



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS**

Paula Maria Gabriela Leal Ferreira

**INVESTIGAÇÃO SOBRE OS MODOS
VIBRACIONAIS DA ÁGUA CONFINADA
SUPERCONGELADA EM NANOTUBOS DE
DIFENILALANINA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção
do grau de mestre em Nanociências e materiais avançados.

Santo André
2013

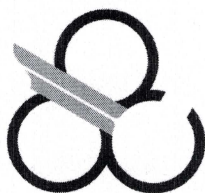


INVESTIGAÇÃO SOBRE OS MODOS VIBRACIONAIS DA
ÁGUA CONFINADA SUPERCONGELADA EM NANOTUBOS
DE DIFENILALANINA

Paula Maria Gabriela Leal Ferreira

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS
DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Orientador: Prof. Dr. Herculano da Silva Martinho



Universidade Federal do ABC

PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a defesa da Dissertação de Mestrado da candidata Paula Maria Gabriela Leal Ferreira, realizada em 26 de setembro de 2013:

Herculano da Silva Martinho

Prof. Dr. Herculano da Silva Martinho (UFABC) – Orientador e Presidente

Caetano Rodrigues Miranda

Prof. Dr. Caetano Rodrigues Miranda (UFABC) – Membro Titular

Airton Abrahão Martin

Prof. Dr. Airton Abrahão Martin (UNIVAP) – Membro Titular

Prof. Dr. Alexandre Reily Rocha (UFABC) – Membro Suplente

Prof. Dr. Anderson de Oliveira Lobo (UNIVAP) – Membro Suplente

ANEXO V – Declaração de atendimento às observações

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 15 de outubro de 2013.

Assinatura do autor: Paula m. g. b. Ferreira

Assinatura do orientador: Herculano Silva Martins

Agradecimentos

Sou grata aos meus pais Zilene e Paulo meus irmãos Daniele, Paulinho e Daniel, meu sobrinho Rayel, minha cunhada Sandy e toda minha família, pela educação, suporte e apoio desde sempre. Mesmo que eu às vezes não tenha me comportado da melhor maneira possível, ou não tenha entendido decisões tomadas por vocês, sei que só querem o melhor pra mim.

Um agradecimento especial aos meus queridos amigos Airton, Breno, Fabio e Renan, pela enorme paciência para me aturar todos esses anos.

Ao Sergio que fez todas as amostras sem ele este trabalho não seria concluído.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Herculano da Silva Martinho, pelo apoio e pela fé que manteve em mim. E as colegas do grupo de pesquisa Erika, Mariana, Taciana e Thamires e sobretudo amigos, que me acompanharam durante estes dois breves anos, sempre compartilhando dificuldades, conhecimento, e principalmente alegria. Lembrando também os que seguiram outros caminhos Thiago Dreyer e Luis Felipe, mas o que não significa que serão esquecidos.

A todos meus amigos, conhecidos das mais diversas formas, das mais diversas origens, nos lugares mais estranhos e também as mais diversas personalidades e características únicas, o que faz com que eu goste de cada um de uma maneira diferente. Agradeço a vocês pela companhia em praticamente todos os momentos que estive em Santo André, seja por vontade própria ou não.

Agradeço a todos que acreditaram e ainda acreditam em mim, mesmo em momentos que eu mesmo desisti, e me fazem continuar. Obrigada.

*”Só se pode alcançar um grande êxito quando nos
mantemos fiéis a nós mesmos.”*

Friedrich Nietzsche

Resumo

Em muitos sistemas biológicos a água encontra-se confinada em cavidades hidrofóbicas e/ou hidrofílicas tornando importante compreender como a estrutura e a dinâmica da água afeta a cavidade que a confina. Um exemplo é o início da atividade biológica das proteínas que muitas vezes é associada com a transição líquido-líquido da água. Para observar essa transição precisamos de um sistema de confinamento forte o suficiente que evite a nucleação da água. Neste trabalho, propomos o estudo das interações água-água e água-cavidade para água confinada em nanotubos de difenilalanina (regime hidrofílico). As informações a respeito destas interações serão obtidas através dos modos vibracionais ativos em Raman em função da temperatura ($10-290K$), no intuito de observar a transição líquido-líquido da água e seus diferentes regimes de relaxação. Para a atribuição das frequências vibracionais são realizados calculos dos modos vibracionais utilizando a teoria do funcional densidade. Visa-se com isso dois principais objetivos específicos: contribuir para a compreensão da transição líquido-líquido da água confinada e sua relação com o segundo ponto crítico da água.

Abstract

In many biological systems the water is confined in cavities hydrophobic and / or hydrophilic making it important to understand how the structure and dynamics of water affects the cavity that confines. An example is the beginning of the biological activity of proteins is often associated with the liquid-liquid transition of water. To observe this transition need a containment strong enough to prevent nucleation of water. In this thesis, we propose the study of water-water and water-cavity interactions for water confined in diphenylalanine nanotubes (hydrophilic scheme). The afore mentioned information about the interactions will be obtained through the vibrational active modes in Raman varying the temperature ($10 - 290K$) in order to observe the liquid-liquid transition of water and its different regimes of relaxation. Calculations the vibrational modes using density functional theory will be used in interpretation of results. The intention of the two main specific objectives: to contribute to the understanding of the liquid-liquid transition of confined water and its relation to the second critical point of water.

Sumário

1	Introdução	1
1.0.1	O papel da água em biosistemas	3
1.0.2	Objetivos	4
2	Líquidos supercongelados	5
2.0.3	Relaxação estrutural e comportamento da viscosidade	5
2.0.4	Teoria de nucleação	10
3	Nanotubos de difenilalanina	12
4	Espectroscopia Raman	16
4.0.5	Teoria clássica	16
4.0.6	Análise dos modos vibracionais por teoria de grupos	19
4.0.7	Regras de seleção	21
4.0.8	Aplicação para a água	22
5	Calor específico	25
5.0.9	Calor específico eletrônico	26
5.0.10	Fônons e o modelo de Einstein	26
5.0.11	O modelo de Debye	28
6	Métodos teóricos	30
6.0.12	Equação de Schröndiger e aproximação de Born-Oppenheimer . . .	30
6.0.13	Teoria do funcional densidade	31
6.0.14	Cálculo de frequências vibracionais	33
7	Procedimentos Experimentais	35
7.0.15	Preparação da amostra	35
7.0.16	Aparato experimental para espectroscopia Raman	35
7.0.17	Aparato experimental para medidas de calor específico	36
8	Procedimentos para a determinação das frequências vibracionais	38

9	Resultados e discussão	42
9.0.18	Espectroscopia Raman	42
9.0.19	Calor específico	57
10	Conclusões	59
A		60
A.1	Arquivos .xyz para as estruturas simuladas	60

Lista de Figuras

2.1	Dependência do volume V ou entalpia H de um líquido à pressão constante em função da temperatura. Acima de cada temperatura é apresentado o valor aproximado do tempo de relaxação (em segundos) [1].	5
2.2	Fluxo de calor em função da temperatura [2].	6
2.3	Transição vítrea [2].	7
2.4	Diagrama de fase da água no plano p-T. T_h denota a linha de nucleação homogênea, T_x é a linha de cristalização da água amorfa, T_m é a linha da temperatura de fusão e T_{md} é a linha de máxima densidade. T_{WL} indica o local da linha de Windom [3].	8
3.1	Fórmula estrutural da L-difenilalanina [4] (b) Estrutura tridimensional da FF.	12
3.2	Modelo arbitrário para a construção das fibras de FF. Átomos das cadeias principais do dipeptídeo são coloridos de acordo com o tipo de átomo, enquanto os átomos nas cadeias laterais da fenilalanina estão representados de laranja. (a) Tubo com o diâmetro exterior 110nm e 50nm de diâmetro interior. O quadrado branco indica a parte ampliada em (b)apresentando um modelo de interface do canal de peptídeo na superfície interna. O retângulo representa a visão detalhada dada em (c) uma representação de varas fechadas com átomos que constituem a superfície dos poros preenchidos [4] . . .	13
3.3	Esquema da formação dos nanotubos de difenilalanina [5]	14
3.4	Representação dos nanocanais a partir dos dados cristalográficos obtidos através de experimentos de DRX.	15
4.1	Transições de elétrons para obtenção de componentes IR, Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes, Raman Ressonante e Fluorescência.	18
4.2	Os três modos normais da H_2O	24
7.1	Representação do aparato experimental para espectroscopia Raman.	36
7.2	Conexões térmicas e plataforma da amostra [6].	37
7.3	Estrutura do puck para medidas de calor específico [6].	37
8.1	Cela unitária formada por seis moléculas de difenilalanina (a) vista a partir dos eixos a e b , (b) vista a partir do eixo c	38

8.2	Nanotubo formado por seis moléculas de difenilalanina visto a partir dos eixos a e b da cela unitária. Os círculos verdes representam a delimitação dos clusters simulados.	39
8.3	Erro da minimização de energia em função do <i>cutoff</i>	40
8.4	Estruturas dos clusters de água (a) pentâmetro, (b) hexâmetro	40
8.5	Cela unitária formada por seis moléculas de difenilalanina sem água confinada (a) vista a partir dos eixos a e b , (b) vista a partir do eixo c	41
8.6	Difenilalanina interagindo com uma molécula de água.	41
9.1	Variação dos espectros Raman dos nanotubos de difenilalanina em função da temperatura.	43
9.2	Espectros em função da temperatura na região de terahertz.	44
9.3	Espectros Raman na região de impressão digital em função da temperatura.	45
9.4	Frequência Raman ω_1 como função do número de moléculas de água anexada a cada molécula de FF no núcleo de um nanocanal [7].	46
9.5	Variação da frequência Raman para o modo de vibração em 1031 cm^{-1} (10K).	46
9.6	Espectros Raman em altas frequências em função da temperatura.	48
9.7	Vibração do pentâmetro de água em 36 cm^{-1}	49
9.8	Variação da frequência (ω_{max}) e FWHM em relação à temperatura para o modo de vibração em 36 cm^{-1}	50
9.9	Vibração do hexâmetro de água em 128 cm^{-1}	50
9.10	Variação da frequência (ω_{max}) e FWHM em relação à temperatura para o modo de vibração em 128 cm^{-1}	51
9.11	Vibração do peptídeo difenilalanina com uma molécula de água em 3057 cm^{-1}	51
9.12	Variação da frequência (ω_{max}) e FWHM em relação à temperatura para o modo de vibração em 3057 cm^{-1}	52
9.13	Plot de Angell para os modos de vibração com o comportamento forte em temperaturas acima de $T=80\text{ K}$	52
9.14	Variação da frequência (ω_{max}) e FWHM em relação à temperatura para o modo de vibração em 82 cm^{-1}	53
9.15	Vibração do pentâmetro de água em 113 cm^{-1}	53
9.16	Variação da frequência (ω_{max}) e FWHM em relação à temperatura para o modo de vibração em 113 cm^{-1}	54
9.17	Plot de Angell para os modos de vibração $81, 113\text{ cm}^{-1}$ (a) em altas temperaturas (frágil) e (b) em baixas temperaturas (forte).	54
9.18	FWHM em função da temperatura reduzida com $T_C = 187\text{ K}$ na escala log-log para o modo de vibração em 81 cm^{-1}	56
9.19	FWHM em função da temperatura reduzida com $T_C = 187\text{ K}$ na escala log-log para o modo de vibração em 113 cm^{-1}	56
9.20	Curva de calor específico dos nanotubos de difenilalanina.	57
9.21	Curva de C_P/T^3 para os nanotubos de difenilalanina.	58

Lista de Tabelas

3.1	Informações cristalográficas da amostra de peptídeo obtidas pelo arquivo CIF.	15
4.1	Tabela de caracteres do grupo puntual C_{2v} [8].	23
4.2	Número de átomos na molécula de água que permanecem invariantes sob determinada operação de simetria [9].	23
9.1	Modos vibracionais observado e calculado na região de THz em (cm^{-1}). . .	44
9.2	Modos vibracionais observado e calculado na região de impressão digital em (cm^{-1}).	47
9.3	Modos vibracionais experimental e teórico em altas frequências em (cm^{-1}). . .	48
A.1	Arquivo com as coordenadas atômicas dos cluster com 5 moléculas de água em Å.	60
A.2	Arquivo com as coordenadas atômicas dos cluster com 6 moléculas de água em Å.	61
A.3	Arquivo com as coordenadas atômicas da difenilalanina com 1 molécula de água em Å.	63
A.4	Arquivo com as coordenadas atômicas nanotubo sem água em Å.	70

Capítulo 1

Introdução

A ciência e a tecnologia estão se tornando cada vez mais interdisciplinares. Novas áreas de fronteira como teoria da informação, nanotecnologia, optoeletrônica, biotecnologia, biofotônica, dentre outros estão substituindo os tradicionais campos baseados puramente em disciplinas tradicionais como Física, Matemática, Química, e Biologia. O ramo da Física da Matéria Condensada que estuda sistemas considerados "moles" à temperatura ambiente (polímeros, coloides, biopolímeros, biomoléculas, células, tecidos, etc) é um destes temas de fronteira que transcende as barreiras das disciplinas tradicionais, pois requer um conjunto bem mais amplo de habilidades do que a tradicional Física do Estado Sólido.

Os materiais moles em geral possuem estruturas que são muito maiores do que as escalas atômicas ou moleculares, sendo que as suas propriedades físicas macroscópicas são sempre determinadas por sua estrutura e dinâmica em escalas mesoscópicas. O objetivo geral da pesquisa em Matéria Condensada Mole é sondar e compreender esta relação, ajudando a encontrar soluções tanto do ponto de vista da Física fundamental bem como em aplicações tecnológicas, de questões básicas de propriedades dos materiais até problemas biológicos específicos[10].

As técnicas experimentais geralmente aplicadas incluem espectroscopias ópticas, ressonância magnética, Mössbauer, difração de Raios X e nêutrons, microscopia óptica, etc. Em particular, a técnica de Espectroscopia Raman foi sempre muito utilizada em Matéria Condensada [11] para a sondagem de excitações tão diversas como fônons, polarons, magnons, orbitons, "gap" supercondutor, campo cristalino, ondas de densidade de carga e flutuações de spin que desempenham papel fundamental nas propriedades de sistemas como óxidos multiferroicos, [12] supercondutores e férmions pesados [13]. Aliada à Espectroscopia no Infravermelho, esta técnica permite obter completa informação sobre o espectro vibracional de um sistema.

A investigação de soluções aquosas é um tema típico de interesse multidisciplinar. Apesar do extensivo trabalho teórico e experimental [14, 15] devotado à compreensão das propriedades da água, muitas delas ainda permanecem envoltas em mistério. Dada a sua importância em muitos domínios da ciência, tecnologia, meio ambiente e na vida quotidiana, as propriedades incomuns da água são atualmente objeto de intensa investigação. Entre essas propriedades podemos citar, além da bem conhecida existência de uma densi-

dade máxima em 277 K [14, 15],

1. comportamento inesperado da compressibilidade isotérmica, capacidade calorífica isobárica, e coeficiente de expansão térmico, em baixas temperaturas;
2. a água pode ser supercongelada abaixo do seu ponto de fusão em 235 K, onde se cristaliza inevitavelmente (sua temperatura de nucleação homogênea em estado *bulk* é $T_H = 231K$);
3. no estado supercongelado, as anomalias nas propriedades termodinâmicas são mais acentuadas, mostrando uma lei de potência divergente nas proximidades de uma temperatura singular $T_S = 228K$;
4. A pressão ambiente, a água pode existir numa forma vítrea amorfa abaixo de $135K$;
5. Dependendo da temperatura e pressão, a água apresenta um polimorfismo, ou seja, tem duas fases amorfas com diferentes estruturas: a baixa e a alta densidade LDA (*Low Density Amorphous Ice*) e HDA (*High Density Amorphous Ice*), respectivamente;
6. LDA, quando aquecido, sofre uma transição vidro-líquido em T_G , em seguida cristaliza em cubos de gelo em $T_X = 150K$.

Deste modo, uma região de temperaturas inacessível experimentalmente existe na água *bulk* entre T_X e T_H . Como a região entre as fases líquida e vítrea da água, na água *bulk* não existe como um líquido, esta região é denominada "No Man's Land".

Há suposições a respeito da existência de uma linha de transição líquido-líquido de primeira ordem (LLTL) no plano P-T, e seu segundo ponto crítico de baixa temperatura associado, prevendo ser localizado a $T_C \sim 220K$, $P_C \sim 1kbar$, bem como a possibilidade de observar transição entre regimes "fraco-forte" (*Fragile to Strong Transition*-FST) [16]. A FST pode ser identificada pela temperatura na qual as propriedades de transporte, como a viscosidade e o inverso do coeficiente de auto-difusão, passam de super-Arrhenius para um comportamento do tipo Arrhenius se aproximando de T_G . A possibilidade de entrar nestas faixas de temperaturas inacessíveis é agora mostrada pela água confinada em poros da ordem de tamanho nano. Quando contidas dentro destes poros, a água não se vitrifica, e pode ser supercongelada numa temperatura bem inferior a T_H [17, 18].

As propriedades físicas e o estado da água confinada podem sofrer grande variação dependendo das características moleculares da superfície da cavidade, das dimensões do confinamento, da temperatura e da pressão. Quando as dimensões de confinamento estão em escalas nanoscópicas estas mudanças são especialmente drásticas.

Recentemente, a transição FST em água confinada foi estudada experimentalmente porque a nucleação pode ser evitada em geometrias confinadas[19]. Além disso, um cruzamento dinâmico tem sido associado com a transição da fase líquido-líquido em silicone e sílica [19].

Os resultados de NMR (*Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*) obtidos por Malmace et al.[20] forneceram evidências para a existência de uma transição FST em $T_L = 223K$ em água confinada em matrizes nanoporosas cilíndricas. Observaram ainda um "crossover" em T_L entre comportamentos tipo não-Arrhenius e Arrhenius. Pelo diagrama de fase da água líquida supercongelada, obtido por simulações computacionais utilizando o modelo $TIP5P - E$,[21] encontrou-se que a transformação da água num líquido de baixa densidade na faixa de supercongelamento aumenta fortemente a solubilidade das partículas hidrofóbicas. Para estudar a água supercongelada é preciso escolher sistemas onde o confinamento é forte o bastante para evitar a vitrificação. Esses grupos devem ser menores que o tamanho crítico de nucleação homogênea da água [15]. Recentemente alguns experimentos evidenciaram que a água confinada supercongelada mostra uma transição aparente fraca-forte na faixa de 180 a 250K, dependendo do tamanho e da geometria de confinamento, assim como das interações com o material [19].

1.0.1 O papel da água em biosistemas

Em muitos sistemas biológicos a água encontra-se em regiões hidrofílicas e/ou hidrofóbicas específicas. Por esta razão, vários estudos recentes [14, 15] têm se preocupado em estudar o comportamento da água confinada.

De fato, tem-se verificado uma suave transição entre um regime fortemente cooperativo (estado frágil ou α) para outro não-cooperativo (estado forte ou β), em água fortemente confinada ($\leq 10nm$)[15] ao redor de $\sim 180 - 250K$. A água "bulk" apresenta sempre uma coexistência de ambos, α e β , regimes. O estado frágil é caracterizado por um tempo de relaxação (τ_α) tipo não-Arrhenius enquanto que o estado forte é caracterizado por um tempo de relaxação $\tau_\beta \sim \exp^{1/T}$ tipo Arrhenius, como já comentado.

Deste modo, alguns trabalhos [14, 15] têm sugerido que a transição dinâmica observada em $T_D \sim 230K$, bem como o pico de Bóson observados em muitas biomoléculas são comportamentos exclusivos da água confinada nestes sistemas. Em particular, Kumar et al. [16] elaboraram um modelo para esta transição supondo que ela corresponde à um ponto crítico de uma transição líquido-líquido para água confinada dentro da bio-molécula. Esta hipótese foi capaz de reproduzir a anomalia observada no calor específico em $T_D \sim 250K$. Porém, a proposição de que a T_D corresponde a uma transição "frágil-forte" da água confinada em biomoléculas também foi questionada por recentes experimentos de espectroscopia dielétrica em proteínas hidratadas [22], onde nenhuma transição foi observada. Aparentemente, a interação de água com sua vizinhança hidrofílica e não-hidrofílica é de fundamental importância. Aumentando-se ainda mais a complexidade, resultados de espectroscopia no infravermelho bidimensional e simulações de dinâmica molecular [23] têm dado evidências de que o mecanismo pelo qual a água se acopla aos seus vizinhos via interações de hidrogênio é bastante complexo, e as configurações ligadas por não-interações de hidrogênio desempenham um papel fundamental neste mecanismo.

1.0.2 Objetivos

Tendo em vista o apresentado acima, propomos neste trabalho o estudo das interações água-água e água-cavidade para a água confinada em nanotubos de difenilalanina. As informações a respeito destas interações serão obtidas através da análise dos modos vibracionais ativos em Raman. Cálculos dos modos vibracionais utilizando a teoria do funcional densidade auxiliarão na interpretação dos resultados. Visa-se com isso dois principais objetivos específicos: contribuir para a compreensão das propriedades físicas da água confinada bem como aplicar esses resultados à elucidação de propriedades de biomoléculas hidratadas.

Capítulo 2

Líquidos supercongelados

2.0.3 Relaxação estrutural e comportamento da viscosidade

Vidros são materiais amorfos, ou seja, não possuem uma periodicidade como as substâncias cristalinas. Estruturalmente, eles se assemelham aos líquidos metaestáveis supercongelados, mas comportam-se mecanicamente como sólidos. Uma forma típica para preparar vidros é pelo resfriamento de um líquido supercongelado viscoso rápido o suficiente para que não ocorra a cristalização. Este meio de preparação é conhecido a centenas de anos, entretanto seus mecanismos moleculares ainda não são completamente entendidos [24, 25].

A Figura 2.1 mostra o volume específico ou entalpia como uma função da temperatura para um típico líquido formador de vidro.

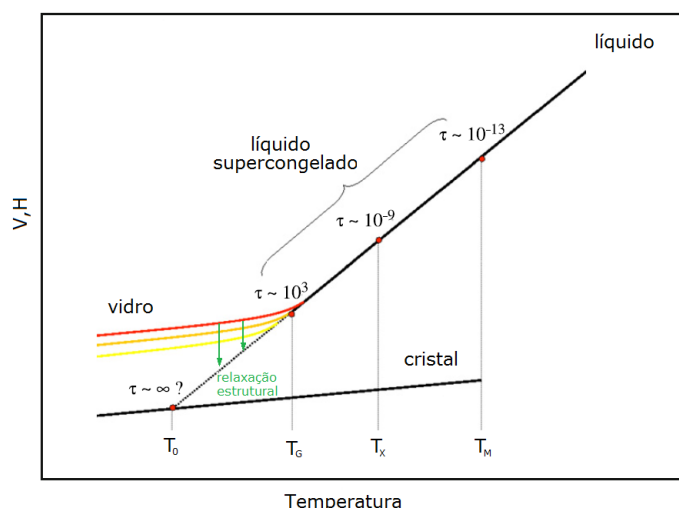


Figura 2.1: Dependência do volume V ou entalpia H de um líquido à pressão constante em função da temperatura. Acima de cada temperatura é apresentado o valor aproximado do tempo de relaxação (em segundos) [1].

Após o resfriamento a partir de altas temperaturas, um líquido pode cristalizar na temperatura de fusão, T_M . Esta transição de fase é de primeira ordem (envolve um calor latente) e resulta no decréscimo da entalpia, usualmente é acompanhada pelo decréscimo do volume específico. Entretanto, se resfriarmos através deste intervalo de temperatura rápido o suficiente para fugir da cristalização e do crescimento de cristal obtemos um líquido supercongelado. O volume específico e outras propriedades termodinâmicas do líquido supercongelado podem ser extrapoladas a partir das propriedades do líquido acima de T_M .

