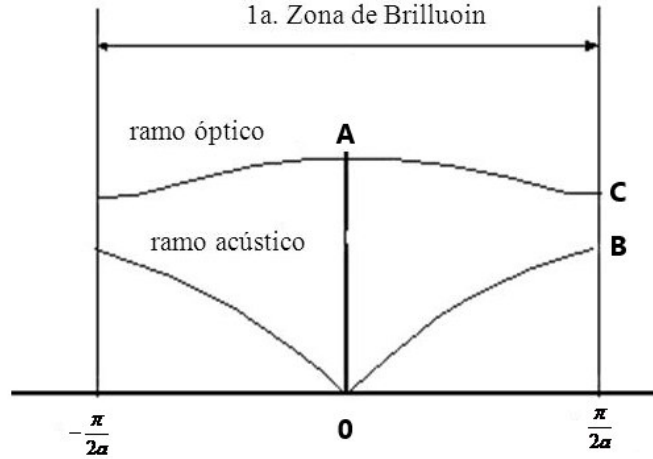


Figura 49 – Relação de dispersão para uma rede diatômica unidimensional com massas diferentes [102].

nessa região, o ponto zero traz uma configuração para frequência do ramo acústico, enquanto o ponto A traz uma configuração para frequência do ramo ótico.

Numa região onde k seja igual a $\frac{\pi}{2a}$, a Eq. A.21 torna-se:

$$\omega^2 = f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \quad (\text{A.24})$$

com raízes expressas por,

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2f}{M}} \quad (\text{A.25})$$

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{2f}{m}} \quad (\text{A.26})$$

de forma semelhante evidenciado na representação anterior, temos que o ponto B representa uma configuração para frequência do ramo acústico e, no ponto C, uma contribuição de frequência para o ramo ótico. A interpretação física é que no ramo acústico a frequência máxima, na região $k = \frac{\pi}{2a}$, depende do átomo mais massivo. Por outro lado, a contribuição para frequência máxima no ramo ótico depende do átomo menos massivo. Somente na região $k = 0$ que a contribuição máxima de frequência depende das massas dos dois átomos, ficando evidente somente a participação do ramo ótico.

Para uma rede multiatômica e tridimensional haverá um número muito grande de modos vibracionais. Na condição de existirem agrupamentos moleculares em um

determinado cristal, as vibrações totais entre as moléculas podem ser consideradas e isso causará modos translacionais ou movimentos rotacionais. Esses movimentos são considerados como modos de rotação ou de libração e fazem parte dos modos externos da rede. Na parte interna dos grupos, o movimento vibracional dos átomos dá origem aos modos internos. A união de todos esses grupos, onde seus movimentos podem ser defasados, com a periodicidade da rede cristalina definem a relação de dispersão, criando novos modos óticos [102, 103].

A.2 Modelo Quântico

As atribuições realizadas na seção anterior permitiram a obtenção das equações clássicas de movimento e, através das frequências de oscilação, encontrar a relação de dispersão para o caso clássico de moléculas monoatômicas e poliatômicas. Agora, abordaremos o modelo quântico do oscilador harmônico, começando com a energia total do sistema, o hamiltoniano (H).

Em meados do século XIX foi observado que alguns fenômenos experimentais: radiação do corpo negro, linhas espectrais dos átomos e o efeito fotoelétrico, não podiam ser esclarecidos pela Física clássica. Em 1926, Erwin Schrodinger desenvolveu a equação que descreve o comportamento de qualquer função de onda. Este formalismo já abrangia as ideias de quantização da energia e o caráter ondulatório dos elétrons [104].