A temperatura de transição vítrea T_G pode ser definida de muitas formas diferentes. Uma definição conveniente usa a mudança da capacidade calorífica ou o coeficiente de expansão térmica. A diferença da taxa do fluxo de calor Φ permite a determinação do calor específico da amostra. Considerando o período de tempo de t_1 para t_2 durante na qual a amostra eleva sua temperatura de T_1 para T_2 , o calor Q pode ser escrito, como:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \Phi(t) dt = mC_P(t_2 - t_1) \quad (2.1)$$

onde m é a massa da amostra e C_P é o calor específico.

Quando a transição vítrea é atravessada existe uma mudança no calor específico. A temperatura de transição vítrea pode ser determinada pelo ponto de inflexão da curva do fluxo de calor Φ em função da temperatura, como ilustrado na Figura 2.2

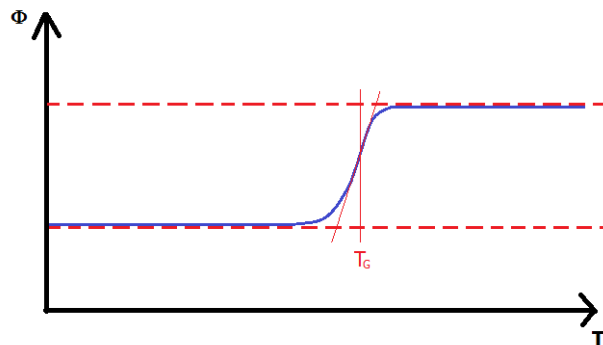


Figura 2.2: Fluxo de calor em função da temperatura [2].

Como ilustrado na Figura 2.1, esta mudança não ocorre de forma nítida porém lentamente em uma faixa de temperatura que é chamada "região de transformação" [26]. T_G varia com a taxa de resfriamento. A Figura 2.3 ilustra a variação do volume da amostra como função da temperatura sob diferentes taxas de resfriamento.

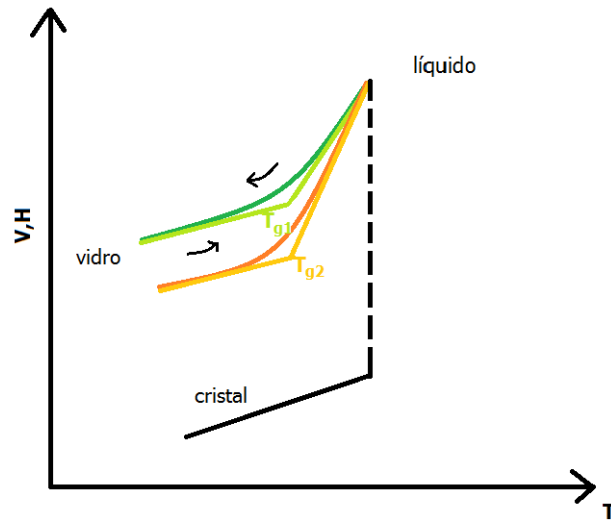


Figura 2.3: Transição vítrea [2].

Dependendo da taxa de resfriamento obtemos estados vítreos com densidades distintas. Quanto maior for a taxa de resfriamento menor será o tempo para que ocorra a nucleação e consequentemente temos um vidro de menor densidade. Uma taxa pequena de resfriamento garante que o líquido supercongelado permaneça em um equilíbrio metaestável sob baixas temperaturas. Portanto, a transição vítrea não é uma transição de fase termodinâmica verdadeira mas sim um evento cinético que depende do tempo de escala experimental e do tempo de escala para rearranjos moleculares. Como uma consequência, não existe um único estado vítreo, e as propriedades do vidro dependem de como ele foi obtido [27].

Uma manifestação clara desta "memória do material" é a histerese da curva de resfriamento e aquecimento observada em T_G (Figura 2.3). Se um líquido supercongelado na região de transição é sujeito a uma mudança súbita de temperatura (salto de temperatura), ocorre uma mudança na dependência do tempo no volume e na entalpia. Este processo associado com o rearranjo molecular lento tem sido chamado de relaxação estrutural. Entender este comportamento é muito importante para controle preciso das propriedades macroscópicas dos materiais vítreos [27].

A dependência da relaxação estrutural na viscosidade faz com que as propriedades dos líquidos supercongelados e dos vidros na faixa de transformação dependam da história térmica; isto leva a uma histerese no volume ou entalpia durante o resfriamento ou aquecimento nessa temperatura [28].

A água pode ser tornar um vidro em baixas temperaturas. Na Figura 2.4 temos o diagrama de fase da água com a pressão em função da temperatura.

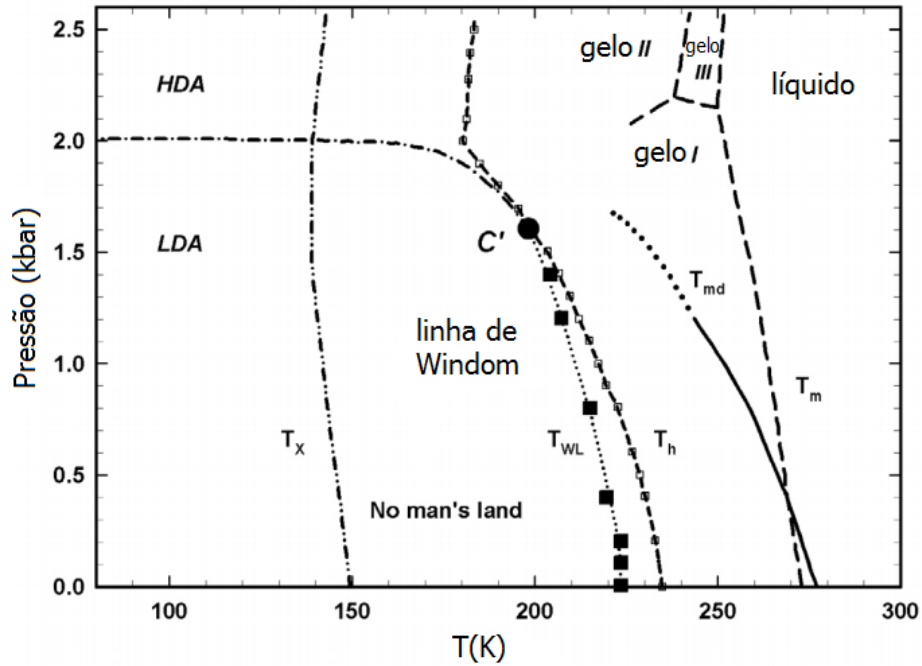


Figura 2.4: Diagrama de fase da água no plano p - T . T_h denota a linha de nucleação homogênea, T_x é a linha de cristalização da água amorfa, T_m é a linha da temperatura de fusão e T_{md} é a linha de máxima densidade. T_{WL} indica o local da linha de Windom [3].

Dependendo da pressão e temperatura a água no estado vítreo pode apresentar duas fases amorfas com estruturas distintas: o gelo amorfo de baixa densidade (LDA) e o gelo amorfo de alta densidade (HDA). A fase LDA pode ser formada a partir de HDA e vice-versa. Quando aquecida, LDA sofre uma transição vidro-líquido transformando-se em um fluido com alta viscosidade, e então se cristaliza em cubos de gelo em T_X (temperatura de Goldstein). Existe uma região de temperaturas inacessível experimentalmente para a água *bulk* entre T_H e T_X . Tal região se encontra entre as fases vidro e líquido da água, na qual a água *bulk* não existe na fase líquida, denominada "No Man's Land". A existência de duas fases vítreas, que correspondem a dois distintos arranjos locais tetraédricos é uma característica própria da água; em líquidos típicos não existe duas fases vítreas distintas. A transição da fase LDA para HDA é de primeira ordem [29, 30].

O. Mishima apresentou em 1994 uma hipótese que seria: se há dois gelos amorfos e, normalmente, uma fase amorfa é simplesmente um líquido para o qual a dinâmica é infinitamente lenta, é plausível que existam também dois líquidos correspondentes. Estes dois líquidos seriam de densidades muito diferentes [31].

H. E. Stanley's baseados na hipótese de uma transição líquido-líquido apresentaram uma idéia razoável na qual existe uma linha de separação das duas formas amorfas da água sólida que se estende até a região "No Man's Land" e termina em um ponto crítico.

Assim como a linha de transição de primeira ordem água vítrea separa as fases LDA e HDA, sua extensão na região líquida separa as fases de líquido de baixa densidade (LDL) e líquido de alta densidade (HDL)[3].

Líquidos de baixa densidade possuem alta viscosidade e apresentam um comportamento tipo Arrhenius, isto é, $\ln(\eta) \propto 1/T$;

$$\tau_T = \tau_0 \exp^{(E_A/(K_B T))} \quad (2.2)$$

onde as pequenas mudanças estruturais com a temperatura [32] e flutuações de densidade são mínimas.

Já os líquidos de alta densidade possuem baixa viscosidade e exibem um comportamento não-Arrhenius, isto é, $\ln(\eta)$ varia de forma não linear com a temperatura recíproca e pode ser razoavelmente descrita pela equação de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF),

$$\tau_T = \tau_0 \exp^{(BT_0/(T-T_0))} \quad (2.3)$$

onde τ_T é o tempo de relaxação estrutural, τ_0 é uma constante relacionada com a relaxação da água líquida, B é o grau de fragilidade, T é a temperatura e T_0 é a temperatura de transição vítrea ideal onde ocorre divergência do comportamento tipo Arrhenius, devido à mudança da estrutura molecular com a temperatura [32].

Angell tem proposto uma classificação para os líquidos juntamente com a escala de forte para fraco. A viscosidade e o tempo de relaxação de um líquido forte são descritos pela equação de Arrhenius, enquanto que líquidos frágeis mostram desvios acentuados do comportamento Arrhenius e podem ser descritos pela equação de VTF [27].

A transição a partir do comportamento fraco (VFT) para o comportamento forte (tipo Arrhenius) é denominada transição dinâmica frágil-forte (FST). A temperatura onde há esse cruzamento T_L é calculada por [3]:

$$\frac{1}{T_L} = \frac{1}{T_0} - \frac{BK_B}{E_A}. \quad (2.4)$$

A linha de máximo para diferentes funções resposta termodinâmicas aproxima assintoticamente uma da outra nas proximidades do ponto crítico, devido ao fato de que todas as funções resposta poderem ser expressas em termos do comprimento de correlação. Esta linha assintótica é algumas vezes chamada de "linha de Widom" e é frequentemente considerada como uma extensão da linha de coexistência entre uma região de fase [19].

Alguns autores [19, 16] que estudam a FST apontam, de uma maneira geral, as conexões entre a linha Widom e a FST e associam o cruzamento da linha Widom com as mudanças na estrutura das ligações de hidrogênio locais da água em estado líquido. Foi evidenciado que, ao cruzar a linha de Widom diminuindo a temperatura (T), existe uma quebra da

relação de Stokes-Einstein (BSE) que relaciona o coeficiente de difusão D , a viscosidade η e a temperatura T como $D \propto T/\eta$; isto é observado em $T < T_{WL}(P)$ (onde T_{WL} é a temperatura da linha de Widom) [33]. Ambos os fenômenos, FST e BSE, acontecerão em T_{WL} e estão relacionadas com as mudanças estruturais e dinâmicas da água nesta temperatura.

2.0.4 Teoria de nucleação

Líquidos mostram uma transição de fase de primeira ordem na temperatura de fusão T_M . Sua fase estável em baixas temperaturas é cristalina, que em a relação à fase líquida tem baixa densidade de energia livre. Para formar um líquido supercongelado é necessário resfriar a amostra abaixo de T_M sem cristalizar. Um líquido supercongelado é então uma fase metaestável. Através da teoria de nucleação podemos entender como um líquido supercongelado é formado. A nucleação homogênea é a formação do núcleo cristalino devido apenas a flutuações térmicas dentro da amostra "bulk". De fato, a formação de um cristal muitas vezes apresenta impurezas e contornos de grãos e nesse caso a nucleação é dita heterogênea [1]. A mudança da energia total livre de Gibbs, devido à formação do núcleo cristalino em uma dimensão d , é dada por:

$$\Delta G(R) = \sigma R^{d-1} - \delta g R^d, \quad (2.5)$$

onde σ é a tensão superficial, isto é, a energia livre por unidade de área necessária para formar a interface entre as duas fases e δg é a densidade de energia livre de Gibbs entre as fases estável e metaestável que pode ser expressa por:

$$\delta g = g_{metaestavel} - g_{estavel} = \frac{\delta h}{\nu} \left(1 - \frac{T}{T_M} \right) \geq 0 \quad (2.6)$$

onde δh é a entalpia molar da fusão, e ν é o volume molar do cristal.

É importante esclarecer a diferença entre as quantidades ΔG e δg . A primeira quantidade está relacionada à mudança de energia livre causada pela formação do núcleo cristalino que depende do tamanho do núcleo R e uma vez calculado, o tamanho crítico R_C coincide com a barreira para a nucleação; δg é a diferença de energia livre (densidade) entre as duas fases e não depende de R .

A partir da equação 2.5 vemos que para pequenos valores de R , o termo de superfície se torna dominante, portanto núcleos pequenos são termodinamicamente instáveis e fundem-se uns aos outros; por outro lado, quando o valor de R é maior do que o núcleo crítico R_C , o termo do volume se torna dominante, e o núcleo será estável.

O núcleo crítico é encontrado através da maximização da equação 2.5, ou seja

$$R_C = \frac{\sigma}{\delta g} \quad (2.7)$$

e a energia livre de barreira para formar o núcleo estável, $\Delta G(R = R_C)$ será portanto

$$\Delta G(R = R_C) = \frac{\sigma^d}{\delta g^{d-1}} \quad (2.8)$$

O tempo de nucleação é o tempo necessário para formar um núcleo crítico, com o tamanho R_C . Para isso usamos a fórmula de Arrhenius que descreve os processos de ativação, com $\Delta G(R_C)$ sendo a energia de ativação [1]. Desta forma temos que o tempo de nucleação é dado por:

$$\tau_N = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta G(R_C)}{K_B T} \right) = \tau_0 \exp \left(\frac{\sigma^d}{K_B T \delta g^{d-1}} \right) \quad (2.9)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann e τ_0 é um prefator.

No entanto os processos estocásticos para a formação do núcleo é local, ou seja, a probabilidade de formar um núcleo estável é a mesma em cada parte da amostra. Isto é, como se jogássemos uma moeda tendenciosa (para formar o núcleo ou não) em cada posição diferente do nosso sistema. Logo, para uma amostra suficientemente grande, teremos a formação de um núcleo antecipado [1]. Isto nos diz que a quantidade fundamental da teoria de nucleação não é o tempo de nucleação τ_N , mas sim a taxa de nucleação j_N , definida como o número de núcleos crítico formados por unidade de tempo e volume.

A taxa de nucleação constante para volumes suficientemente grandes, V , é expressa por:

$$j_N = j_0 \exp \left(- \frac{\sigma^d}{K_B T \delta g^{d-1}} \right) \quad (2.10)$$

Se a taxa por unidade de volume é constante, então o tempo necessário para formar um núcleo crítico em uma amostra de volume V será,

$$\tau_N = \frac{1}{j_N V} \quad (2.11)$$

Através da Equação 2.11 podemos inferir que quanto maior o volume da amostra menor será o tempo necessário para formar um cristal, e assim nos conduz a uma fase metaestável. O uso de amostras pequenas é um "truque" experimental para fugir da cristalização. Portanto o prefator do tempo de nucleação τ_0 deve conter um termo inversamente proporcional ao volume da amostra $1/V$.

Capítulo 3

Nanotubos de difenilalanina

A automontagem hierárquica com estruturas peptídicas tornou-se uma ferramenta popular na nanotecnologia de baixo para cima (bottom-up). Consiste em um processo natural onde as unidades moleculares se organizam espontaneamente dentro de uma estrutura bem ordenada.

A biocompatibilidade e propriedades químicas inerentes das estruturas peptídicas tornaram-as excelentes "blocos de construção" para a formação de várias nanoestruturas por meio do processo de automontagem com um grande potencial em diferentes aplicações, tais como, transdutores em biosensores, catalisadores, transportadores de drogas controlado (drug delivery) e engenharia de tecido.

Um dos peptídeos mais simples e amplamente usado é o L-difenilalanina (FF). FF é um dipeptídeo aromático formado a partir da ligação covalente de duas unidades de fenilalanina, cuja a fórmula estrutural é ilustrada na Figura 3.1. Este peptídeo é biologicamente importante porque ele constitui o principal motivo de reconhecimento da doença de Alzheimer associado ao polipeptídeo β -amilóide.

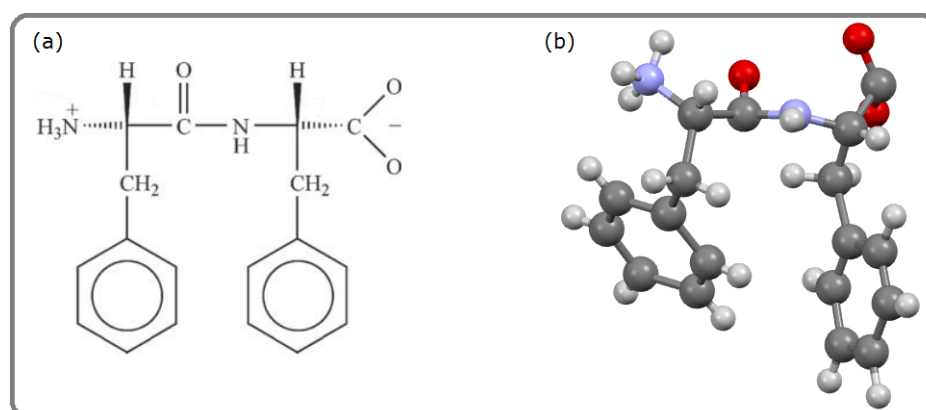


Figura 3.1: Fórmula estrutural da L-difenilalanina [4] (b) Estrutura tridimensional da FF.

Görbitz [34] propôs um modelo experimental para a construção de um nanotubo de

peptídeo no qual foi escolhido arbitrariamente para ter um diâmetro externo e interno de 110 e 50 nm, respectivamente. Na Figura 3.2(a) apresentamos esse modelo. A natureza exata da superfície interna mostrada na Figura 3.2(b) não é conhecida, mas pode ser uma mistura das propriedades hidrofóbica e hidrofílica, ou completamente hidrofóbica. Os canais estreitos têm seus diâmetros calculados através da equação de estado de van der Waals, com diâmetro=10Å , Figura 3.2(c). Estes estreitos canais de natureza hidrofílica podem acomodar moléculas hospedeiras de certa dimensão, bem como íons metálicos hidratados.

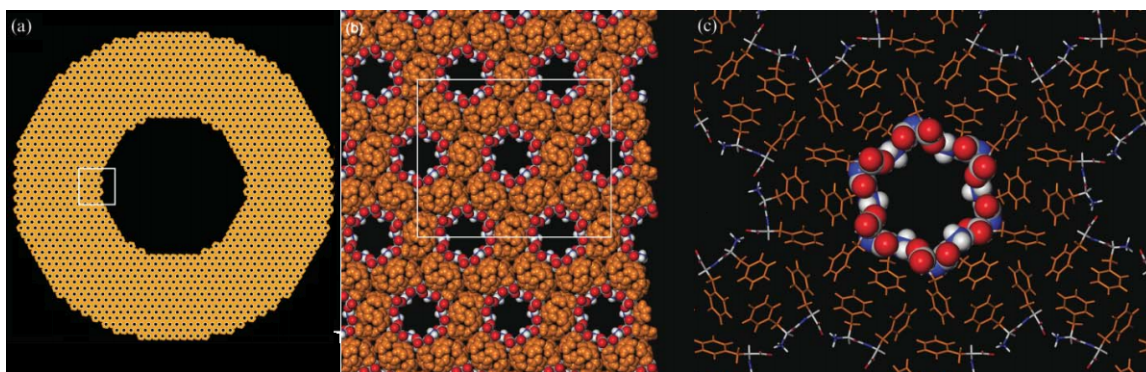


Figura 3.2: Modelo arbitrário para a construção das fibras de FF. Átomos das cadeias principais do dipeptídeo são coloridos de acordo com o tipo de átomo, enquanto os átomos nas cadeias laterais da fenilalanina estão representados de laranja. (a) Tubo com o diâmetro exterior 110nm e 50nm de diâmetro interior. O quadrado branco indica a parte ampliada em (b)apresentando um modelo de interface do canal de peptídeo na superfície interna. O retângulo representa a visão detalhada dada em (c) uma representação de varas fechadas com átomos que constituem a superfície dos poros preenchidos [4]

A difenilalanina pode facilmente formar várias nanoestruturas como nano/microtubos (NTs/MTs), nanofios, microcristais e nanoflorestas alinhadas verticalmente. Em particular, NTs-FF formam unidades hexâmeras de seis resíduos de FF. Estas unidades interagem através de ligações de hidrogênio e $\pi - \pi$ stacking (empilhamento dos orbitais π do anel aromático), como ilustrado na Figura 3.3. Os Nts-FF são altamente homogêneos ao longo do canal de água e são estáveis diante de condições enzimáticas e de extremo calor.

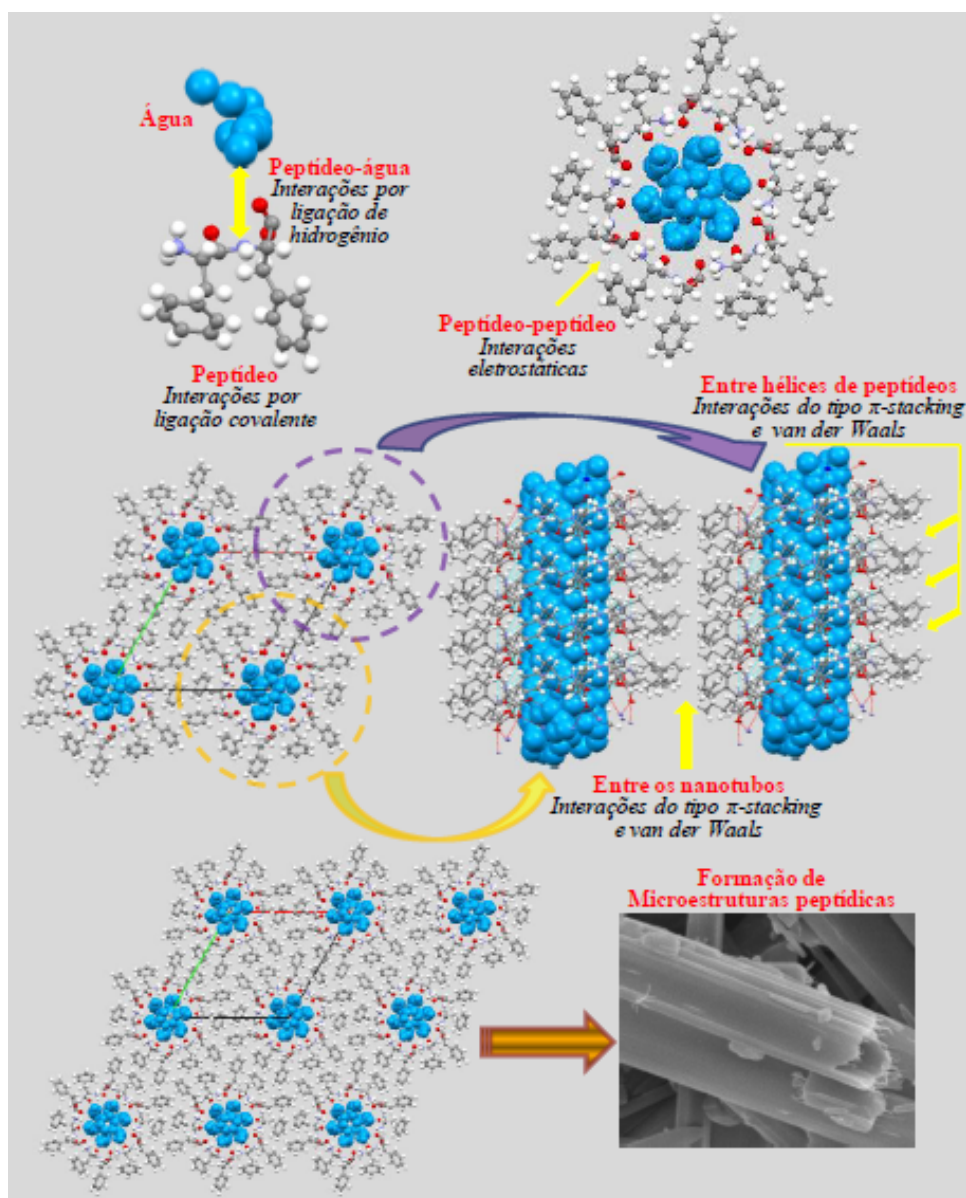


Figura 3.3: Esquema da formação dos nanotubos de difenilalanina [5]

Apesar dos avanços significativos no estudo de nanoarquiteturas baseadas em peptídeos de FF, o mecanismo de automontagem e informações estruturais detalhadas ainda não foram determinados, por esta razão não sabemos a quantidade exata de água confinada em cada nanotubo.

Neste trabalho utilizamos o arquivo de informação cristalográfica (CIF) retirado de [34]. A Figura 3.4 ilustra a estrutura dos nanocanais sem água obtida através do arquivo CIF.

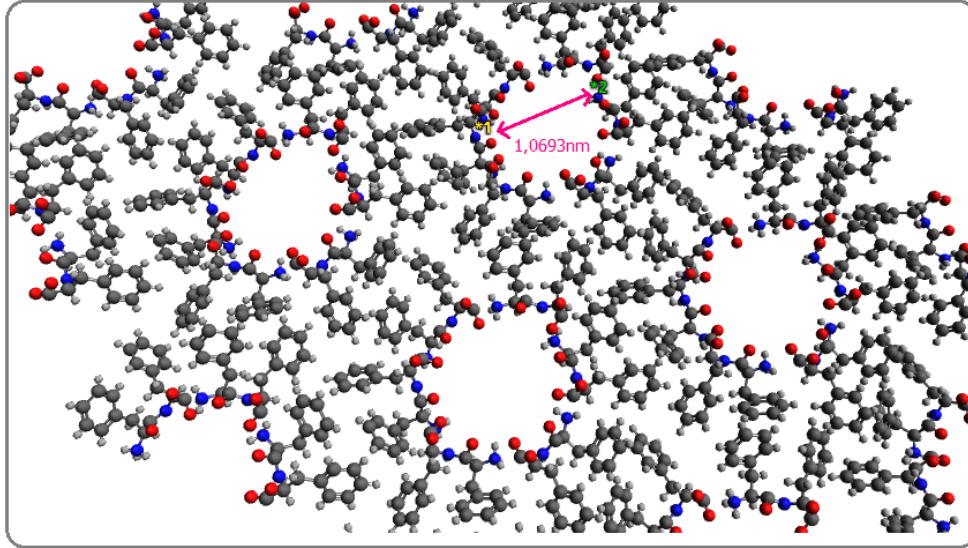


Figura 3.4: Representação dos nanocanais a partir dos dados cristalográficos obtidos através de experimentos de DRX.

As informações cristalográficas da nanoestrutura de peptídeo são apresentadas na Tabela 3.1.

Dados cristalográficos	
Fórmula	$C_{18}H_{20}N_2O_{5,5}$
Sistema Cristalino	Hexagonal
Grupo espacial	$P6_1$
$a[\text{\AA}]$	24,1649(9)
$b[\text{\AA}]$	24,1649(9)
$c[\text{\AA}]$	5,579(1)

Tabela 3.1: Informações cristalográficas da amostra de peptídeo obtidas pelo arquivo CIF.

A partir da Figura 3.4 podemos ver que o diâmetro médio de cada nanotubo é de aproximadamente $1,07nm$. Um dos requisitos para estudar a transição FST é que a água esteja em um regime de confinamento $\leq 10nm$. Portanto os nanotubos de difenilalanina são amostras promissórias para este tipo de estudo.

Capítulo 4

Espectroscopia Raman

4.0.5 Teoria clássica

A espectroscopia Raman ocupa hoje uma posição destacada dentre as técnicas usadas na investigação da estrutura microscópica da matéria. É sabido que as técnicas espectroscópicas de uma maneira geral, fornecem informações detalhadas sobre os níveis de energia das espécies em estudo; particularmente no caso da espectroscopia vibracional, a grande vantagem reside na maior riqueza de detalhes proporcionada pelos níveis de energia vibracionais, frente aos níveis de energia eletrônicos: enquanto os espectros eletrônicos são constituídos por bandas largas e usualmente sem estrutura, os vibracionais representam a "impressão digital" das moléculas.

Na espectroscopia Raman, a amostra é irradiada por um feixe de laser intenso na região UV-visível (ν_0), e a luz espalhada é usualmente observada na direção perpendicular do feixe incidente. A luz espalhada consiste de 2 tipos: uma chamada espalhamento Rayleigh, é forte e tem a mesma frequência do feixe incidente (ν_0), e a outra chamada espalhamento Raman, é muito fraca ($\sim 10^{-5}$ do feixe incidente) e tem frequências $\nu_0 \pm \nu_m$, onde ν_m é a frequência de vibração da molécula. As linhas $\nu_0 - \nu_m$ e $\nu_0 + \nu_m$ são chamadas de Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Portanto, na espectroscopia Raman, nós medimos a frequência vibracional (ν_m) como o deslocamento a partir da frequência do feixe incidente (ν_0). De acordo com a teoria clássica, o espalhamento Raman pode ser explicado como segue [35]:

A intensidade do campo elétrico (E) de uma onda eletromagnética (feixe de laser) varia com o tempo (t) como:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (4.1)$$

onde E_0 é a amplitude vibracional e ν_0 é a frequência do laser.

No efeito Raman, a atividade está ligada à variação do momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente. Se uma molécula diatômica é irradiada por esta luz, um momento de dipolo elétrico (P) é induzido:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (4.2)$$

onde, α é uma constante de proporcionalidade chamada polarizabilidade.

Se a molécula está vibrando com uma frequência ν_m , o deslocamento q é expresso por:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \quad (4.3)$$

onde q_0 é a amplitude vibracional.

Para pequenas amplitudes de vibração, α é uma função linear de q . Então, nós podemos escrever:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (4.4)$$

onde, α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio, e $(\partial \alpha / \partial q)_0$ é a taxa de mudança de α com respeito a q , calculada na posição de equilíbrio.

Combinando as equações 4.1, 4.2 e 4.4, obtemos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_m)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_m)t] \} \quad (4.5)$$

De acordo com a teoria clássica, o primeiro termo representa um dipolo oscilante que irradia luz com frequência ν_0 (espalhamento Rayleigh), enquanto o segundo termo corresponde ao espalhamento Raman de frequência $\nu_0 + \nu_m$ (anti-Stokes) e $\nu_0 - \nu_m$ (Stokes). Se $(\partial \alpha / \partial q)_0$ é zero, o espalhamento Raman não é observado, ou seja, deve haver variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio para que possamos observar o espalhamento Raman [35].

A figura 4.1 ilustra o espalhamento Raman em termos de um nível de energia de uma molécula simples diatômica. A frequência de excitação (ν_0) é escolhida de modo que sua energia é muito menor que a do primeiro estado eletrônico excitado. A linha pontilhada indica o "estado virtual" para distingui-lo a partir do estado excitado real. O espectro fluorescente é observado quando a molécula decai do estado excitado para um nível vibracional de menor energia via transição irradiada e então emite radiação.

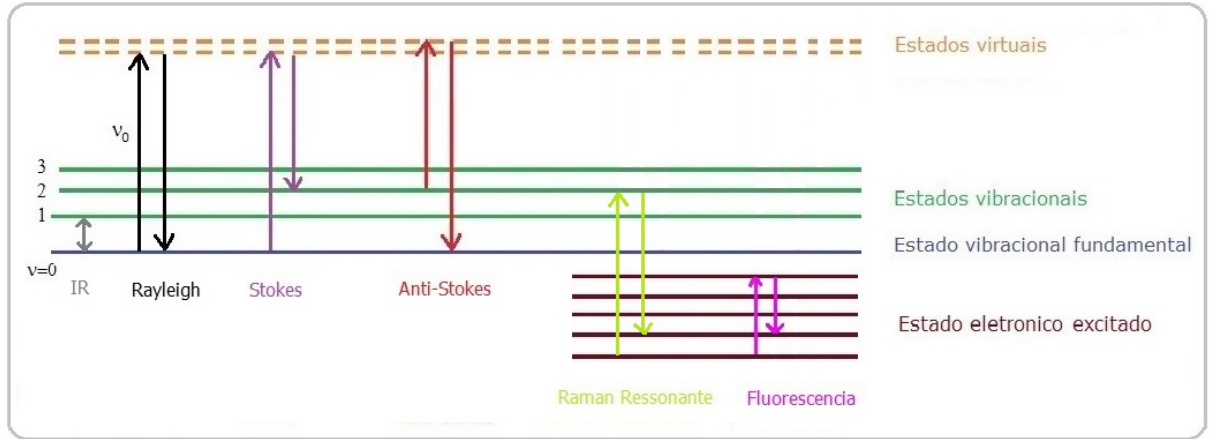


Figura 4.1: Transições de elétrons para obtenção de componentes IR, Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes, Raman Ressonante e Fluorescência.

Classicamente seria esperado que as intensidade das bandas Stokes e anti-Stokes fossem iguais no espectro Raman. Porém é observado que as bandas Stokes são mais intensas do que as bandas anti-Stokes. Pelo tratamento quântico pode-se dizer que as intensidades dependem da probabilidade de um fônon ser criado ou destruído. Essas probabilidades estão relacionadas com a população dos estados excitados vibracionais a uma dada temperatura T . A população das moléculas em $\nu = 0$ é muito maior que em $\nu = 1$ (lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann). Então as linhas Stokes são mais fortes do que as linhas anti-Stokes sob condições normais. Como as duas dão a mesma informação nós somente medimos o lado Stokes do espectro.

A relação entre as intensidades é dada por:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu}{\nu_0 - \nu} \right)^4 \exp(-h\nu/kT) \quad (4.6)$$

Para modos com frequências baixas a diferença entre as intensidades Stokes e anti-Stokes é pequena, mas para frequências altas as bandas anti-Stokes são difíceis de serem observadas.

A Equação 4.6 é geralmente usada para se determinar a temperatura da amostra, medindo-se as intensidades Stokes e anti-Stokes, porém ela não é válida para amostras onde há o efeito Raman ressonante causado por fótons incidentes ou espalhados.

O efeito Raman ressonante ocorre quando o sistema é excitado por uma radiação eletromagnética cuja energia está próxima da energia de transição entre alguns dos níveis

eletrônicos. A principal característica do espalhamento Raman ressonante é um aumento de várias ordens de grandeza da intensidade da banda observada no espectro quando comparada com a banda observada no espectro Raman obtido fora de ressonância.

Teoricamente, a intensidade da banda observada no espectro Raman em $\nu_0 - \nu_{mn}$ é dada por [35]:

$$I_{mn} = \text{constante } I_0 (\nu_0 - \nu_{mn})^4 \sum_{p\sigma} |(\alpha_{p\sigma})_{mn}|^2 \quad (4.7)$$

onde, m e n denotam os estados inicial e final, respectivamente, de um estado eletrônico fundamental, I_0 é a intensidade do feixe de laser incidente de frequência ν_0 e $(\alpha_{p\sigma})_{mn}$ representa a mudança da polarizabilidade α causada pela transição $m \rightarrow e \rightarrow n$ sendo e o estado eletrônico excitado envolvido no espalhamento Raman.

A equação 4.7 mostra que há um grande aumento da intensidade do sinal Raman quando a frequência da luz incidente ou da luz espalhada está próxima da frequência da transição eletrônica. No caso do espalhamento Raman ressonante, o estado intermediário não é um estado virtual, e sim um autoestado do sistema. Como o espectro Raman ressonante está relacionado com as transições eletrônicas no material, um estudo por espectroscopia Raman ressonante fornece também informação sobre as transições óticas do material.

4.0.6 Análise dos modos vibracionais por teoria de grupos

As operações de simetria de um cristal são constituídas por rotações (representadas aqui por R) e translações (\vec{t}).

As rotações levam o ponto \vec{r} em sua imagem $\vec{r}' = R\vec{r}$. Se escolhermos uma base, na qual \vec{r} e \vec{r}' são representados por colunas de componentes, r e r' , o mapeamento de R é representado por uma matriz \mathcal{R} e temos, para qualquer operação do grupo puntual: $r' = \mathcal{R}r$. Para as translações temos $r' = r + \mathcal{T}$ [36].

Assim, genericamente, temos: $r' = \mathcal{R}r + \mathcal{T}$, ou usando a notação de Seitz [37]: $r' = \{\mathcal{R}|\mathcal{T}\}r$.

Pode-se sempre escolher um sistema de coordenadas tal que:

$$\mathcal{R} = \begin{bmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{bmatrix}$$

onde ϕ é o ângulo de rotação e $+1$ ou -1 é escolhido para operações próprias (rotações puras) ou impróprias (rotoflexão ou rotoinversão), respectivamente.

O conjunto de operações $\{\mathcal{R}|\mathcal{T}\}$ forma um grupo e as translações puras $\{\mathcal{E}|\mathcal{T}\}$ formam um subgrupo invariante.

Se as translações puras são restritas a $\{\mathcal{E}|T_n\}$ com $T_n = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$, onde \vec{t}_1 , \vec{t}_2 e \vec{t}_3 são três vetores primitivos da rede, linearmente independentes, então o grupo de operações $\{\mathcal{R}|\mathcal{T}\}$ forma G , o grupo espacial do cristal.

O conjunto de translações $\{\mathcal{E}|T_n\}$ forma o grupo I , grupo de translação, que é um subgrupo invariante e Abelian de G .

Com I como um subgrupo de G é possível encontrar o grupo fator, representado simbolicamente por G/I , que é isomórfico ao grupo puntual de operações $\{\mathcal{R}|0\}$, que define a classe cristalina.

Definindo U como sendo o grupo da célula unitária ou grupo fator temos, formalmente: $G = U \otimes I$, onde \otimes representa o produto semi-direto.

Quando $\mathcal{R} = \mathcal{E}$ as operações $\{\mathcal{E}|\mathcal{T}\}$ são necessariamente translações primitivas, $\{\mathcal{E}|T_n\}$

Para $\mathcal{R} \neq \mathcal{E}$, as partes translacionais de $\{\mathcal{R}|\mathcal{T}\}$ não são necessariamente primitivas podendo porém os operadores serem escritos na forma:

$$\{\mathcal{R}|\mathcal{V}(\mathcal{R}) + T_n\} = \{\mathcal{E}|T_n\}\{\mathcal{R}|\mathcal{V}(\mathcal{R})\} \quad (4.8)$$

onde $\mathcal{V}(\mathcal{R})$ pode ser tanto zero como uma translação não primitiva.

Quando $\mathcal{V}(\mathcal{R}) = 0$ o grupo é chamado simórfico e o grupo puntual é um subgrupo de G .

Para $\mathcal{V}(\mathcal{R}) \neq 0$, $\{\mathcal{R}|\mathcal{V}(\mathcal{R})\}$ são translações não primitivas seguidas por rotações próprias ou impróprias. Esse tipo de grupo é chamado não simórfico.

A simetria de uma rede com uma base é especificada pelas operações do fator de grupo. As vibrações que são ativas em Raman e infravermelho correspondem a representações totalmente simétricas do grupo de translação, para a qual o vetor de onda $\vec{K} = 0$. Assim, para fins espectroscópicos, somente aquelas operações do grupo espacial que são derivadas das representações irredutíveis do fator de grupo necessitam ser consideradas.

Define-se o caráter de um elemento R de um dado grupo como o traço de sua matriz representativa: $\mathcal{X}(R) = \text{tr}(\mathcal{R})$.

Se existem h operações no fator de grupo U , o número de vibrações de espécies γ em U é dada por:

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{h} \sum_R \mathcal{X}(R)^\gamma \mathcal{X}(R) \quad (4.9)$$

onde $\mathcal{X}(R)$ é o caráter da representação redutível ($\mathcal{X}(R) = 2 \cos \phi \pm 1$) e $\mathcal{X}(R)^{(\gamma)}$ o da representação irredutível γ .

Se as h operações de U são agrupadas em classes, temos:

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{h} \sum_j h_j \mathcal{X}_j^\gamma \mathcal{X}_j \quad (4.10)$$

onde h_j é o número de operações de j -ésima classe.

O resultado desse argumento é que as vibrações de um cristal podem ser classificadas de acordo com as representações irredutíveis do fator de grupo U .

O problema de se determinar \mathcal{X}_j se transforma em contar o número de átomos que são transformados neles próprios por uma operação R da classe j do fator de grupo (aqui denotados por S_j). Contudo, nesse caso, se um dado átomo é levado em uma posição correspondente em uma outra da célula unitária ele é considerado como não deslocado. Essa modificação do conceito de átomo não deslocado leva automaticamente em conta a simetria translacional da rede vibrante quando $\vec{K} = 0$, isto é, quando átomos correspondentes em cada célula unitária se movem em fase.

Assim:

$$\mathcal{X}_j = S_j(2 \cos \phi_j \pm 1) \quad (4.11)$$

Outro conceito importante é o sítio de simetria que é um ponto da célula que permanece invariante sob certas operações do grupo espacial do cristal. O conjunto de operações que deixa um sítio invariante forma um grupo, o grupo de sítio, que é necessariamente um grupo puntual. O grupo de sítio descreve a simetria do cristal como seria visto por um observador nesse ponto [38].

A ordem e a multiplicidade de um sítio são definidas como sendo, respectivamente, a simetria e o número de sítios equivalentes que podem ser gerados.

Quando as forças interatômicas em grupos poliatômicos (em cristais compostos por íons poliatômicos ou moléculas) são muito mais fortes do que as forças entre os grupos, é conveniente distinguir os movimentos dos grupos em internos e externos. Os movimentos externos aparecem dos graus de liberdade translacional e rotacional dos grupos de N átomos, enquanto os movimentos internos são derivados das $3N - 6$ vibrações de cada grupo. Na classificação dos modos externos que são translacionais de origem, cada grupo de átomo é tratado como se fosse uma única partícula.

4.0.7 Regras de seleção

As regras de seleção são utilizadas para podermos prever quando o modo normal será ativo ou inativo.

A intensidade ou probabilidade para que ocorra uma transição depende do estado vibracional inicial ($\psi_{\nu'}^*$), do estado vibracional final (ψ_{ν}) e do momento de transição (\mathcal{O}):

$$P_{\nu\nu'} = M_{\nu\nu'}^2 = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\nu'}^* \mathcal{O} \psi_{\nu} \right|^2 \quad (4.12)$$

A absorção de uma radiação incidente sobre uma molécula envolvendo transições entre estados vibracionais ocorre com grande frequência na região do infravermelho. A vibração da molécula provoca uma oscilação no momento de dipolo. Quando esta oscilação entra em ressonância com a frequência da radiação incidente, provoca a absorção desta [39]. Portanto para o infravermelho, temos:

$$\mathcal{O} = \mu \quad (4.13)$$

O espalhamento Raman ocorre quando há uma oscilação na polarizabilidade devido à vibração da molécula. Assim o momento de transição para o efeito Raman será:

$$\mathcal{O} = \alpha \quad (4.14)$$

Portanto para determinarmos quais as espécies de simetria são ativas em infravermelho e quais são ativas em Raman, é necessário que as integrais do tipo:

- Espectro infravermelho

$$M_{\nu\nu'} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\nu}^* \mu \psi_{\nu'} \quad (4.15)$$

- Espectro Raman

$$M_{\nu\nu'} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\nu}^* \alpha \psi_{\nu'} \quad (4.16)$$

sejam não nulas .

4.0.8 Aplicação para a água

A água pertence ao grupo puntual C_{2v} cuja tabela de caracteres é apresentada na Tabela 4.1.

$C_{2\nu}$	E	C_2	$\sigma_\nu\{xz\}$	$\sigma_\nu\{xz\}$	Graus de liberdade	
A_1	1	1	1	1	T_z	xx,yy,zz
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	zx
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	yz

Tabela 4.1: Tabela de caracteres do grupo puntual $C_{2\nu}$ [8].

O número de átomos na molécula de água que permanecem invariantes sob a operação corresponde é apresentado na Tabela 4.2.

$C_{2\nu}$	E	C_2	$\sigma_\nu\{xz\}$	$\sigma_\nu\{xz\}$
$\Gamma_{x,y,x}$	3	-1	1	1
número de átomos invariantes	3	1	1	3
Γ_{total}	9	-1	1	3

Tabela 4.2: Número de átomos na molécula de água que permanecem invariantes sob determinada operação de simetria [9].

Assim, usando a relação 4.10 e as Tabelas 4.1 e 4.2, temos o número de modos de cada espécie para a água.

$$n^{(\gamma)}(A_1) = \frac{1}{4}[1.1.9 + 1.1.(-1) + 1.1.1 + 1.1.3] = 3$$

$$n^{(\gamma)}(A_2) = \frac{1}{4}[1.1.9 + 1.1.(-1) + 1.(-1).1 + 1.(-1).3] = 1$$

$$n^{(\gamma)}(B_1) = \frac{1}{4}[1.1.9 + 1.(-1).(-1) + 1.1.1 + 1.(-1).3] = 2$$

$$n^{(\gamma)}(B_2) = \frac{1}{4}[1.1.9 + 1.(-1).(-1) + 1.(-1).1 + 1.1.3] = 3$$

Portanto, o número total de modos é dados por:

$$\Gamma_{total} = 3A_1 + 1A_2 + 2B_1 + 3B_2 \quad (4.17)$$

Para obter o número de modos normais vibracionais, basta subtrair $\Gamma_{translacional}$ e $\Gamma_{rotacional}$ de Γ_{total} usando-se a Tabela 4.1:

$$\Gamma_{vibracional} = \Gamma_{total} - \Gamma_{translacional} - \Gamma_{rotacional}$$

$$\Gamma_{vibracional} = (3A_1 + 1A_2 + 2B_1 + 3B_2) - (1A_1 + 1B_1 + 1B_2) - (1A_2 + 1B_1 + 1B_2)$$

$$\Gamma_{vibracional} = 2A_1 + 1B_2$$

Portanto a água possui $3N - 6 = 3$ modos normais de vibração. Os movimentos dos átomos nesses modos normais são ilustrados na figura 4.2

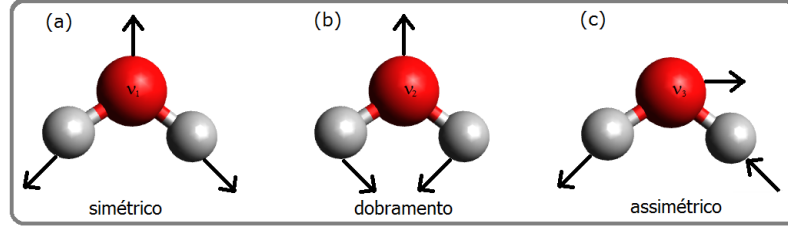


Figura 4.2: Os três modos normais da H_2O .