O problema, envolvendo sistema molecular, está em resolver a equação de Schrodinger para um conjunto de núcleos e elétrons, que é dada pela Eq. A.27 no estado fundamental

$$H\Psi^0(r, R; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^0(r, R; t) \quad (\text{A.27})$$

onde H é o operador hamiltoniano do sistema molecular, $\Psi^0(r, R; t)$ é a função de onda associada do sistema no instante t , r é a coordenada dos elétrons e R é a coordenada dos núcleos. Admitindo que o sistema possui N e M núcleos, o hamiltoniano será expresso por:

$$H = - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{L=1}^M \frac{e^2 Z_L}{r_{jL}} + \sum_{j=1}^N \sum_{j>k}^N \frac{e^2}{r_{jk}} + \sum_{L=1}^M \sum_{L>A}^M \frac{e^2 Z_L Z_A}{R_{LA}} \quad (\text{A.28})$$

em que r_{jL} é a distância entre o j -ésimo elétron e L -ésimo núcleo, r_{jk} é a distância entre os j -ésimos e k -ésimo elétrons, R_{LA} é a distância entre os L -ésimo e A -ésimo núcleos, m_e é a massa do elétron, M_L a massa do núcleo L , Z_L e Z_A são os respectivos números atômicos de L e Z . Lembrando que os laplacianos, que são operadores, atuam tanto nas coordenadas de núcleo quanto nas coordenadas de elétron.

O hamiltoniano da Eq. A.28 não depende do tempo, logo podemos inserir a equação de Schrödinger independente do tempo, lançando um ansatz ¹ de que a função de onda, solução da Eq. A.27, é representada pelo produto de duas funções, uma dependente do tempo e a outra dependente do espaço.

$$\Psi^0(r, R, t) = \psi^0(r, R)\phi(t) \quad (\text{A.29})$$

Substituindo a Eq. A.29 na Eq. A.28 e dividindo pela Eq. A.29, temos:

$$\frac{H\psi^0(r, R)}{\psi^0(r, R)} = i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) \quad (\text{A.30})$$

O lado direito da Eq. A.30 só pode ser igual ao lado esquerdo se ambos estiverem relacionados a uma constante, pois o lado direito está sujeito a variação de t. Então, a princípio, torna-se conveniente denominar a constante de energia do sistema (E_i). Dessa forma, teremos:

$$H\psi_i^0(r, R) = E_i\psi_i^0(r, R) \quad (\text{A.31})$$

A Eq. A.30 apresenta duas soluções: uma temporal e outra espacial. A solução espacial é encontrada através da Eq. A.31, mas isso só é possível com a especificação de um determinado potencial, sendo que estaríamos resolvendo um problema de autovalor de energia. A solução temporal é o lado direito da Eq. A.30, que é facilmente resolvido separando as variáveis, de onde se obtém:

$$\phi(t) = e^{-\frac{iE_it}{\hbar}} \quad (\text{A.32})$$

esta é a solução temporal da equação de Schrodinger, onde representa a solução para estados estacionários, que são fundamentais pois representam os estados com energia definida e constituem os autoestados do próprio hamiltoniano.

Com isto, podemos encontrar as autoenergias de um oscilar quântico, que representa muito bem as energias de vibrações moleculares. Assim, utilizando a Eq. A.31, o hamiltoniano pode ser expresso por:

$$H\psi_i = (T + V)\psi_i = E_i\psi_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial r^2} + \frac{kr^2}{2} \psi_i \quad (\text{A.33})$$

onde T é a energia cinética em termos do operador momento linear, V é a energia potencial.

¹ estabelecer uma condição para a resolução de uma dada equação física ou matemática.

Reorganizando a Eq. A.33 em uma forma mais conveniente:

$$\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial r^2} + \frac{2m_i}{\hbar^2} \left(E - \frac{kr^2}{2} \right) \psi_i = 0 \quad (\text{A.34})$$

Para encontrar as autoenergias se faz necessário considerar uma função de onda particular. Com isto, consideremos a seguinte função:

$$\psi_i(r) = Ae^{-\frac{\beta r^2}{2}} \quad (\text{A.35})$$

O procedimento agora é verificar se esta solução (Eq. A.35) satisfaz a Eq. A.34. Aplicando de imediato a derivada duas vezes, temos:

$$\frac{\partial^2 \psi_i(r)}{\partial r^2} = -\beta \psi_i(r) + \beta^2 r^2 \psi_i(r) \quad (\text{A.36})$$