A partir da Equação 4.15 podemos determinar quais modos de vibração são ativos em infravermelho, onde $\mu = A_1(z) + B_1(x) + B_2(y)$:

- ν_1 ou ν_2

$$\psi_{\nu'}^* \mu \psi_{\nu'} = A_1 \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} A_1 = \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \\ B_2 \end{pmatrix}$$

- ν_3

$$\psi_{\nu'}^* \mu \psi_{\nu'} = B_2 \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} A_1 = \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \\ B_1 \end{pmatrix}$$

Tem-se portanto 3 bandas ativas no infravermelho, sendo elas:

- $\nu_1 \approx A_1 \rightarrow 3657 cm^{-1}$ (polarizada no eixo z)
- $\nu_2 \approx A_1 \rightarrow 1595 cm^{-1}$ (polarizada no eixo z)
- $\nu_3 \approx B_2 \rightarrow 3756 cm^{-1}$ (polarizada no eixo x)

Capítulo 5

Calor específico

O calor específico (C) de um sistema é definido como uma mudança na energia interna (U) em resposta à variação da temperatura (T) podendo ser expresso por:

$$C_{x,y,\dots} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_{x,y,\dots}, \quad (5.1)$$

onde x, y, \dots , são quantidades como, por exemplo, volume, pressão e campo magnético, que são mantidas constantes durante o experimento. Praticamente, o calor específico é determinado pela quantidade de calor dQ que é necessária para elevar a temperatura do sistema em dT .

$$dQ = C dT. \quad (5.2)$$

Para elétrons livres, o calor específico total do sistema geralmente contém contribuições eletrônicas, fônicas e magnéticas, e ela pode ser expressa como a soma dessas contribuições como:

$$C = C_{el} + C_{fonon} + C_{mag} + \dots \quad (5.3)$$

A energia total dos elétrons (U_i) de diferentes contribuições pode ser expressa em termos de uma integral sobre a densidade de estados:

$$U_i = \int D_i(E) f_i(E) E dE, \quad (5.4)$$

onde $D_i(E)$ e $f_i(E)$ denotam a densidade do espectro de excitação das partículas (elétrons) e das quasipartículas (fônons), respectivamente. A densidade de estados por unidade de volume $D(E) = V^{-1} dN_k/dE$ fornece o número N de estados permitidos (com o vetor de onda k) por intervalo de energia dE em um volume V . dE pode ser calculado a partir da relação de dispersão $E(k) = \hbar\omega(k)$.

5.0.9 Calor específico eletrônico

A condução eletrônica obedece à estatística de Fermi-Dirac. Quando N elétrons de um sistema estão em equilíbrio térmico, a probabilidade que um particular nível de energia ε esteja ocupado é dado pela função de distribuição de Fermi-Dirac:

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{\exp^{(\varepsilon - \mu)/K_B T} + 1} \quad (5.5)$$

onde μ é o potencial químico e K_B é a constante de Boltzmann. Isto garante que a quantidade total de elétrons N é dada por:

$$N = \int_0^\infty D_{el}(E) f_{FD}(E) dE \quad (5.6)$$

A contribuição da condução eletrônica C_{el} do calor específico é dada pela derivada dU/dT como na Equação 5.4. Livros textos de física do estado sólido [40] fazem a aproximação desta integral que nos leva à:

$$C_{el} = \gamma_n T \quad (5.7)$$

$$\gamma_n = \left(\frac{\pi^2}{3} \right) D(E_F) K_B^2 \quad (5.8)$$

onde γ_n é o coeficiente de Sommerfield e fornece um meio para extrair o valor da densidade de estados do nível de Fermi.

5.0.10 Fônons e o modelo de Einstein

Os átomos em um sólido são como estados contínuos de vibração. Estas vibrações são chamadas de modos de fônons e frequentemente constituem a principal contribuição no calor específico. Nos modelos de vibração harmônica em sólidos, os átomos vizinhos são ligados através de molas. O tratamento de osciladores harmônicos mostra que o nível de energia de um oscilador harmônico é dada por:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (5.9)$$

onde $\frac{1}{2}\hbar\omega$ é a energia no estado fundamental (ponto zero). Fônons são quasepartículas desta maneira não obedecem o princípio de Pauli, portanto, usamos a distribuição de Bose-Einstein para calcular a probabilidade de uma excitação em uma determinada temperatura e frequência:

$$f_{BE} = \frac{1}{\exp^{(\hbar\omega - \mu)/K_B T} - 1} \quad (5.10)$$

O valor médio de n na Equação 5.9 pode ser expressado como:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp^{(\hbar\omega/K_B T)} - 1} \quad (5.11)$$

que é válido no estado de equilíbrio termodinâmico. No modelo de Einstein, a rede é considerada como uma coleção de N osciladores independentes [41], todos vibrando com a mesma frequência angular ω_E . Deste modo para uma coleção de N osciladores a densidade de estados é dada por uma função delta:

$$D(\omega) = N\delta(\omega - \omega_E) \quad (5.12)$$

A média da energia interna molar de uma substância no modelo de Einstein é:

$$U_{fonon} = 3sN_A \int \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \delta(\omega - \omega_E) d\omega \quad (5.13)$$

onde s é o número de átomos por fórmula unitária e $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ é o número de Avogrado. A expressão, $\theta_E = \hbar\omega_E/K_B$, age como fator de escala para a temperatura, e é conhecida como a temperatura de Einstein, assim o calor específico pode ser representado como:

$$C_{fonon}^E(T) = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp^{\theta_E/T}}{(\exp^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (5.14)$$

onde $R = 8,3145 J/molK$ é a constante dos gases. Para $T \gg \theta$, $C_{fonon} = 3R$, que é conhecido como lei de Dulong-Petit. Esta lei só é válida para altas temperaturas e prevê que o calor específico é constante para muitos materiais.

5.0.11 O modelo de Debye

Nos sólidos em baixas temperaturas, os comprimentos de onda dos modos de fônons são muito maiores que as distancias interatomicas. Na aproximação de Debye, a frequência angular ω de uma onda harmônica está relacionada como o vetor de onda k e a velocidade da onda c como $\omega = ck$. A densidade de modos de fônons pode ser escrita como:

$$D_{fonon}^D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} \quad (5.15)$$

onde V é o volume do sólido. De fato, todos os valores permitidos de vetor de onda estão dentro do intervalo $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$ que é chamado de primeira zona de Brillouin e a é a constante de rede. Debye sugere que se existem N celas unitárias por mol, cada uma com s átomos, então o número total de modos é $3sN$:

$$\int_0^{\omega_D} 3D(\omega)d\omega = 3sN \quad (5.16)$$

onde $3sN$ incluem os modos de vibração transversais e longitudinais. Usando este valor e $\omega = ck$, a densidade de estados pode ser escrita como:

$$D_{fonon}^D(\omega) = \frac{3sN}{\omega_D^3} \omega^2 \quad (5.17)$$

de modo que a expressão para a energia interna do modelo de Debye tem a seguinte forma:

$$U_{fonon}^D(\omega) = 3 \int_0^{\omega_D} D_{fonon}^D(\omega) \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega d\omega \quad (5.18)$$

O calor específico é obtido através da derivada de U_{fonon}^D com respeito à temperatura:

$$C_{fonon}^D(T) = 9sR \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 \exp^4}{(\exp^x - 1)^2} dx \quad (5.19)$$

usando $x = \hbar\omega/K_B T$ para os dois casos do calor específico, a integral pode ser resolvida analiticamente, isto é, para $T = 0$ e $\theta_D/T \rightarrow \infty$:

$$C_{fonon}^D(T)|_{T \rightarrow 0} = \frac{12\pi^4}{5} s R_{Gas} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (5.20)$$

Esta é a bem conhecida lei de Debye, que prevê em baixas temperaturas o calor específico à volume constante, é proporcional ao cubo da temperatura absoluta. O calor específico total em baixas temperaturas pode então ser expresso em termos das contribuições eletrônicas e fônicas como:

$$C(T)|_{T \rightarrow 0} = \gamma_n T + \beta T^3 \quad (5.21)$$

onde

$$\beta = \frac{12\pi^4}{5\theta_D^3} s R \quad (5.22)$$

Para $T \gg \theta_D$, obtemos novamente a lei clássica de Dulong-Petit.

Capítulo 6

Métodos teóricos

6.0.12 Equação de Schrödinger e aproximação de Born-Oppenheimer

Existem muitos campos dentro da física e da engenharia onde é necessário que haja progresso científico e tecnológico para entender e controlar as propriedades da matéria no nível de átomos individuais e de moléculas.

A teoria do funcional densidade (DFT) é uma boa aproximação para encontrar as soluções para a equação fundamental que descreve o comportamento quântico de átomos e moléculas - a equação de Schrödinger. Rigorosamente a equação de Schrödinger só tem solução exata para sistemas com no máximo duas partículas. Portanto para encontrar o mínimo de energia para moléculas é necessário utilizar algumas aproximações, uma delas é a conhecida aproximação de Born-Oppenheimer. Do ponto de vista fenomenológico a aproximação de Born-Oppenheimer se baseia no fato de que o movimento dos núcleos é muito mais lento que o movimento dos elétrons. Assim, em uma transição eletrônica os núcleos podem ser considerados imóveis pelo fato de serem muito mais pesados [42].

A equação de Schrödinger não relativística é uma das formas mais simples e pode ser representada por:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (6.1)$$

onde \mathcal{H} é o operador Hamiltoniano e corresponde a um operador diferencial para a energia total do sistema, E é a energia do sistema, Ψ representa a função de onda dos elétrons e núcleos do sistema, \mathbf{r} é o conjunto das coordenadas dos elétrons e \mathbf{R} é o conjunto das coordenadas dos núcleos. Conhecendo o operador \mathcal{H} de um sistema e resolvendo-se a equação de Schrödinger, obtemos a energia E e a função de onda Ψ para o estado fundamental.

A definição detalhada do Hamiltoniano depende do sistema físico. No caso onde há múltiplos elétrons que interagem com vários núcleos a equação de Schrödinger pode ser expressa como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right] \Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (6.2)$$

onde m é a massa do elétron e M é a massa do núcleo. Os cinco termos entre colchetes nesta equação são definidos em ordem como, a energia cinética de cada elétron, a energia cinética de cada núcleo, a energia de interação entre diferentes elétrons, a energia de interação entre cada elétron e a coleção de núcleos atômicos e a energia de interação entre diferentes núcleos.

Considerando a separação dos movimentos nuclear e eletrônico, é possível fixar os núcleos e calcular a função de onda eletrônica em uma determinada posição \mathbf{R} . Assim a Equação 6.2 fica:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} \right] \Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (6.3)$$

Se resolvermos a Equação 6.2 para todas as posições de (\mathbf{R}) é possível obter a energia eletrônica $E(\mathbf{R})$. A energia eletrônica $E(\mathbf{R})$ é o potencial para o movimento dos núcleos. Portanto, o objetivo agora é buscar soluções para a equação eletrônica 6.2 e a partir dos valores calculados é possível construir superfícies de energia potencial nuclear para cada estado eletrônico, representando a energia eletrônica $E(\mathbf{R})$ em função de \mathbf{R} . A resolução da Equação nuclear 6.3 conduz aos modos de vibração e rotação das moléculas [43].

6.0.13 Teoria do funcional densidade

A teoria do funcional densidade (DFT) de Kohn-Sham [44] tem sido largamente utilizada como alternativa ao método Hartree-Fock (HF), e a origem deste sucesso reside na sua capacidade de incluir a correlação eletrônica a um custo computacional baixo semelhante ao HF.

De maneira semelhante ao HF, o DFT na formulação de Kohn-Sham transforma o problema de N elétrons em N problemas de um elétron, porém o DFT aborda o problema de maneira diferente a partir da definição de densidade eletrônica total ($n(\mathbf{r})$).

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (6.4)$$

onde a soma é sobre todas as funções de onda eletrônicas individuais que são ocupadas por elétrons, então o termo dentro da somatória é a probabilidade em que um elétron em uma função de onda individual $\psi_i(\mathbf{r})$ está localizado na posição \mathbf{r} . O fator 2 aparece devido ao princípio de exclusão de Pauli.

O nome "funcional" vem do fato de que a energia depende de uma função, que por sua vez depende de variáveis, ou seja, $E[\rho(\mathbf{r})]$. No caso dos métodos baseados na função de onda, a energia também é um funcional, pois esta depende da função de onda $E[\psi(\mathbf{r})]$.

De acordo com o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, o estado fundamental de energia a partir da equação de Schrödinger é um funcional único da densidade eletrônica[42]. De acordo com o teorema esta correlação implica que para um determinado potencial existe apenas uma densidade e uma função de onda correspondente.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn define uma propriedade importante do funcional. Nele, a densidade eletrônica que minimiza a energia total do funcional é a verdadeira densidade eletrônica correspondente para a solução completa da equação de Schrödinger. Se a "verdadeira" forma do funcional foi encontrada então podemos variar a densidade eletrônica até a energia do funcional ser minimizada. Na prática é utilizado o princípio variacional com a forma aproximada de um funcional. A energia do funcional pode ser escrita como [42]:

$$E[\{\psi_i\}] = E_{Known}[\{\psi_i\}] + E_{XC}[\{\psi_i\}] \quad (6.5)$$

onde E_{XC} é o funcional de correlação de troca e ele é definido para incluir todos os efeitos da mecânica quântica que não estão incluídos em E_{Known} ,

$$E_{Known}[\{\psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla_1^2 \psi_i d^3r + \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{ion} \quad (6.6)$$

onde os termos são em ordem a energia cinética, a interação coulombiana entre os elétrons e o núcleo, as interações coulombiana entre pares de elétrons e as interações de Coulomb entre pares de núcleos.

Possuindo a expressão para a energia e utilizando o princípio variacional, podemos realizar o processo de minimização da Equação 6.5. A equação obtida neste procedimento é conhecida como equação de Kohn-Sham e é dada pela expressão:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (6.7)$$

O termo entre colchetes na Equação 6.7 é o operador de Kohn-Sham. É importante notar a semelhança entre o operador de Kohn-Sham e o operador de Fock (Equação ??). A dificuldade em se usar esta abordagem é que não é conhecida a expressão analítica para E_{XC} e a alternativa é então buscar uma forma aproximada para esse termo.

A primeira classe dessas aproximações está baseada na aproximação de densidade local (LDA) na qual E_{XC} é assumida como igual à de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade eletrônica. É possível realizar expansões de E_{XC} na tentativa de melhorar o resultado LDA. A correção de primeira ordem é a aproximação de gradiente generalizado (GGA).

Por fim existem inúmeros funcionais GGA que diferem em como essas funções são escritas e compostas. Muitas combinações diferentes foram desenvolvidas, tais como BP, BLYP, BVN, PW91, etc... Os nomes desses funcionais derivam basicamente da composição das contribuições individuais.

O funcional BLYP, que será utilizado neste trabalho, tem o termo de *exchange* proposto por Beck (B) [45] e o termo de correlação proposto por Lee, Yang e Parr (LYP) [46].

De modo geral, DFT é uma boa alternativa para se tratar sistemas grandes e analisar os efeitos da correlação eletrônica nestes sistemas.

6.0.14 Cálculo de frequências vibracionais

Nesta seção vamos descrever para moléculas isoladas como o DFT pode ser usado para calcular as frequências de vibração. Como exemplo iremos usar as vibrações de uma molécula de CO isolada, mais especificamente o alongamento da ligação química entre os dois átomos na molécula. Por conveniência, nós assumiremos que a ligação está orientada ao longo da direção x no espaço.

Definimos o comprimento da ligação como sendo $b = x_C - x_O$, onde x_C e x_O são as posições dos dois átomos. A expansão em série de Taylor para a energia da molécula em torno da posição de equilíbrio b_0 é dada por:

$$E = E_0 + (b - b_0) \left[\frac{dE}{db} \right]_{b=b_0} + \frac{1}{2} (b - b_0)^2 \left[\frac{d^2E}{db^2} \right]_{b=b_0} + \dots \quad (6.8)$$

O termo da primeira derivada é nulo pois ele é calculado no mínimo de energia [42]. Então para pequenos deslocamentos no comprimento de ligação de equilíbrio b_0 , $E = E_0 + \alpha/2(b - b_0)^2$ onde $\alpha = [d^2E/db^2]_{b=b_0}$. Esta aproximação negligencia os termos de ordem maior da expansão de Taylor é denominada aproximação harmônica.

Na aproximação harmônica os núcleos dos átomos são tratados como partículas clássicas que são descritas pela equação de Newton. Desta forma temos para o núcleo do átomo C , $F_C = ma_C$ com $F_C = -\partial E / \partial x_c$ e $a_C = d^2x_C / dt^2$ e de forma similar podemos escrever a equação de força para núcleo do átomo O . Com algumas manipulações algébricas encontramos a equação de movimento total do comprimento de ligação como:

$$\frac{d^2b(t)}{dt^2} = -\alpha \left(\frac{m_C + m_o}{m_C m_O} \right) (b(t) - b_0) \quad (6.9)$$

A solução desta equação é $b(t) = b_0 + a \cos \omega t$ onde a é uma constante arbitrária e

$$\omega = \sqrt{\alpha \frac{m_C + m_O}{m_c m_O}} \quad (6.10)$$

Isto significa que o comprimento de ligação oscila com uma frequência de vibração característica

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\alpha \frac{m_C + m_O}{m_c m_O}} \quad (6.11)$$

Para calcular a frequência vibracional da molécula CO usando DFT, primeiramente temos que encontrar o comprimento de ligação que minimiza a energia da molécula. Para isso temos que calcular $\alpha = (d^2E/db^2)_{b=b_0}$. Infelizmente, o DFT não calcula a expressão analítica para a segunda derivada da energia em relação à posição atômica [42]. Entretanto é possível obter uma boa aproximação da segunda derivada usando a aproximação de diferenças finitas:

$$\left(\frac{d^2E}{db^2} \right)_{b_0} \cong \frac{E(b_0 + \delta b) - 2E(b_0) + E(b_0 - \delta b)}{\delta(b)^2} \quad (6.12)$$

Esta expressão torna-se exata quando $\delta b \rightarrow 0$.

Fazendo $\Delta E(\delta b) = E(b_0 + \delta b) - E(b_0)$, a Equação 6.12 pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{d^2E}{db^2} \right)_{b_0} \cong \frac{\Delta E(\delta b) + \Delta E(-\delta b)}{\delta(b)^2} \quad (6.13)$$

Assim para pequenos valores de δb , as diferenças de energia na Equação 6.13 torna-se tão pequenas a ponto de se poder calcular com precisão usando o DFT. Na prática, é comum escolher deslocamentos que resultam nas diferenças de energia na ordem de $0,01 - 0,10 eV$, uma vez que, essas diferenças de energia podem ser calculadas precisamente sem requerer alto custo computacional. Para a maioria dos materiais, esta diferença de energia corresponde a diferença de deslocamento finito na faixa de $0,03 - 0,1 \text{ \AA}$. Porém é sempre necessário fazer uma série de cálculos para testar a consistência dos resultados numéricos como uma função de δb a fim de examinar as propriedades vibracionais de um novo material.

Capítulo 7

Procedimentos Experimentais

7.0.15 Preparação da amostra

Soluções cuja concentração é padronizada são preparadas por dissolução da forma liofilizada dos peptídeos L-phe-L-phe na concentração de partida $[p] = 100mg/mL$ em 1, 1, 1, 3, 3, 3 – *hexafluor* – 2 – *propanol* (HFIP) seguido pela diluição a $5mg/mL$ em água ultra-pura. A amostra é armazenada por 24h na geladeira. O processo de purificação consiste em centrifugar todo o material por 15 minutos em uma centrífuga MPW a 12.000rpm, sendo este procedimento repetido por mais 2 vezes. O solvente que não sofreu reação (sobrenadante) é retirado. Em seguida, a amostra é colocada para secar em um dessecador.

7.0.16 Aparato experimental para espectroscopia Raman

Os experimentos Raman foram realizadas num espectrômetro dispersivo T64000 da Horiba Jobin-Yvon.

As amostras foram montadas num suporte do criostato de circuito fechado de Hélio para ultra baixas vibrações modelo *CS – 204SF – DMX – 20 – OM* que trabalha no intervalo de temperaturas entre 4.2 e 350K, sem a necessidade de emprego de líquidos criogênicos como Hélio e Nitrogênio.

Utilizamos a linha 532nm de um laser de íon de Laser Verdi G5 (Coherent Inc.) com potência máxima de 20mW na amostra, como energia de excitação.

Um esquema da montagem utilizado está mostrado na Figura 7.1. O feixe vindo do laser é refletido pelos espelhos e então é focalizado com o auxílio de uma lente; em seguida, o feixe focalizado é refletido através de um pequeno espelho e dirigido sobre a amostra dentro do criostato numa geometria de quase-retroespalhamento. O feixe chega à superfície da amostra inclinado muito pouco em relação à normal da superfície. A luz espalhada é coletada por uma outra lente que reflete em outro espelho que direciona o feixe para outra lente que focaliza o sinal na entrada no espectrômetro.

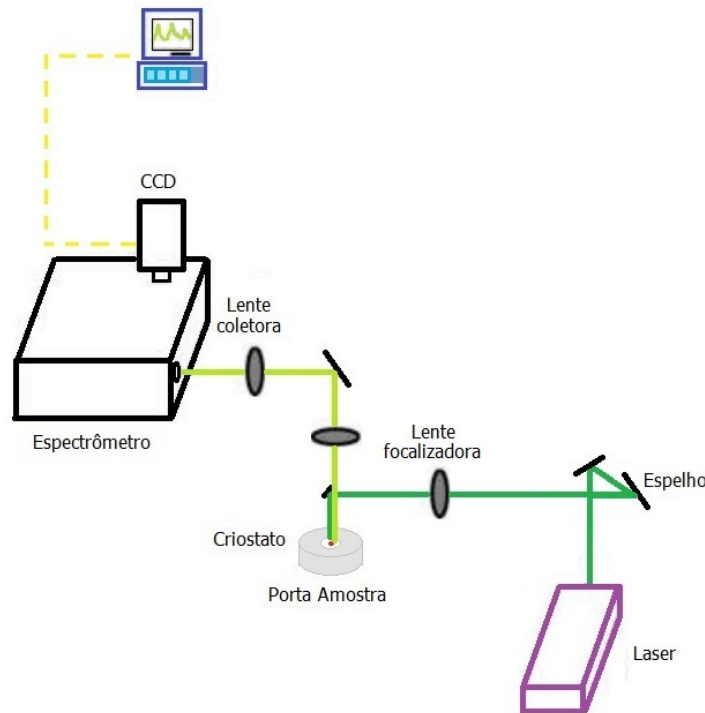


Figura 7.1: Representação do aparato experimental para espectroscopia Raman.

Nos experimentos, o espectrômetro foi utilizado na configuração de triplo subtrativo, ou em outras palavras, as duas grades de difração são utilizadas como filtro para o espalhamento elástico e a última age como monocromador. O sinal oriundo desta última grade é direcionada a um detector tipo *CCD* (Charge-Coupled Device) e um sistema de aquisição coleta os dados os quais são enviados a um microcomputador.

7.0.17 Aparato experimental para medidas de calor específico

Neste trabalho, todas as medidas de calor específico foram realizadas usando o equipamento Quantum Design (QD) *Physical Properties Measurement System* (PPMS) [6]. O PPMS consiste de um criostato comercial com uma inserção de temperatura variável (*Variable Temperature Insert-VTI*) e um solenóide supercondutor que atinge um campo magnético de no máximo 9T. As temperaturas alcançadas no PPMS estão na faixa de 1,8 à 400K. Usando o sistema de resfriamento por circulação de He, o porta amostra pode ser resfriado até 400mK.

A técnica para a medição do calor específico controla o calor adicionado e removido de uma amostra enquanto monitora a alteração resultante na temperatura. Durante a medição, uma quantidade conhecida de calor é aplicada a uma potência constante durante um tempo fixo, e depois desse período de aquecimento é seguido de um período de resfriamento de mesma duração. As plataformas de aquecimento e de termometro são ligadas à parte inferior da plataforma da amostra como ilustrado na Figura 7.2. Pequenos fios fornecem a conexão elétrica entre as plataformas aquecedora e termômetro, proporcionam uma ligação térmica e um suporte estrutural para a plataforma. A amostra é montada na

plataforma por meio de uma fina camada de graxa de vácuo, o que proporciona o contato térmico requerido para a plataforma. Dois tipos de graxa podem ser usadas sendo a do tipo N (normal) para $T = 0 - 300K$ e tipo H (alta) para $T = 200 - 400K$. A bomba criogênica de alto vácuo proporciona um vácuo suficiente para que a condutibilidade térmica entre a plataforma da amostra e o banho térmico (*puck*) seja totalmente dominada pela condutância dos fios. Isto proporciona uma ligação reproduzível de calor para o banho com um correspondente tempo constante grande o suficiente para permitir que a plataforma e a amostra possam atingir o equilíbrio térmico durante a medição.

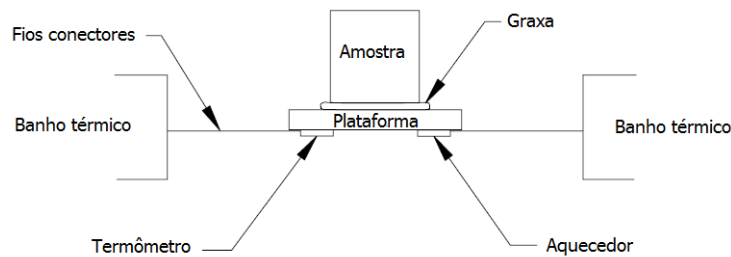


Figura 7.2: Conexões térmicas e plataforma da amostra [6].

A estrutura do *puck* utilizado para medidas de calor específico está ilustrado na Figura 7.3. O núcleo desse *puck* é um disco de safira com 8 fios condutores que suporta a plataforma da amostra no meio da sua estrutura [6]. Abaixo da estrutura do *puck* há um mandril (*chuck*), que fornece o contato térmico para a base do porta amostra.

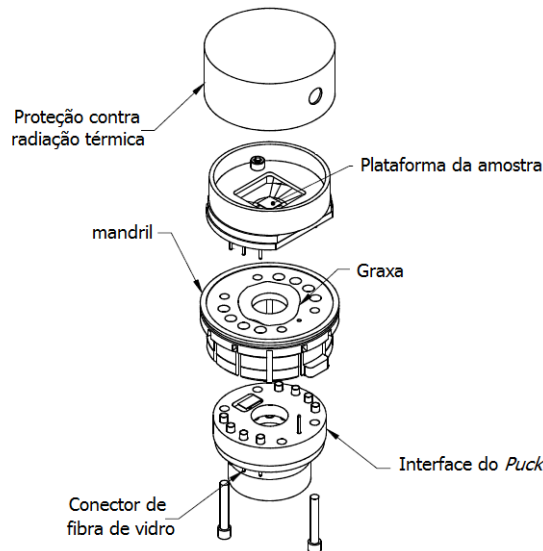


Figura 7.3: Estrutura do puck para medidas de calor específico [6].

Capítulo 8

Procedimentos para a determinação das frequências vibracionais

Inicialmente foram executadas simulações de cálculo vibracional com a estrutura global resolvida por difração de Raios-X (Figura 8.1).

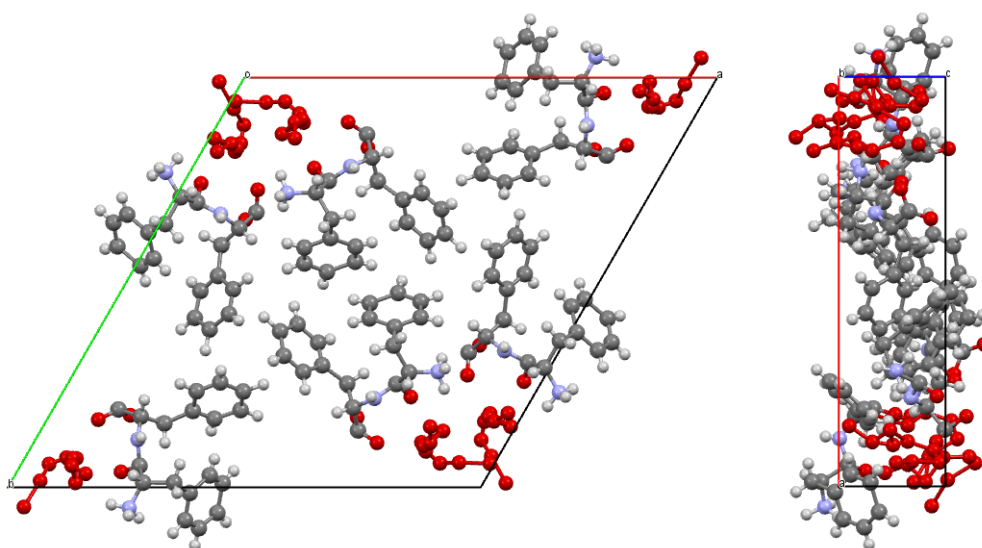


Figura 8.1: Cella unitária formada por seis moléculas de difenilalanina (a) vista a partir dos eixos a e b , (b) vista a partir do eixo c .

Porém com a técnica de difração de Raios-X não é possível descrever a região da água confinada logo não foi possível obter resultado viável computacionalmente sem frequências negativas. Deste modo, executamos simulações em clusters estruturais que mantivessem mínima conectividade entre os átomos e que fosse do ponto de vista bioquímico isolados. Foram estes os seguintes clusters, conforme indicados na Figura 8.2:

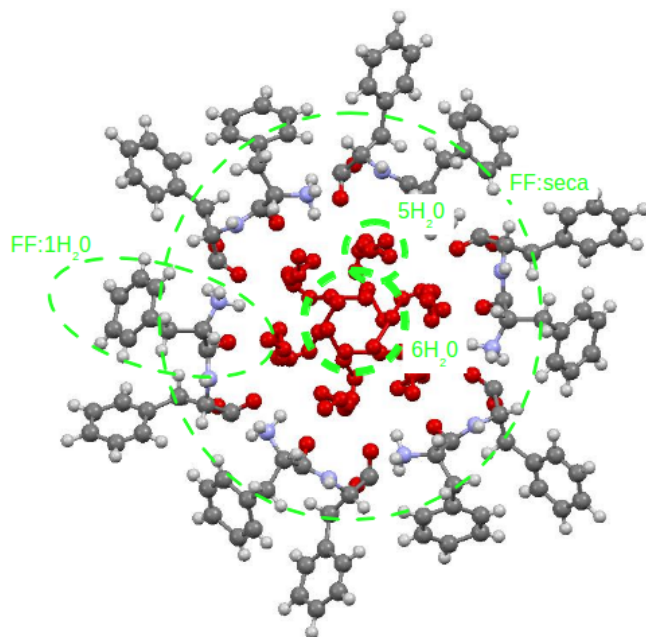


Figura 8.2: Nanotubo formado por seis moléculas de difenilalanina visto a partir dos eixos a e b da cela unitária. Os círculos verdes representam a delimitação dos clusters simulados.

- Hexâmero fechado de águas localizado no centro dos nanutubo ($6H_2O$ na Figura 8.4(b));
- Pentâmero de águas localizado entre o hexamero anterior e o monomero de fenilalanina (Figura 8.4(a));
- Fenilalanina ligada à uma água (Figura 8.6);
- Nanotubo seco (Figura 8.5).

Além de viabilizar os cálculos computacionais, esta separação permitiu obter diretamente as contribuições de cada cluster isolado ao espectro Raman.

Os cálculos vibracionais foram realizados usando o método de DFT utilizando o funcional densidade BLYP e correções de Van der Waals pelo método de DCACP, com o auxílio do software CPMD [?]. O primeiro passo foi otimizar as funções de onda do sistema como ponto de partida para os outros cálculos. Em seguida otimiza-se a geometria e por fim utilizando o hessiano (*vibrational analysis IN Gauss*) e calcula-se os modos vibracionais ativos em Raman e Infravermelho.

Em cálculos que utilizam ondas planas como funções de base, de forma semelhante aos realizados pelo programa CPMD, além da simetria e dos parâmetros de célula, o sistema é caracterizado pelo parâmetro de corte (*cutoff*). Neste caso, o parâmetro de corte é o valor mínimo de energia de modo que valores maiores que ele são ignorados. Na figura 8.3 temos a porcentagem do erro do cálculo de minimização de energia em função do *cutoff* para o cálculo da molécula de difenilalanina interagindo com uma molécula de água. Em nossas simulações usamos o valor de $cutoff = 75.0 Ryd$.

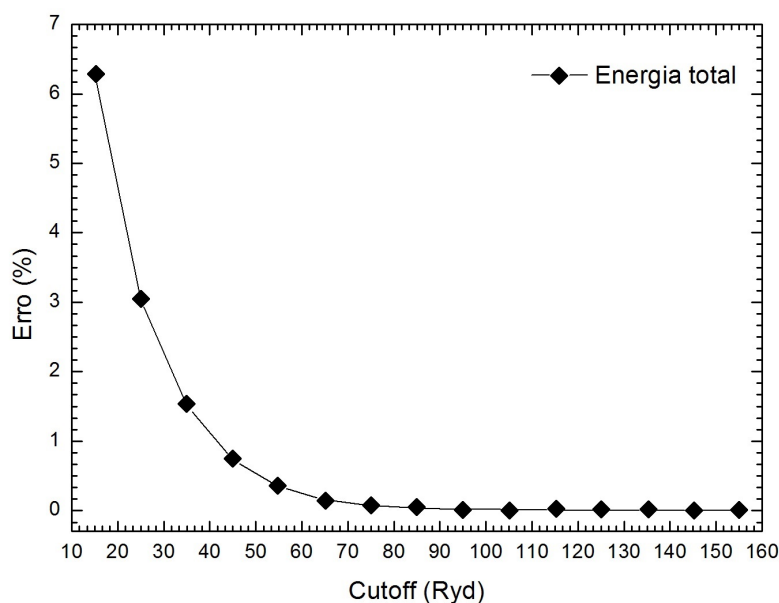


Figura 8.3: Erro da minimização de energia em função do *cutoff*.

Para o cálculo dos modos vibracionais dos clusters de água foi utilizado a simetria de uma molécula isolada (*isolated molecule*). A Figura 8.4 mostra as estruturas de água calculadas.

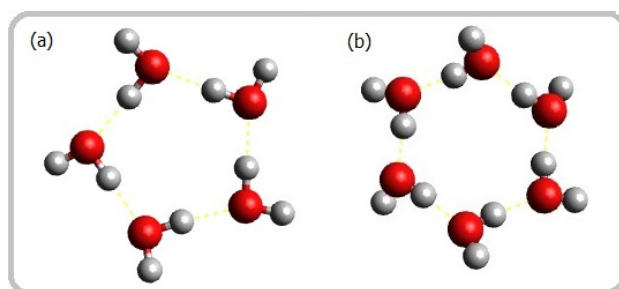


Figura 8.4: Estruturas dos clusters de água (a) pentâmetro, (b) hexâmetro

As estruturas dos clusters foram obtidas através do programa Avogadro [47]. Neste software após a inserção das moléculas de água otimizamos a geometria até encontrar a estrutura de mínimo de energia. A otimização de geometria é realizada utilizando o campo de força MMFF94 (*Merk Molecular Force Field*). O MMFF94 foi projetado para ser o campo de força tanto para moléculas orgânicas quanto para biomoléculas. Descreve forças de van der Waals e trata com precisão as conformações energéticas e as interações não ligadas [48]. Os arquivos das estruturas simuladas estão disponíveis no Apêndice A.1.

Para os nanotubos os parâmetros cristalográficos utilizados foram $a = b = 18,0\text{\AA}$ e $c = 4,25\text{\AA}$, considerando a simetria hexagonal. A Figura 8.5 ilustra a célula unitária utilizada para os cálculos.

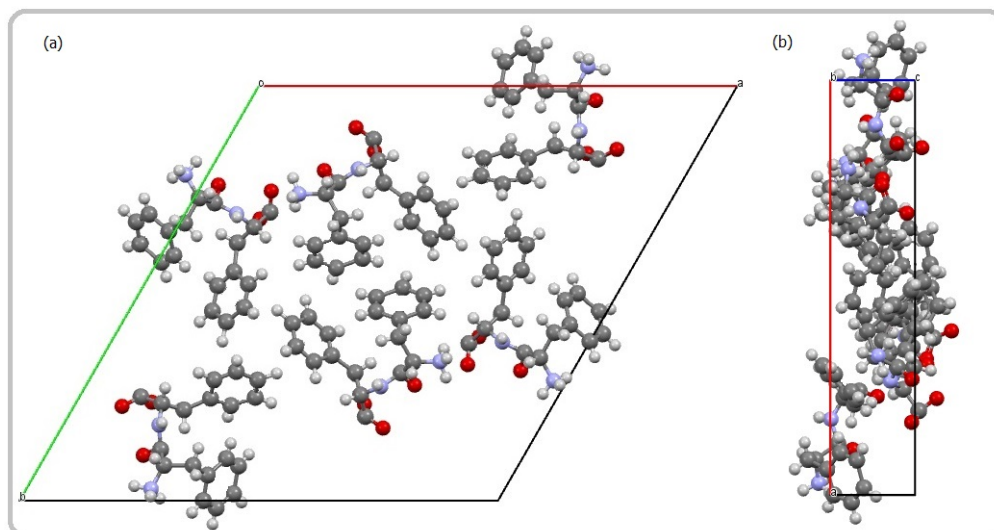


Figura 8.5: Cella unitária formada por seis moléculas de difenilalanina sem água confinada (a) vista a partir dos eixos a e b , (b) vista a partir do eixo c .

A Figura 8.6 mostra a geometria utilizada para o cálculo da difenilalanina interagindo com uma molécula de água.

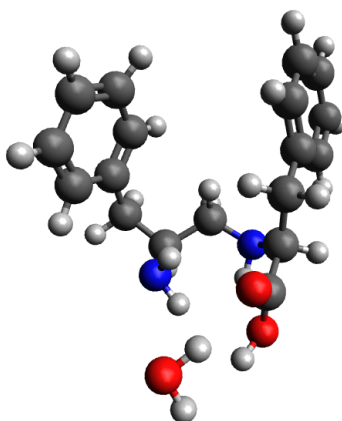


Figura 8.6: Difenilalanina interagindo com uma molécula de água.

Capítulo 9

Resultados e discussão

9.0.18 Espectroscopia Raman

Os nanotubos de difenilalanina possuem geometria hexagonal com o grupo espacial $P6_1$ portanto seu grupo puntual é $C_6(6)$. Através dos programas cristalográficos fornecidos em [49] foram calculados o número total de modos para essa nanoestrutura,

$$\Gamma_{total} = 156A + 156B + 156^2E_2 + 156^1E_1 + 156^1E_2 + 156^2E_1.$$

Dos quais os modos acústicos e óticos são:

$$\Gamma_{acustico} = 1A + 1^1E_1 + 1^2E_1$$

$$\Gamma_{otico} = 155A + 156B + 156^2E_2 + 155^1E_1 + 156^1E_2 + 156^2E_1.$$

O software disponível em [49] também calculou os modos ativos em Raman e Infravermelho como sendo:

- Modos ativos em Infravermelho: $\Gamma_{IR} = 155A + 155^1E_1 + 155^2E_1$
- Modos ativos no Raman: $\Gamma_{Raman} = 155A + 156^2E_2 + 155^1E_1 + 156^1E_2 + 155^2E_1$

onde os modos acústicos não estão incluídos.

O espalhamento Raman é uma ferramenta eficiente e não destrutiva para caracterizar estruturas de peptídeos. Os espectros Raman foram coletados na faixa de 20 a $3100cm^{-1}$ utilizando a radiação de $532nm$ com potência de $20mW$ em uma faixa de temperatura de 10 a $290K$ com $\Delta T = 20K$. Cada espectro coletado teve o tempo de incidência do feixe na amostra de 2 segundos com 20 repetições.

Na Figura 9.1 apresentamos os espectros coletados em função da temperatura. Os espectros de algumas temperaturas foram omitidos a fim de se poder visualizar melhor a variação das frequências em função da temperatura.

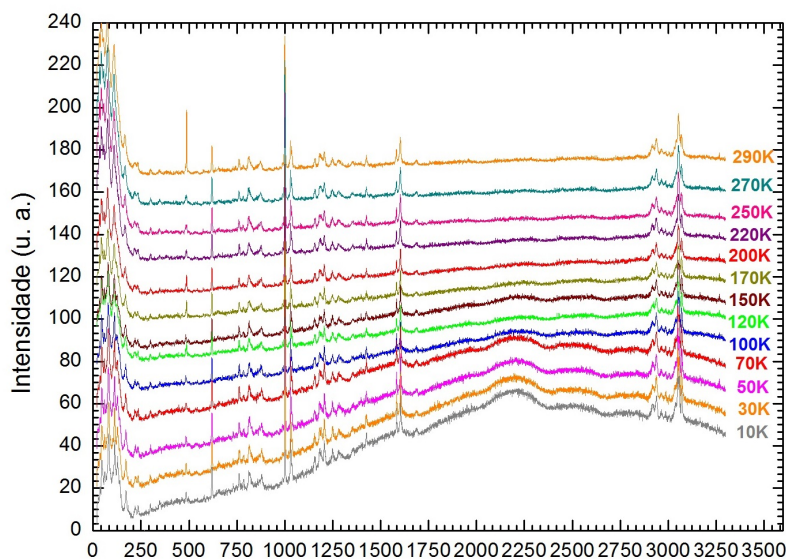


Figura 9.1: Variação dos espectros Raman dos nanotubos de difenilalanina em função da temperatura.

Dividimos o espectro Raman em 3 regiões:

- região de terahertz: corresponde à região entre 20 a 200cm^{-1} ; nesta região temos vários modos vibracionais dos clusters de água calculados por DFT;
- região de impressão digital: corresponde à região entre 200 a 1700cm^{-1} ; nesta região temos principalmente os modos vibracionais do grupo amida, assim como, o bem conhecido modo de respiração do anel aromático em 1000cm^{-1} ;
- região de altas frequências: corresponde à região entre 2850 a 3100cm^{-1} .

Como podemos observar na Figura 9.1 a região entre 1750 a 2850cm^{-1} não apresenta bandas ativas no Raman. Portanto, os modos vibracionais calculados nesta faixa de frequências são atribuídos às bandas ativas no Infravermelho.

Em geral as bandas Raman apresentam um deslocamento para baixas frequências ao aumentar a temperatura. O efeito da temperatura também está relacionado com o estreitamento das bandas (e consequente aumento da altura do pico) em baixas temperaturas.

Com auxílio do software Fityk [50], cada espectro foi desconvoluído em picos, conforme a forma da linha (gaussiana ou lorentziana), resultando nas bandas ativas em Raman.

Na Figura 9.2 apresentamos os espectros na região de terahertz obtidos com a variação da temperatura.

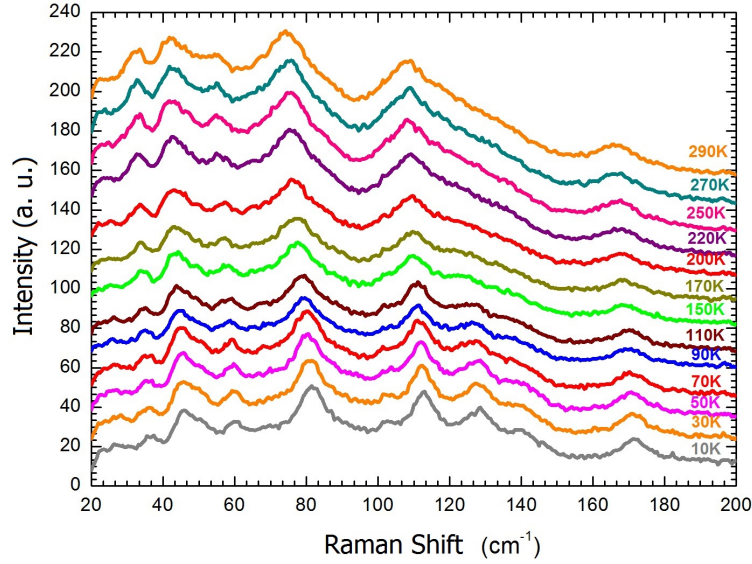


Figura 9.2: Espectros em função da temperatura na região de terahertz.

Variações de temperatura são capazes de produzir alterações espectrais. Como podemos observar na Figura 9.2 comportamento comum é o alargamento das linhas com o aumento da temperatura, acompanhado de deslocamentos espectrais das linhas Raman na direção de baixa frequência. O acréscimo de temperatura aumenta os espaços interatômicos de equilíbrio via expansão térmica e também mudam a amplitude de vibração, produzindo mudanças nas larguras de linha, nas frequências Raman, no número de ocupação e na vida média dos fônons e consequentemente nas intensidades de espalhamento [51].

As bandas ativas em Raman na região de terahertz em 10K são apresentadas na Tabela 9.1 onde são comparadas com os modos vibracionais calculados. A comparação é feita com o espectro de menor temperatura 10 K. Atribuições baseadas nos arquivos gerados pelos cálculos vibracionais. É importante notar que devido a forte anarmonicidade deste sistema a maioria dos modos calculados correspondem a superposição de dois ou três modos normais de vibração.

Observado (10K)	Calculado	Estrutura	Atribuição
36	33	5H ₂ O	"stretching" (H ^{doador} ...O)
45	41	Phe-Phe:1H ₂ O	torção esquelética + "twisting" assimétrico H ₂ O
50	54	Phe-Phe:1H ₂ O	"stretching" (C ^β , C ^γ , C ^δ fora do plano + CHCH ₂)
60	65	Phe-Phe:1H ₂ O	"stretching" (C ^β , C ^γ , C ^δ fora do plano + CHCH ₂)
82	-	NT:hidratado	possível interação (H ₂ O) ₂₃ : hexâmero
103	105	NTs	"twisting" (Phe-Phe)
113	115	5H ₂ O	torsão (trímero no plano)
128	130	6H ₂ O	"wagging" em fase (H-O-H)
140	143	Phe-Phe:1H ₂ O	"wagging" (H:C ^δ ; amina; H ^{doador})
172	171	Phe-Phe:1H ₂ O	"wagging" (H:C ^δ ; amina; H ^{doador})

Tabela 9.1: Modos vibracionais observado e calculado na região de THz em (cm⁻¹).

Na Figura 9.3 apresentamos os espectros na faixa de frequências de 200 a 1700cm^{-1} obtidos com a variação da temperatura.