Comparando os termos das Eqs. A.34 e A.36, obtemos o seguinte:

$$-\beta + \beta^2 r^2 = -\frac{2m_i}{\hbar^2} E_i + \frac{m_i k r^2}{\hbar^2} \quad (\text{A.37})$$

Observando os termos da Eq. A.37, pode-se fazer uma comparação com eles mesmos, de acordo com o grau das variáveis. Assim, temos duas equações:

$$\beta = \frac{2m_i}{\hbar^2} E_i \quad (\text{A.38})$$

$$\beta^2 = \frac{m_i k}{\hbar^2} \quad (\text{A.39})$$

Substituindo a Eq. A.39 na Eq. A.38 e realizando alguns procedimentos algébricos, obtemos a energia para o estado fundamental do oscilador harmônico quântico:

$$E_i = \frac{\hbar \omega}{2} \quad (\text{A.40})$$

Com este resultado, temos que a função de onda (A.35) satisfaz a relação A.34 e o valor mínimo de energia é $\frac{\hbar \omega}{2}$, onde ω é a frequência para um oscilador clássico. Como é uma energia do estado fundamental, denomina-se essa de energia do ponto zero. Os níveis mais altos de energias (correspondentes aos estados excitados) estão relacionados da seguinte forma:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (\text{A.41})$$

Como se pode observar, para $n = 0$ chegamos ao resultado da Eq. A.40. Para $n = 1$, $E_1 = \frac{3}{2} \hbar \omega$; para $n = 2$, $E_2 = \frac{5}{2} \hbar \omega$ e assim por diante. Caso ocorra transição de energia

entre os estados consecutivos, haverá sempre diferenças de energias em termos de ω , isto é, existirá absorção ou emissão de radiação de frequência ω . Pode-se notar a diferença entre os modelos clássico e quântico com relação ao estado mais baixo de energia. No modelo clássico, a energia vibracional é nula no ponto mínimo, mas no modelo quântico a energia vibracional não se anula nesse ponto. A figura 50 [105] mostra as funções de onda do oscilador harmônico quântico e suas respectivas energias vibracionais.

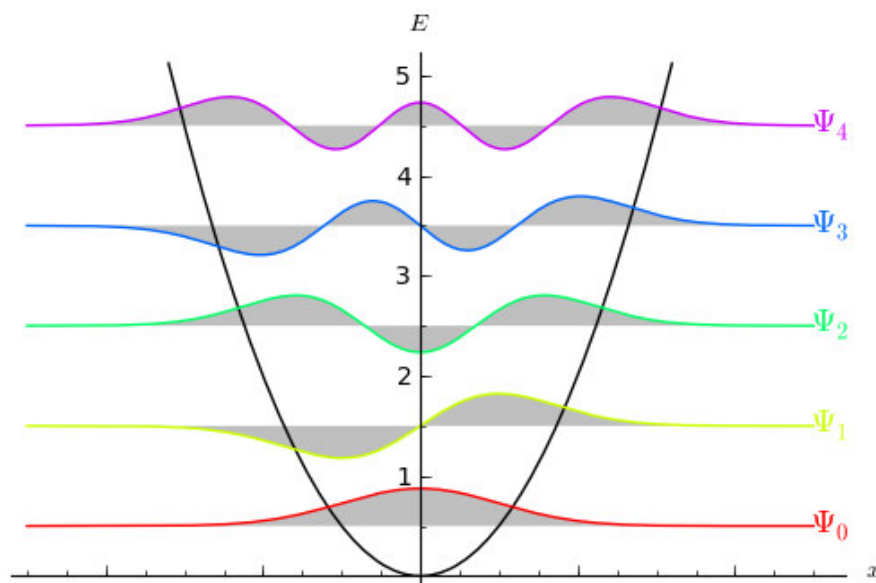


Figura 50 – Funções de onda do oscilador harmônico com suas respectivas energias (Adaptado de [105]).