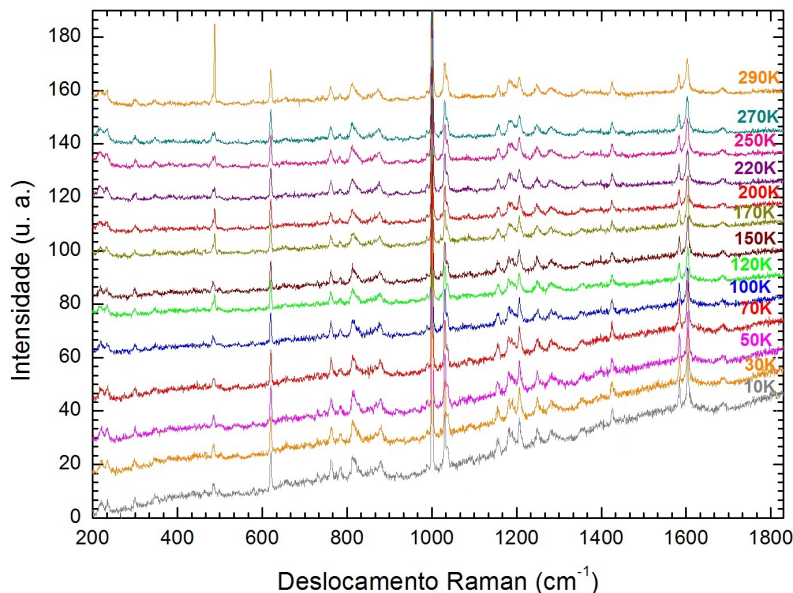


Figura 9.3: Espectros Raman na região de impressão digital em função da temperatura.

Como podemos observar na Figura 9.3 na região de impressão digital não houve muita variação da frequência Raman e da largura dos picos em função da temperatura. A ausência desta variação indica que esta região de frequências corresponde principalmente a parte cristalina dos nanotubos pois em uma cristal o tempo de relaxação é infinito. Nesta região temos os modos vibracionais dos grupos amida I (1685 cm^{-1}), amida III (1249 cm^{-1}) e amida IV (784 cm^{-1}) e o modo de respiração do anel aromático (1001 cm^{-1}).

Xinglong et al. [7] determinou a quantidade de moléculas de água ligadas a cada molécula de difenilalanina por meio de espectroscopia Raman via interação da água e moléculas de difenilalanina e de cálculos com DFT usando a função potencial Perdew-Burke-Ernzerhof e o código Gaussian 03. A influência das moléculas água tem um modo de vibração característico na faixa de comprimentos de onda de 1020 a 1050 cm^{-1} . A dependência entre a quantidade de água e a frequência Raman é apresentada na Figura 9.4.

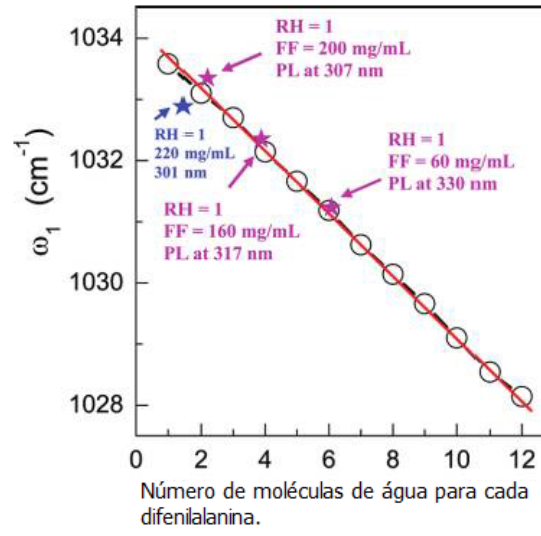


Figura 9.4: Frequência Raman ω_1 como função do número de moléculas de água anexada a cada molécula de FF no núcleo de um nanocanal [7].

Na Figura 9.5 apresentamos a variação da frequência do modo de vibração relacionado a quantidade de água em função da temperatura.

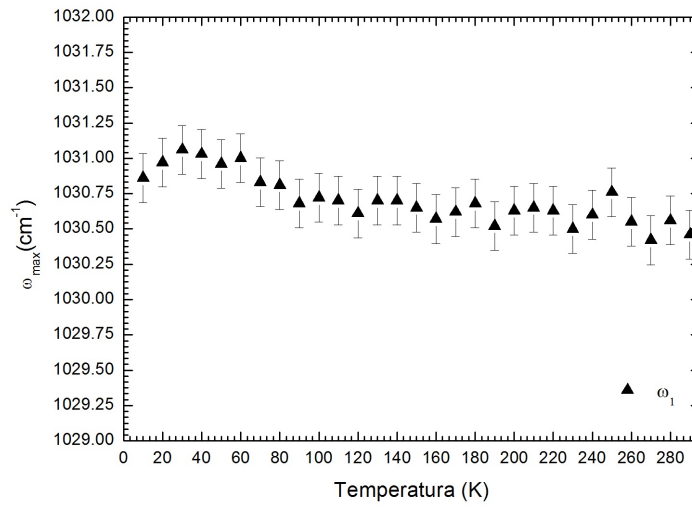


Figura 9.5: Variação da frequência Raman para o modo de vibração em 1031 cm^{-1} (10K).

Comparando esse resultado com a teoria proposta por Xinglong podemos inferir que a quantidade de moléculas de água por molécula de difenilalanina da amostra estudada é aproximadamente 8.

As bandas ativas em Raman na faixa de frequências de 200 a 1700 cm^{-1} são apresentadas na Tabela 9.2 onde são comparadas com os modos vibracionais calculados usando DFT.

Observado (10K)	Calculado	Estrutura	Atribuição
219	219	Phe-Phe:1H ₂ O	"stretching"assimétrico (C ^ε fora do plano+O-C-C-N-C-C-N)
235	-	NT:hidratado	possível interação (H ₂ O) ₂₃ : : hexâmero
300	304	Phe-Phe:1H ₂ O	"breathing"assimétrico (anel) + "stretching" C ^α -C
483	484	NTs	torção Phe
486	485	NTs	torção Phe fenílico
498	501	Nts	torção (C-OH ₃ grupo metóxi)
620	634	Nts	"twisting"(C-C Phe)
731	729	Nts	"breathing"(Phe)
744	741	Nts	"breathing"(Phe)
748	742	Nts	"breathing"(Phe)
762	764	Nts	"breathing"(Phe)
784	786	Nts	"twisting"(N-C-O-N)
806	811	Nts	torção(Phe)+"twisting"(N-C-O-N)
819	821	Nts	"stretching"(C-C)
867	866	Nts	"stretching"(C-C)
879	875	Nts	"stretching"(C-C)
989	988	Nts	"stretching"(C-C=OOH)+torção(Phe)
1001	1005	Nts	"breathing"(Phe)
1031	1031	Nts	"bending"fora do plano (C-H Phe)"bending"no plano (C-H Phe)
1037	1051	Nts	"bending"fora do plano (C-H Phe)"bending"no plano (C-H Phe)
1154	1150	Nts	"twisting"(O-C-O)+"breathing"(Phe)
1159	1158	Nts	"twisting"(N-C-O)+"breathing"(Phe)
1181	1185	Nts	"twisting"(N-C-O)+"breathing"(Phe)
1190	1200	Nts	"bending"(O-C-O)+"breathing"(Phe)
1207	1211	Nts	Amida III
1249	1248	Nts	Amida III +"bending"fora do plano (C-H Phe)"bending"no plano (C-H Phe)
1282	1280	Nts	Amida III +"bending"fora do plano (C-H Phe)"bending"no plano (C-H Phe)
1298	1299	Nts	Amida III +"bending"fora do plano (C-H Phe)"bending"no plano (C-H Phe)
1353	1353	Nts	"stretching"(C-H) +"stretching"(C-NH ₃)
1426	1431	Nts	"rocking"(CH ₂ +COO)+"breathing"(Phe)
1584	1585	Nts	"bending"(C=C Phe)
1604	1600	Nts	Amida I+"breathing"(Phe)
1685	1684	Nts	Amida I + "bending"fora do plano (C-H Phe)"bending"no plano (C-H Phe)

Tabela 9.2: Modos vibracionais observado e calculado na região de impressão digital em (cm^{-1}).

Na Figura 9.6 apresentamos os espectros em altas frequências obtidos com a variação da temperatura.

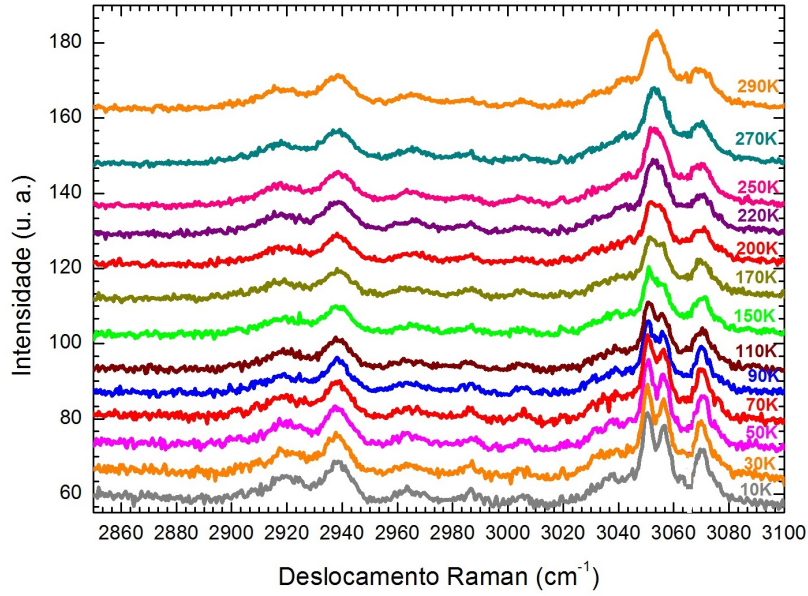


Figura 9.6: Espectros Raman em altas frequências em função da temperatura.

Nesta região observamos nos espectros Raman em baixa temperatura o desdobramento dos modos vibracionais em 3050 e 3057cm^{-1} . Ao aumentar a temperatura o pico em 3050cm^{-1} se desloca para altas frequências enquanto que o pico em 3057cm^{-1} se desloca para baixas frequências, resultando na temperatura ambiente observamos a sobreposição desses modos vibracionais.

As bandas ativas em Raman em altas frequências são apresentadas na Tabela 9.3 onde são comparadas com os modos vibracionais calculados usando DFT.

Observado (10K)	Calculado	Estrutura	Atribuição
2919	2919	Nts	"rocking" NH_3 + "twisting"(O-C-O)
2939	2936	Nts	"rocking" NH_3 + "rocking"(O-C-O)
2964	2958	Nts	"twisting"(H-N-H) + "twisting"(O-C-O)
2987	2985	Nts	"twisting"(H-C-H) + "rocking" NH_2
3005	3011	Nts	unsaturated =CH stretch
3039	3039	Nts	"stretching"CH
3050	3053	NTs	segundo harmônico Amide I
3057	3062	Phe-Phe com 1 água	"rocking"(C-O-H) + "stretching"CH + "stretching"O...H
3070	3074	Nts	"rocking" NH_3

Tabela 9.3: Modos vibracionais experimental e teórico em altas frequências em (cm^{-1}).

A partir dos dados apresentados nas Tabelas 9.1, 9.2 e 9.3, observamos que os valores simulados estão próximos das frequências medidas experimentalmente.

Análise dos comportamentos: Arrhenius e Super-Arrhenius

No processo de desconvolução das bandas ativas em Raman com o uso do software Fityk também obtem-se os valores da largura à meia altura de cada pico (FWHM). Para verificar os mecanismos de relaxação estrutural é feito a análise do comportamento da FWHM em função da temperatura fazendo ajustes das curvas com as Equações 2.2 (Arrhenius) e 2.3 (Super-Arrhenius).

Apenas as bandas em 36, 82, 113, 128 e 3057 cm^{-1} apresentaram uma variação na FWHM que pode ser ajustada com as equações de Arrhenius e Super-Arrhenius, para as outras bandas a FWHM permaneceu praticamente constante com a variação de temperatura.

Através do programa Molekel [52], pode-se visualizar a direção vetorial dos átomos vibrantes auxiliando à atribuição vibracional dessas bandas.

A Figura 9.7 ilustra as direções em dois momentos distintos para a banda em 36 cm^{-1} onde as linhas em azul-claro representam a direção e o sentido dos vetores dos átomos vibrantes.

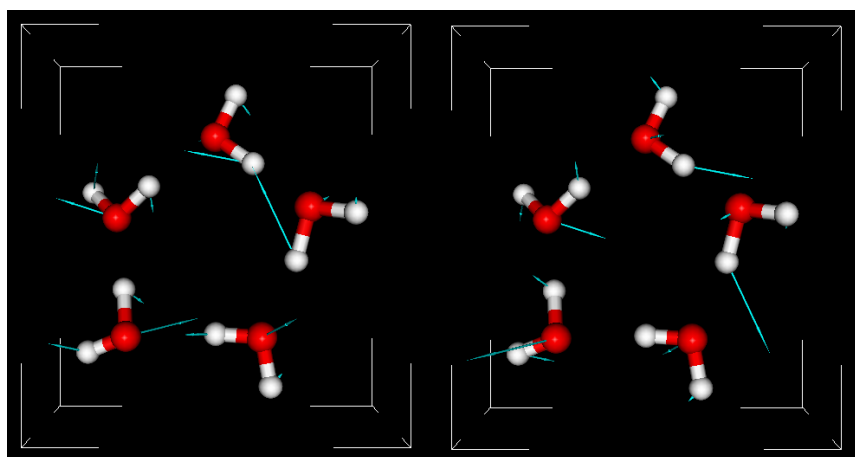


Figura 9.7: Vibração do pentâmero de água em 36 cm^{-1} .

As Figura 9.8 mostra a variação da frequência máxima (ω_{max}) e FWHM em relação à temperatura para a banda 36 cm^{-1} , assim como o ajuste das curvas Arrhenius (vermelho) e Super-Arrhenius (azul).

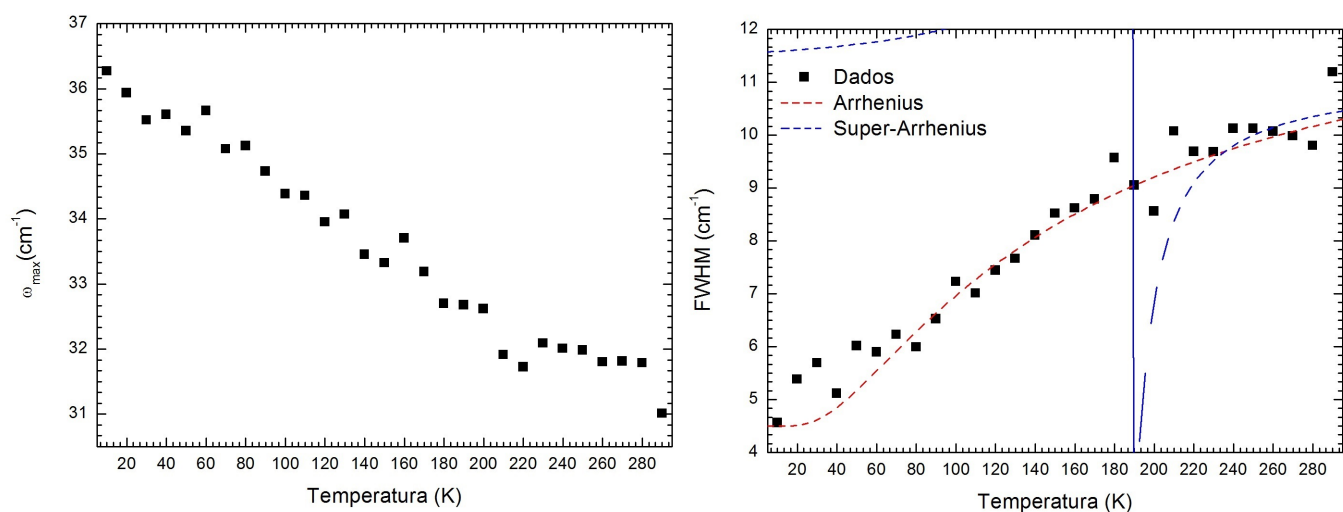


Figura 9.8: Variação da frequência (ω_{max}) e FWHM em relação à temperatura para o modo de vibração em 36cm^{-1} .

O modo de vibração em 36cm^{-1} apresenta um comportamento descrito pela equação de Arrhenius em toda faixa de temperatura estudada.

A Figura 9.9 ilustra as direções em dois momentos distintos para a banda em 128cm^{-1} onde as linhas em azul-claro representam a direção e o sentido dos vetores dos átomos vibrantes.

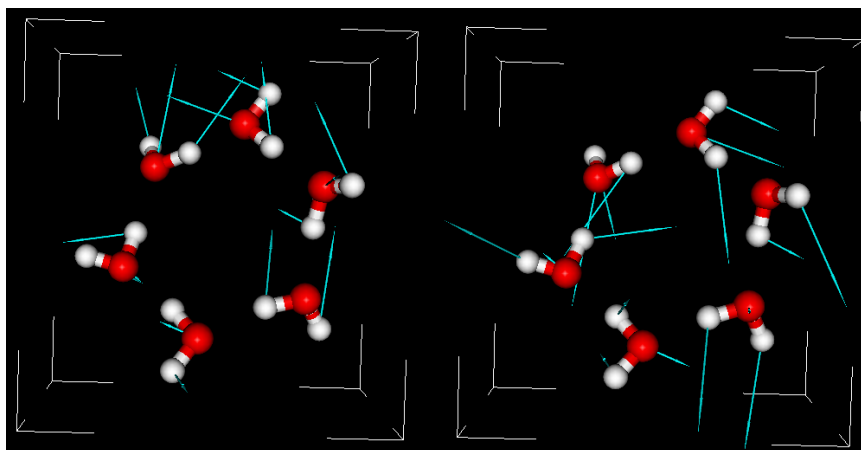


Figura 9.9: Vibração do hexâmero de água em 128cm^{-1} .

As Figura 9.10 mostra a variação da frequência máxima (ω_{max}) e FWHM em relação à temperatura para a banda 128cm^{-1} , assim como, o ajuste das curvas Arrhenius (vermelho) e Super-Arrhenius (azul).

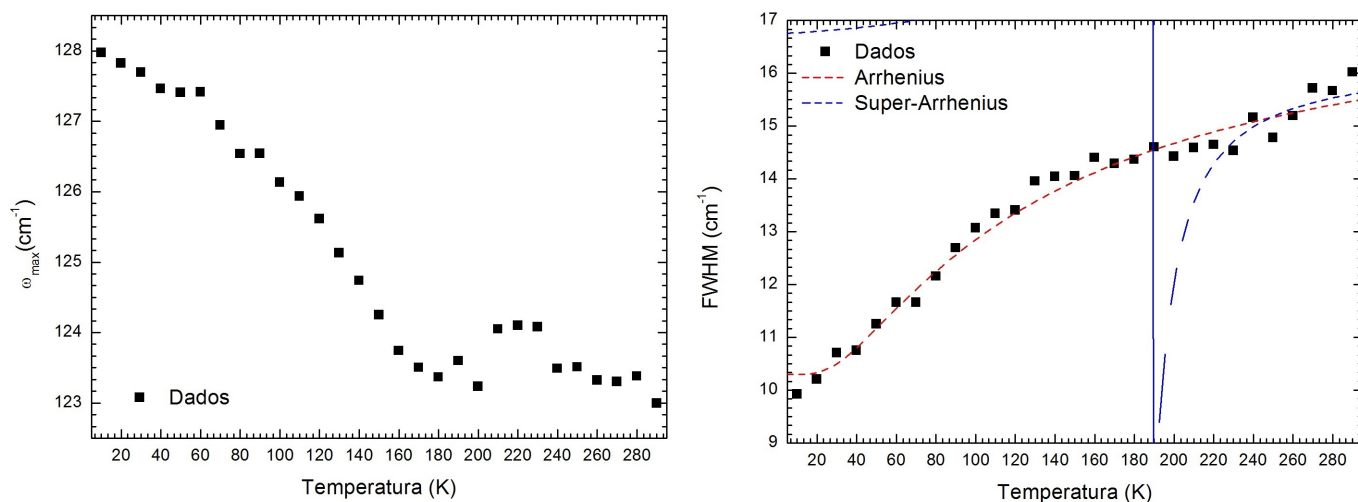


Figura 9.10: Variação da frequência (ω_{max}) e FWHM em relação à temperatura para o modo de vibração em 128cm^{-1} .

O modo de vibração em 128cm^{-1} onde há a interação água-água apresenta um comportamento forte descrito pela equação de Arrhenius em toda faixa de temperatura estudada.

A Figura 9.11 ilustra as direções em dois momentos distintos para a banda em 3057cm^{-1} onde as linhas em azul-claro representam a direção e o sentido dos vetores dos átomos vibrantes.

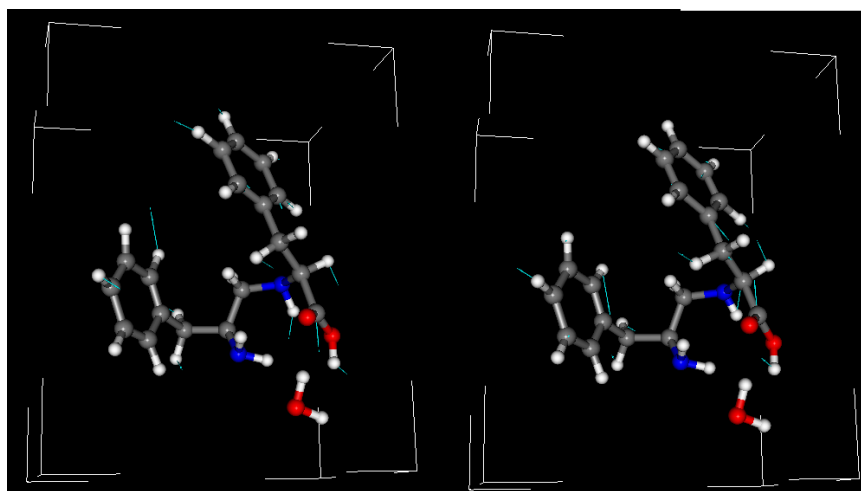


Figura 9.11: Vibração do peptídeo difenilalanina com uma molécula de água em 3057cm^{-1} .

Através da Figura 9.11 podemos observar que a banda em 3057cm^{-1} está relacionada a vibração entre as moléculas de água e o grupo carboxila do peptídeo (cavidade).

A Figura 9.12 mostra a variação da frequência máxima (ω_{max}) e FWHM em relação à temperatura para a banda 3057cm^{-1} , assim como o ajuste das curvas Arrhenius (vermelho) e Super-Arrhenius (azul).

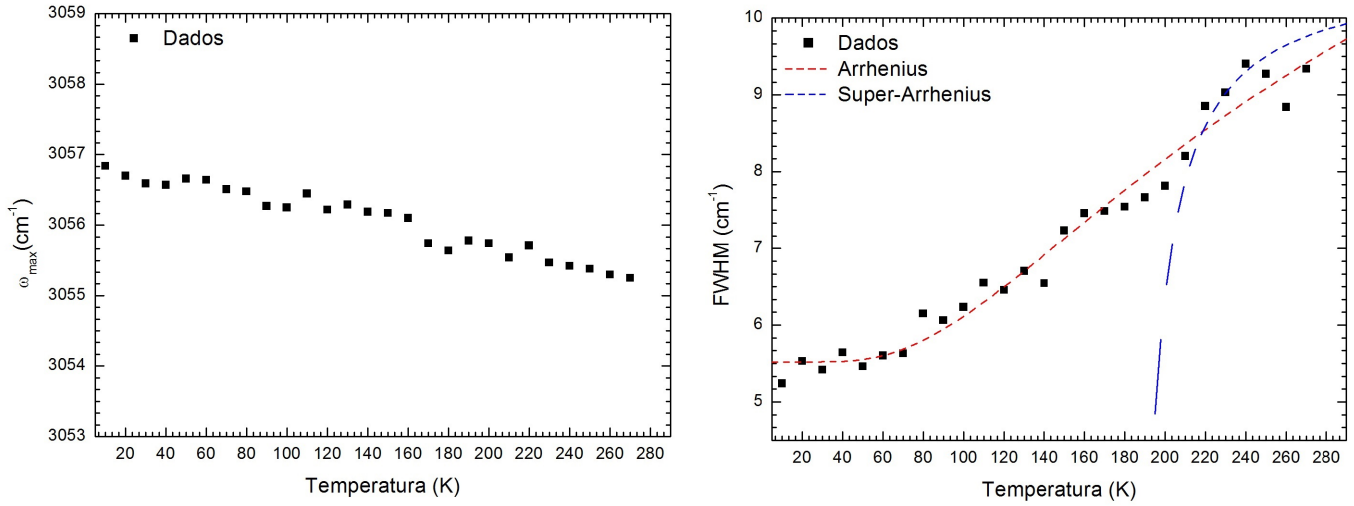


Figura 9.12: Variação da frequência (ω_{max}) e FWHM em relação à temperatura para o modo de vibração em 3057cm^{-1} .

O modo de vibração em 3057cm^{-1} onde há a interação água-cavidade apresenta um comportamento descrito pela equação de Arrhenius em toda faixa de temperatura estudada.

Na Figura 9.13 apresentamos o $\log(1/FWHM)$ em função do inverso da temperatura para os modos de vibração 36, 128 e 3057 cm^{-1} :

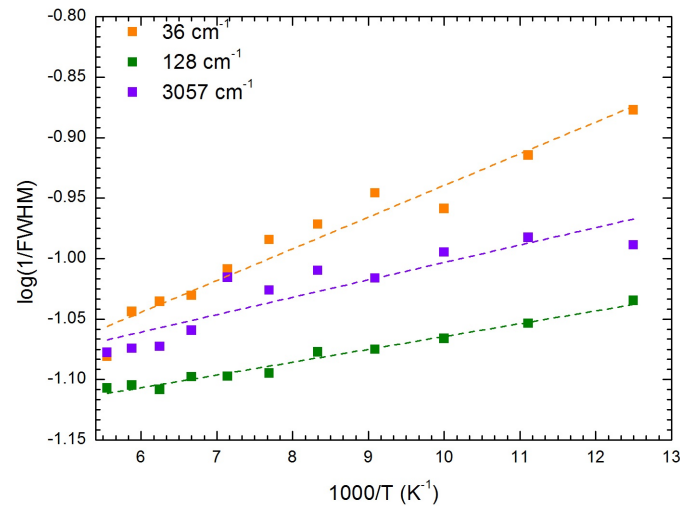


Figura 9.13: Plot de Angell para os modos de vibração com o comportamento forte em temperaturas acima de $T=80\text{K}$.

As Figura 9.14 mostra a variação da frequência máxima (ω_{max}) e FWHM em relação à temperatura para a banda $82cm^{-1}$, assim como o ajuste das curvas Arrhenius (vermelho) e Super-Arrhenius (azul).

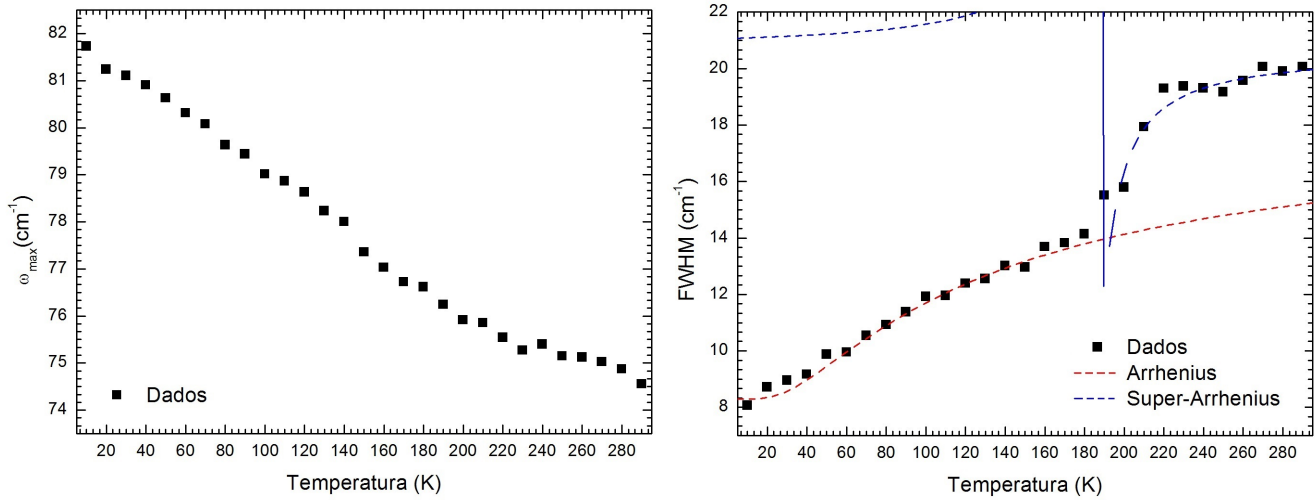


Figura 9.14: Variação da frequência (ω_{max}) e FWHM em relação à temperatura para o modo de vibração em $82cm^{-1}$.

No modo de vibração em $82cm^{-1}$ onde há a possível interação água-água (H_2O)₂₃ pode-se observar através da Figura 9.14 a transição frágil-forte. O ajuste feito em altas temperaturas usando a Equação 2.3 (Super-Arrhenius) utilizamos os valores para os parâmetros $B = 0,04775$ e $T_0 = 187K$. A temperatura característica dessa transição T_L é calculada através da Equação 2.4. Usando $E_A = 3,98Kcal/mol$ [3], obtemos $T_L = 203,86K$.

A Figura 9.15 ilustra as direções em dois momentos distintos para a banda em $113cm^{-1}$ onde as linhas em azul-claro representam a direção e o sentido dos vetores dos átomos vibrantes.

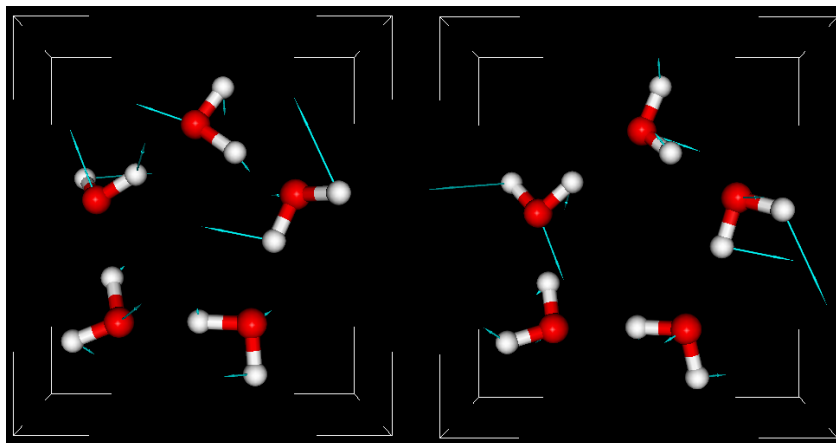


Figura 9.15: Vibração do pentâmero de água em $113cm^{-1}$.

As Figura 9.16 mostra a variação da frequência máxima (ω_{max}) e FWHM em relação à temperatura para a banda 113cm^{-1} , assim como o ajuste das curvas Arrhenius (vermelho) e Super-Arrhenius (azul).

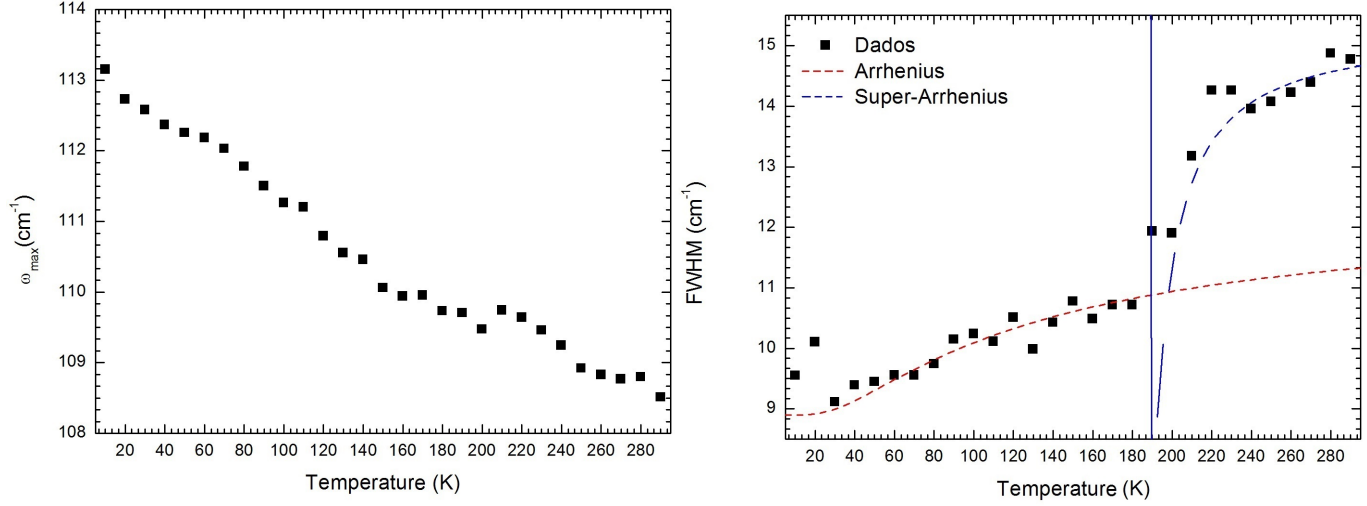


Figura 9.16: Variação da frequência (ω_{max}) e FWHM em relação à temperatura para o modo de vibração em 113cm^{-1} .

No modo de vibração em 113cm^{-1} onde há a interação água-água pode-se também observar a transição frágil-forte (Figura 9.16). O ajuste feito possui os mesmos parâmetros utilizados na banda 82cm^{-1} obtendo assim a mesma temperatura de transição $T_L = 203,86$.

Na Figura 9.17 apresentamos o $\log(1/FWHM)$ em função do inverso da temperatura para os modos de vibração $81, 113\text{ cm}^{-1}$:

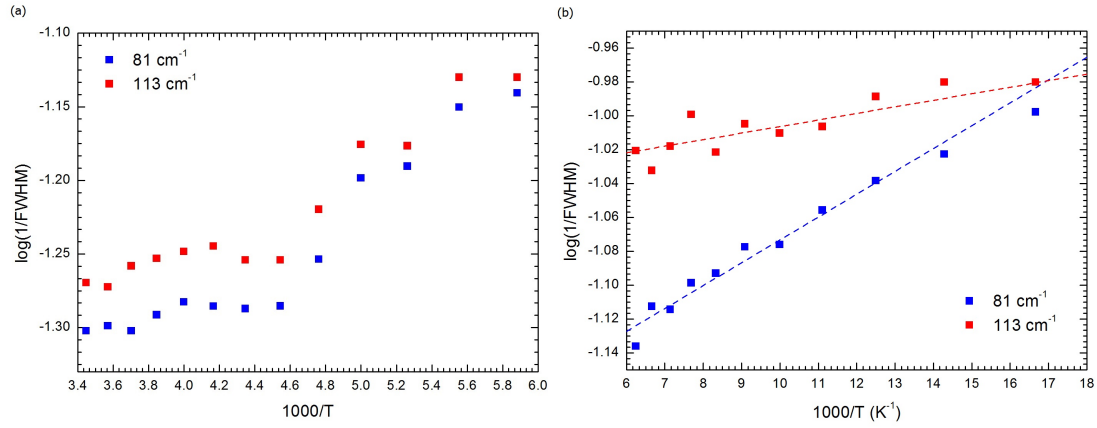


Figura 9.17: Plot de Angell para os modos de vibração $81, 113\text{ cm}^{-1}$ (a) em altas temperaturas (frágil) e (b) em baixas temperaturas (forte).

Todos os modos estudados apresentaram uma diminuição da frequência de vibração com o aumento da temperatura [Figuras 9.8(a), 9.10(a), 9.12(a), 9.14(a), 9.16(a)], este comportamento era o esperado e pode ser entendido qualitativamente imaginando que os átomos

ligados pelo potencial harmônico se assemelham a vários sistemas massa-mola acoplados; o aumento na temperatura tem o efeito de aumentar a distância entre os átomos e consequentemente tornar a “mola” menos rígida, diminuindo assim sua frequência de vibração.

Transição de fase frágil-forte da água

O duplo regime de relaxação típico de líquidos supercongelados é observado em baixas temperaturas. Depois do decaimento balístico inicial, o sistema entra na região de relaxação tipo Arrhenius em um tempo intermediário e então em um regime de relaxação tipo super-Arrhenius. Este comportamento pode ser entendido em termos do “efeito gaiola”. Como a temperatura é perdida as partículas começam a se aprisionar formando gaiolas com os seus vizinhos mais próximos. Depois da região de tempo balística as partículas permanecem aprisionadas em gaiolas e quando a gaiola relaxa elas são livres para difundir novamente [53].

Os resultados experimentais apresentados na seção anterior evidenciam a existência de uma transição de fase frágil-forte (regime de relaxação tipo Arrhenius para o tipo super-Arrhenius) em dois modos vibracionais: 81 e 113 cm^{-1} . A anomalia na dinâmica da viscosidade η e o tempo de relaxação τ na água tem sido explicado pela teoria do modo de acoplamento (*mode-coupling theory* - MCT) ou o modelo baseado na existência de um ponto crítico final do processo de formação de redes de pontes de hidrogênio [54].

De acordo com o MCT o tempo de relaxação próximo a transição de fase pode ser expresso como uma série de potências [53].

$$\tau \sim \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{-\gamma} \quad (9.1)$$

onde T_C é a temperatura onde há a mudança no regime no qual os processos de relaxação em um líquido são dominados por uma quebra e modificação das gaiolas para um regime onde as gaiolas são congeladas e a difusão é atingida através de saltos.

As Figuras 9.18 e 9.19 mostram o ajuste feito através da FWHM em função da temperatura reduzida na escala log-log para os modos de vibração em 81 e 113 cm^{-1} .

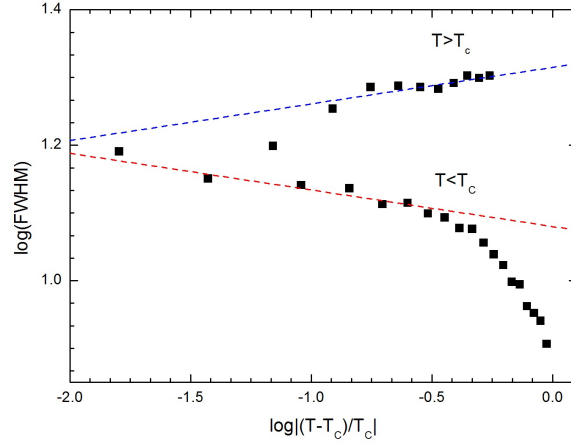


Figura 9.18: FWHM em função da temperatura reduzida com $T_C = 187K$ na escala log-log para o modo de vibração em 81 cm^{-1} .

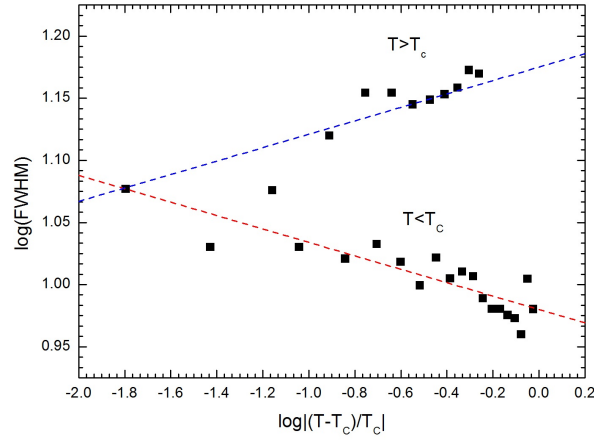


Figura 9.19: FWHM em função da temperatura reduzida com $T_C = 187K$ na escala log-log para o modo de vibração em 113 cm^{-1} .

Em ambos os modos vibracionais o valor encontrado para o expoente crítico foi $\gamma = 0.054$.

A partir da MCT, o expoente crítico γ é encontrado para ser 0,054 usando a aproximação alto consistente enquanto que a teoria do grupo de renormalização prediz $\gamma = 0,053$ na expansão de primeira ordem de $T - T_C/T_C$ e $\gamma = 0,065$ na expansão de segunda ordem para a dimensão $d = 3$ [55]. Dados experimentais da viscosidade próximo ao ponto crítico líquido-gás apresentam o valor do expoente crítico próximo a 0,05 [56]. Desta forma acreditamos que $T_C = 187K$ é o segundo ponto crítico da água.

9.0.19 Calor específico

As medidas de calor específico foram realizadas no intervalo de temperatura de 6 a 300 K com a variação de temperatura de $\Delta T = 1$ K. Na Figura 9.20 temos a curva de calor específico para a amostra de nanotubos de difenilalanina.

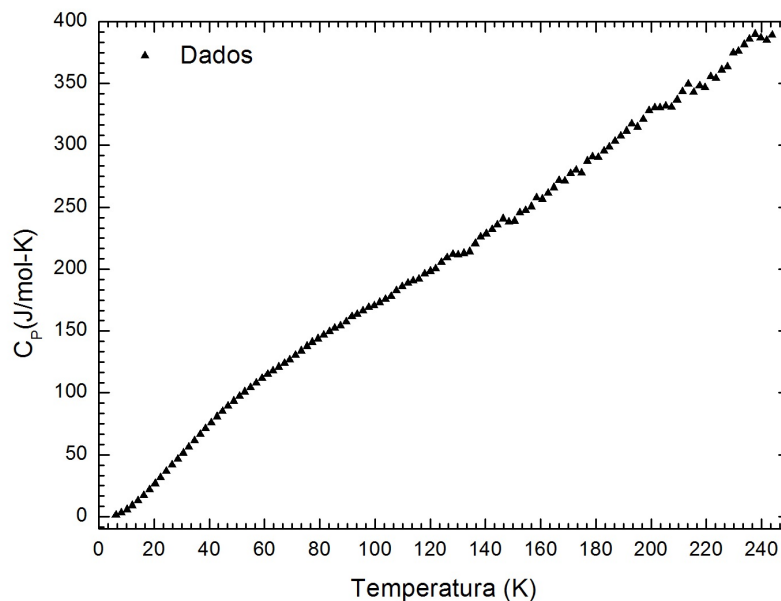


Figura 9.20: Curva de calor específico dos nanotubos de difenilalanina.

A partir das medidas de calor específico não foi possível observar nenhuma transição de fase característica da água confinada como podemos ver na Figura 9.20.

O excesso da densidade de estados vibracional (e-VDOS) em comparação com a predição de Debye para cristais, é uma das propriedades mais distintivas de líquidos supercongelados e vidros. Experimentalmente, a e-VDOS é diretamente observada em espalhamento inelástico de neutrons e indiretamente observada em medidas de calor específico em baixas temperaturas através da análise do comportamento da função $f(T) = Cp/T^3$ em baixas temperaturas. A Figura 9.21 mostra o resultado das medidas de calor específico em baixas temperaturas (6 – 60K), por meio da função $f(T) = Cp/T^3$, nela podemos observar a evidência de um pico em torno de 6K. Esse máximo é característico de sistemas vítreos e seu comportamento qualitativo tem sido relacionado ao pico de Bóson presentes em vidros e biomoléculas.

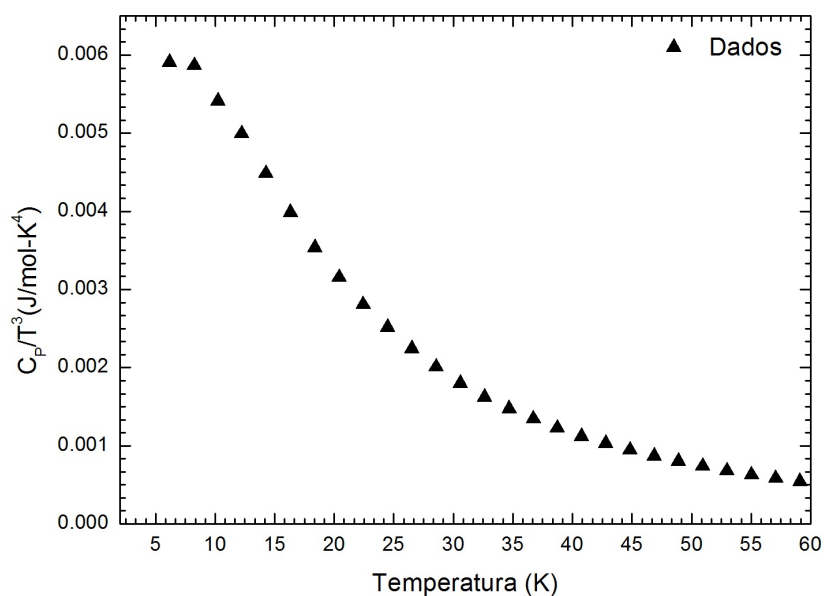


Figura 9.21: Curva de C_P/T^3 para os nanotubos de difenilalanina.

O pico de Bóson também pode ser observado em espectroscopia Raman em baixas frequências. Na banda Raman do pico de Bóson existe uma variação abrupta da frequência em função da temperatura na transição vítrea. Os espectros Raman coletados foram em frequências acima de 20cm^{-1} e não foi observada a presença do pico de Bóson, portanto uma maneira para se estimar a temperatura vítrea da água confinada nos nanotubos de difenilalanina seria através de espectroscopia Raman em função da temperatura na região de frequências abaixo de 20cm^{-1} .

Capítulo 10

Conclusões

De uma maneira geral os dados simulados com o uso da DFT foram satisfatórios e auxiliaram bastante na interpretação dos resultados pois através deles conseguimos identificar as bandas que correspondem à interação água-água e água-cavidade, nosso principal objeto de estudo.

A interações água-cavidade, modo de vibração em 3057 cm^{-1} , apresentaram um comportamento forte descrito pela lei de Arrhenius em toda a faixa de temperaturas estudadas.

Os modos vibracionais 36 e 128 cm^{-1} que correspondem a vibrações do pentâmero e hexâmero de água apresentaram um comportamento descrito pela equação de Arrhenius em toda faixa de temperaturas estudadas. De acordo com as atribuições feitas para estes modos vibracionais podemos concluir que os mesmos se referem à vibrações em coletivas entre as todas águas do clusters através das interações de hidrogênio.

As interações de hidrogênio da água confinada são mais fracas do que na água *bulk*. Em um sistema confinado as moléculas permanecem próximas umas das outras e podem facilmente refazer as interações [57, 58]. Na vibração em 113 cm^{-1} com o uso do programa Molekel [52] observamos que podemos separar o pentâmero de água em dois clusters isolados um trímero e um dímero. E o movimento da torção do plano do trímero é livre das interações de hidrogênio entre as moléculas do dímero portanto consideramos essa vibração como sendo exclusiva para a água confinada.

As interações água-água para a água confinada apresentaram uma transição de fase frágil-forte em $T_L = 203,86K$ com a temperatura de transição vítrea ideal $T_0 = 187K$ e coeficiente de fragilidade $B = 0,04775$. Na temperatura vítrea ideal ocorre uma transição de fase de segunda ordem e o expoente crítico calculado foi $\gamma = 0,054$, este valor está de acordo com valores teóricos e experimentais encontrados na literatura para o ponto crítico da água na transição líquido-gás. Acreditamos que nessa transição temos o segundo ponto crítico da água. Uma maneira de confirmar essa hipótese seria através de medidas de calor específico com umidade controlada.

Apêndice A

A.1 Arquivos .xyz para as estruturas simuladas

Cluster com 5 moléculas de água			
15			
H	-0.378853334096	-0.120595024953	2.222826775859
H	0.378076665904	1.071184975047	1.718256775859
H	3.296276665904	-0.718015024953	2.779826775859
H	2.174306665904	0.265164975047	2.655986775859
H	4.887506665904	2.648834975047	3.148986775859
H	3.727056665904	1.835504975047	2.663606775859
H	2.872696665904	3.661724975047	1.820756775859
H	2.656606665904	5.053404975047	1.308216775859
H	0.830896665904	3.169394975047	1.201036775859
H	-0.422083334096	3.154904975047	0.381866775859
O	0.536766665904	0.201634975047	2.168776775859
O	3.148736665904	0.241254975047	2.840516775859
O	4.085116665904	2.759174975047	2.611256775859
O	2.178436665904	4.209264975047	1.370786775859
O	0.049526665904	2.587314975047	1.014876775859

Tabela A.1: Arquivo com as coordenadas atômicas dos cluster com 5 moléculas de água em Å.

Cluster com 6 moléculas de água			
18			
H	3.701274452615	2.105546668130	2.529341891325
H	4.322698452615	2.870434668130	3.203997891325
H	3.865322452615	0.093202668130	2.369845891325
H	2.797898452615	0.525882668130	2.688733891325
H	1.072938452615	-0.625005331870	2.780389891325
H	1.052202452615	0.451882668130	2.258997891325
H	0.319714452615	1.885850668130	1.448709891325
H	-0.714925547385	1.433826668130	1.836053891325
H	2.895298452615	4.690786668130	1.442253891325
H	2.904114452615	3.580938668130	1.887421891325
H	1.247130452615	3.434954668130	1.212821891325
H	0.483274452615	3.580650668130	0.304933891325
O	3.835570452615	2.884810668130	2.597357891325
O	3.555794452615	0.757098668130	2.633741891325
O	1.567738452615	-0.059173331870	2.579933891325
O	0.034706452615	1.229890668130	1.792837891325
O	2.431074452615	4.067074668130	1.474509891325
O	0.578458452615	3.118474668130	0.923917891325

Tabela A.2: Arquivo com as coordenadas atômicas dos cluster com 6 moléculas de água em Å.

Difenilalanina com 1 molécula de água			
47			
C	5.974982834862	4.322719771059	4.023480648002
C	4.475753889942	4.371138898011	3.533174174954
C	3.416413089942	4.781627044107	4.575035337842
C	2.996698689942	6.079460644107	4.740851337842
C	1.997045234862	6.398541517155	5.777249448002
C	1.392559852830	5.308614026139	6.559342901906
C	1.863783052830	3.930448935123	6.349298610890
C	2.830016725878	3.692693806995	5.411844865970
C	6.469736725878	5.768109298011	4.418285228858
C	8.201856434862	6.039209371059	6.261397956986
C	7.217031271974	6.915169006995	7.149299337842
C	6.829207852830	8.339080498011	6.685196283938
C	5.685066761814	8.951359553091	7.279942248002
C	7.563288434862	9.075448935123	5.717219992922
C	8.527512216894	4.607301080043	6.804228865970
C	7.149560943846	10.377612353091	5.332464865970
C	6.005868871974	10.966681444107	5.923297956986
C	5.273969234862	10.253843698011	6.901067119874
H	8.416700943846	5.061365371059	4.505234392922
H	4.417712943846	5.075691189027	2.669156283938
H	4.200388143846	3.377974826139	3.104137301906
H	3.434352434862	6.909556280043	4.164996210890
H	1.920509016894	7.433624644107	6.140462392922
H	0.818500798926	5.542873226139	7.466969010890
H	1.485303489942	3.119714535123	6.990154465970
H	3.242215416894	2.673711189027	5.290695483938
H	9.183281889942	6.572557444107	6.298399192922
H	7.677980507910	7.037227117155	8.158777737842
H	6.268672798926	6.347235844107	7.304509956986
H	9.311829380958	2.890790098011	6.136164648002
H	7.722989234862	10.922474535123	4.564184065970
H	5.685954107910	11.976598171059	5.619761665970
H	5.794894471974	6.203453806995	5.178996865970
H	6.326125743846	6.405533371059	3.514187119874
H	8.451991634862	8.629221080043	5.235776283938
H	5.106485452830	8.393850026139	8.039392356986
H	4.382208434862	10.702594606995	7.368313301906

Continuação da Tabela: Difenilalanina com 1 molécula de água			
H	6.582536507910	3.984748062075	3.151583556986
H	6.008349161814	3.742844862075	6.015934683938
H	7.157386689942	3.060144789027	5.174046974954
H	8.437740652830	0.845373298011	7.341639483938
H	7.667460652830	2.150840206995	7.855444574954
N	6.137837452830	3.290822535123	5.079475192922
N	7.903152434862	5.929520644107	4.775500574954
O	7.895326689942	4.182765080043	7.823136648002
O	9.366630980958	3.874118535123	5.949405156986
O	7.456422107910	1.171552935123	7.576304937842

Tabela A.3: Arquivo com as coordenadas atômicas da difenilalanina com 1 molécula de água em Å.

Nanotubo sem água			
258			
C	5.762725704000	2.671401965682	2.942954130000
C	8.340805908000	5.420441058064	1.385400510000
C	9.255607128000	6.175306302367	1.120633470000
C	9.423463212000	7.323050802305	1.709824170000
C	8.607161106000	7.652585395347	2.546621580000
C	7.639428690000	6.793036988629	2.772977910000
C	7.449715998000	5.729046713086	2.295742830000
C	6.272979768000	4.866401285209	2.697796980000
C	6.001693506000	3.743683024577	2.173984500000
C	-2.987047548000	5.617226936695	1.491361860000
C	2.821856904000	7.979811649636	1.669781910000
C	-3.716369683200	6.874963778178	1.121992350000
C	3.881169396000	9.121054328755	3.176668080000
C	5.207470128000	8.642112509973	2.817105750000
C	-4.500742039200	7.266688864437	2.076466980000
C	-4.255805872800	8.490512362418	2.736753030000
C	4.095703998000	6.655960139057	0.376994436000
C	-4.880548803240	8.830857675283	3.562107240000
C	17.017135182000	3.654965871865	4.432952640000
C	-5.958488944800	7.921718457704	3.921669570000
C	12.236213196000	4.927956985269	2.610631980000
C	-6.143805882000	6.810753488553	3.300607770000
C	11.281097196000	3.627708238432	4.036620090000
C	-5.499793375200	6.433705589527	2.414778930000
C	13.525653114000	3.587100712548	3.785745810000
C	-2.214596372400	5.863084249967	2.618257800000
C	-0.241277850000	7.069460554212	2.918981520000
C	16.027126351200	1.013645407356	3.363259290000
C	-1.077937254000	7.865760479118	3.442798470000
C	13.241822625000	-1.915315225456	4.045609260000
C	12.372354986400	-1.199343565513	4.666680000000
C	-1.236664206000	9.316166661790	3.040744320000
C	-2.063228256000	10.012457810254	3.517979400000
C	13.668482937600	-0.264412509609	2.821464000000
C	-2.323775016000	11.280312869935	3.291618600000
C	15.853815000000	0.221754409467	2.236363350000

Continuação da Tabela: Nanotubo sem água			
C	-1.630216422000	11.822483934373	2.454821190000
C	-2.241357390000	14.723026993529	0.640399020000
C	-0.720146358000	11.103244051480	1.865630490000
C	-0.052320366000	14.736723136792	0.964822680000
C	-0.523836702000	9.933570333396	2.130402000000
C	-1.403343054000	16.016735447235	2.027980890000
C	0.567860886000	6.326367837546	3.687955620000
C	-3.755082978000	16.236797074951	1.952799960000
C	-4.863028644000	15.910378739224	1.428983010000
C	-4.921124130000	18.222507014272	1.128259290000
C	-2.784407472000	20.782358509751	0.924780420000
C	-2.135839284000	21.151500348550	1.810609260000
C	-1.266372756000	20.435530612223	2.431671060000
C	-1.017975960000	19.047411103550	2.072108730000
C	-1.625118768000	18.676538010686	1.246750050000
C	-2.562531804000	19.500653417557	0.586464000000
C	14.093047548000	13.618929332165	-0.743638140000
C	-4.747815000000	19.014401859393	0.001361991120
C	14.822378568000	12.361192490682	-1.113007650000
C	2.765194092000	13.815715210796	3.620400510000
C	1.850392872000	13.060849966493	3.355633470000
C	15.606839772000	11.969467404423	-0.158533914000
C	15.361808094000	10.745643906442	0.501753030000
C	3.466571310000	12.443119280231	5.007964500000
C	15.986553912000	10.405298593577	1.327107240000
C	4.833020232000	14.369754983651	4.932779100000
C	17.064524484000	11.314437811156	1.686669570000
C	7.135716060000	14.386721273480	4.108260780000
C	17.249839200000	12.425402780307	1.065607770000
C	8.279611848000	10.510097172930	4.790588400000
C	16.605902214000	12.802450679333	0.179780718000
C	5.898529872000	10.594043758887	5.052128100000
C	13.320591930000	13.373072018893	0.383259588000
C	11.347277850000	12.166695714648	0.683981520000
C	7.010296002000	12.580196129803	2.611995330000
C	12.183937254000	11.370395789742	1.207798470000
C	10.538139114000	12.909788431314	1.452955620000

Continuação da Tabela: Nanotubo sem água			
C	11.629836702000	9.302585935464	-0.104599788000
C	12.342664206000	9.919989607070	0.805744320000
C	13.169228256000	9.223698458606	1.282979400000
C	13.429775016000	7.955843398925	1.056618600000
C	-1.130213196000	14.308199283591	0.375632427000
C	-5.911135182000	15.581190396995	2.197952640000
C	12.736216422000	7.413672334487	0.219822531000
C	-2.419653114000	15.649055556312	1.550745810000
C	11.826146358000	8.132912217380	-0.369367275000
C	12.731117657400	0.559620181789	3.481750050000
C	12.123973405620	0.188749589626	4.307108730000
C	13.890353052600	-1.546107983725	3.159780420000
C	-3.293917434000	19.017152629739	-0.368005266000
C	15.969028644000	3.325777529636	3.663983010000
C	14.861082978000	2.999359193909	4.187799960000
C	12.509343054000	3.219420821625	4.262980890000
C	11.158320366000	4.499433132068	3.199822680000
C	5.343274296000	16.564754303178	5.177958600000
C	13.347357390000	4.513129275331	2.875399020000
C	3.970283940000	4.849434995380	1.873260780000
C	2.498838894000	11.583570873513	4.781603700000
C	3.656284002000	13.507109555774	4.530747300000
C	7.734862548000	13.840683741632	2.981360370000
C	5.104306494000	15.492473244283	4.408984500000
C	2.826388152000	8.726059095930	2.555610750000
C	4.042761696000	7.531109068509	1.331465490000
C	5.225106456000	7.930874868088	1.991751540000
C	7.063238304000	11.705047200351	3.566465490000
C	5.880893544000	11.305281400772	4.226751540000
C	1.682536788000	11.913105466555	3.944824170000
C	8.284143096000	11.256344619224	3.904781910000
C	14.399912991600	0.219011333583	1.866993840000
C	7.224830604000	10.115101940105	5.411650200000
C	3.371137452000	5.395472527227	0.746360370000
C	-0.175097196000	15.608448030428	1.801620090000
H	5.139368136000	10.430113235164	5.347103400000
H	16.847146746000	13.594172399047	-0.111954279000

Continuação da Tabela: Nanotubo sem água			
H	9.090427590000	11.443262349688	3.613047360000
H	17.644224366000	11.185997995748	2.293020600000
H	7.363066986000	12.215016939195	1.941084090000
H	4.358360898000	15.731309360517	3.917038650000
H	7.676333928000	14.411766748942	2.325977910000
H	4.847369184000	14.548574292327	5.790035700000
H	5.609829402000	13.890293788650	4.775077500000
H	9.080454402000	10.260584989966	4.994107500000
H	14.812272108000	10.174118467538	0.406957740000
H	4.031744544000	12.291673021926	5.526082200000
H	2.015572410000	7.792893919172	1.378047360000
H	5.111181108000	11.495411569333	4.131956250000
H	2.344720932000	10.755165803795	5.128118100000
H	0.924907680000	11.251112384719	3.765040770000
H	9.423274410000	13.662960893865	2.370923760000
H	1.364916294000	13.301744351448	2.799945420000
H	14.217812352000	11.707086232916	-1.278075810000
H	2.853075870000	14.652468772335	3.161961780000
H	9.384781014000	14.619536472802	3.380964960000
H	6.258630816000	4.687581976533	3.555026760000
H	10.486607274000	3.346995010000	4.383107670000
H	-6.760299942000	6.241959583839	3.504086640000
H	12.660773364000	2.654243314290	4.781067300000
H	5.496170598000	5.345862480210	2.540081970000
H	-5.438163960000	20.565567028601	-0.609073260000
H	-4.960828080000	20.676559650272	0.695970060000
H	15.023119518000	3.076342291297	5.045020800000
H	-4.320016322400	4.601654066480	2.185968570000
H	13.569210846000	13.853783564052	-1.399020600000
H	-3.985172643600	4.243880796036	0.880925250000
H	12.036249666000	11.472232001029	2.065023780000
H	-3.029727906000	18.166529799530	-0.533078790000
H	-3.154059576000	19.505270095061	-1.038912930000
H	10.949127750000	9.797070568512	-0.563041200000
H	13.426154460000	-2.733611695055	4.249088130000
H	-1.404909000000	17.914863167064	1.151959230000
H	15.426000774000	14.634502202380	-0.049030983000

Continuação da Tabela: Nanotubo sem água			
H	-0.496427094000	18.471923016454	2.367110850000
H	15.091277040000	14.992275472824	-1.354074750000
H	12.987589626000	11.803401667354	1.050083460000
H	14.243544954000	15.437227003479	-0.344034891000
H	11.374787412000	7.832924360367	-0.925053090000
H	-2.476971180000	9.598726561224	4.036074750000
H	-3.349414116000	21.387143262844	0.633045870000
H	14.135725684800	1.069630316561	1.701921210000
H	5.961423150000	14.996872914172	3.170950950000
H	-4.696905096000	15.144972081286	0.937037160000
H	-2.964113658000	11.827985475065	3.638106180000
H	-3.917119518000	16.159813977563	2.810025270000
H	-3.728273094000	17.149283383720	1.795080480000
H	12.930704694000	6.426549739395	0.040042036500
H	0.156872250000	9.439085700348	1.671958800000
H	-1.554773364000	16.581912954570	2.546076240000
H	6.141540258000	12.776712702246	2.446922700000
H	14.070113658000	7.408170793795	1.403106180000
H	-0.268787412000	11.403231908493	1.309946910000
H	0.899797014000	14.411593623536	0.785043750000
H	13.582971180000	9.637429707636	1.801074750000
H	-1.096095564000	13.767317041623	-0.180052941000
H	-1.824704694000	12.809606529465	2.275042260000
H	-3.009948120000	14.380758065037	0.181959843000
H	0.619392726000	15.889161258860	2.148107670000
H	8.761279068000	8.480990465065	2.893104690000
H	-3.137489424000	3.798929265381	1.890966450000
H	7.074255456000	6.944483246934	3.291073260000
H	6.747639102000	3.504846908343	1.682038650000
H	17.353274931000	-0.817680912599	2.635963470000
H	16.544111761800	-1.329320349806	1.625926740000
H	16.066835854200	-1.440416846722	2.930970060000
H	2.025545598000	8.975571278894	2.759089620000
H	15.968384496000	2.335692566478	2.425949460000
H	3.702496068000	9.687405241623	3.783019110000
H	16.319124192600	0.557981261275	1.580980890000

Continuação da Tabela: Nanotubo sem água			
H	5.966631864000	8.806043033696	3.112112340000
H	-4.209018516000	6.752044739620	0.451085580000
H	14.260048470000	-0.269094590045	1.196087070000
H	7.403503932000	9.548751027237	6.018005700000
H	-2.320176672000	21.969806436228	2.014088130000
H	12.510912331800	1.321287330949	3.386959230000
H	-0.865179612000	20.873345528903	3.038022090000
H	11.602427094000	0.764233252406	4.602133200000
H	-1.881589626000	7.432754601506	3.285083460000
H	11.971210708800	-1.637243121280	5.273035500000
H	-0.930249666000	7.763924267831	4.300023780000
H	1.825137828000	6.042076684049	1.440967080000
H	12.205038654000	12.661180347695	-0.554052030000
H	14.455369692000	-2.150910049359	2.868045870000
H	0.338510880000	7.596050332072	2.427040140000
H	-5.213123082000	18.678173083969	-0.654019110000
H	15.802905096000	4.091184187574	3.172037160000
H	-4.862384496000	16.900463702382	0.190949013000
H	-6.538286559600	8.050158273111	4.528020600000
H	14.834273094000	2.086872885140	4.030080480000
H	-5.741057898000	5.641983869813	2.123044380000
H	-6.247302696000	20.053885271849	0.400965258000
H	8.252924130000	4.583687496525	0.926961780000
H	9.741083706000	5.934411917412	0.564945420000
H	10.181092320000	7.985043884141	1.530040770000
H	3.742933014000	7.021139329665	-0.293914122000
H	10.206202986000	4.824562645324	3.020043750000
H	-3.706278771600	9.062037801322	2.641957740000
H	12.202095564000	5.468839227237	2.054948400000
H	15.315040728000	12.484111529240	-1.783914420000
H	14.115948120000	4.855398203823	2.416960290000
H	-4.642941042000	9.570276286102	3.857109360000
H	1.682725590000	5.573195374995	0.135925101000
H	1.721218986000	4.616619796058	1.145964960000
H	-1.099038654000	6.574975921165	1.680947970000
H	9.280862172000	13.194079584811	3.675967080000
H	10.767489120000	11.640105936787	0.192038352000

Continuação da Tabela: Nanotubo sem água			
H	5.994818892000	7.740744699527	1.896956250000
H	17.866344366000	12.994196685021	1.269086640000
H	-2.463213067200	5.382372704808	0.835979400000
H	5.144576850000	4.239283354688	0.935950950000
H	15.748941042000	9.665879982758	1.622109360000
H	3.429666072000	4.824389519918	0.090979698000
H	-3.111807909600	7.529070035944	0.956924190000
H	4.964459742000	6.459443566614	0.211923147000
N	-3.687018746400	4.457632964495	1.648263330000
N	-4.999421430000	16.993355101005	0.779322150000
N	14.793103152000	14.778523304364	-0.586736670000
N	-1.110966498000	6.409852755753	2.269320660000
N	16.508071681200	-0.964235416364	2.393260350000
N	12.216966498000	12.826303513107	0.034321732800
N	2.016916236000	5.421864533628	0.903261840000
N	-5.402113884000	20.200464782618	0.158261244000
N	6.110387928000	15.069104680962	3.759323640000
N	16.105421430000	2.242801167855	3.014322150000
N	4.995612072000	4.167051587898	1.524323640000
N	9.089083764000	13.814291735232	3.138261840000
O	10.477589202000	13.969392863227	1.101564450000
O	11.049126174000	12.566692348102	2.358394350000
O	4.875356304000	2.089161987736	2.591562960000
O	3.286254294000	4.241591693440	2.612813340000
O	5.804362098000	3.285477782252	3.848392860000
O	5.301637902000	15.950678486607	6.083401800000
O	6.230643696000	17.146994281124	4.826571900000
O	7.819745706000	14.994564575420	4.847804400000
O	16.464511728000	3.383986138505	5.338386900000
O	17.965054494000	3.177601417897	4.081565940000
O	16.895543362200	0.725189626027	4.102811850000
O	-5.789546694000	18.510972413680	1.867811850000
O	-6.859054494000	16.058554850963	1.846565940000
O	0.056873826000	6.669463920758	4.593416700000
O	-5.358511728000	15.852170130355	3.103395840000
O	0.628410798000	5.266763405633	3.336564450000
O	13.136199012000	14.269380720240	1.122810360000
O	-2.030192348400	4.966775548620	3.357810360000

Tabela A.4: Arquivo com as coordenadas atômicas nanotubo sem água em Å.

Referências Bibliográficas

- [1] A. Cavagna, “Supercooled liquids for pedestrians,” *Physics Reports*, vol. 476, no. 4–6, pp. 51 – 124, 2009.
- [2] E. L. Bourhis, *Glass: Machanics and Technology*. Wiley-VCH, 2008.
- [3] F. Mallamace, C. Branca, M. Broccio, C. Corsaro, N. Gonzalez-Segredo, J. Spooren, H. E. Stanley, and S.-H. Chen, “Transport properties of supercooled confined water,” *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 161, no. 1, pp. 19–33, 2008.
- [4] C. H. Görbitz, “The structure of nanotubes formed by diphenylalanine, the core recognition motif of alzheimer’s small beta-amyloid polypeptide,” *Chem. Commun.*, pp. 2332–2334, 2006.
- [5] B. B. Cunha, *Propriedades estruturais e morfológicas de nanoestruturas de peptídeo*. PhD thesis, Universidade Federal do ABC, Santo André, 2011.
- [6] Q. Design, “Ppms: Heat capacity option users manual,” 2004.
- [7] X. Wu, S. Xiong, M. Wang, J. Shen, and P. K. Chu, “Water-sensitive high-frequency molecular vibrations in self-assembled diphenylalanine nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 17, pp. 9793–9799, 2012.
- [8] J. C. D. E. Bright Wilson, Jr. and P. C. Cross, *Molecular Vibrations: The theory of infrared and raman vibrational spectra*. New York: Dover Publications, Inc., 1980.
- [9] J. B. M. Novo, “Espectroscopia vibracional: Determinação das simetrias dos modos normais de vibração. notas de aula..” Programa de Pós-Graduação em Química Departamento de Química, 2011.
- [10] D. Frenkel, “Soft condensed matter,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 313, no. 1–2, pp. 1 – 31, 2002.
- [11] R. Merlin and W. H. Weber, *Raman Scattering in Materials Science*. Berlin: Springer, 2000.
- [12] A. F. García-Flores, E. Granado, H. Martinho, C. Rettori, E. I. Golovenchits, V. A. Sanina, S. B. Oseroff, S. Park, and S.-W. Cheong, “Magnetically frustrated behavior

- in multiferroics $\text{Rmn}[\text{sub } 2]\text{o}[\text{sub } 5]$ ($r = \text{bi, eu, and dy}$): A raman scattering study,” *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 9, p. 09M106, 2007.
- [13] H. Martinho, P. G. Pagliuso, V. Fritsch, N. O. Moreno, J. L. Sarrao, and C. Rettori, “Vibrational and electronic excitations in the $(\text{Ce, La})\text{min}_5$ ($m = \text{Co, Rh}$) heavy-fermion family,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 045108, Jan 2007.
 - [14] N. R. Tummala and A. Striolo, “Hydrogen-bond dynamics for water confined in carbon tetrachloride-acetone mixtures,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, no. 34, pp. 10675–10683, 2008. PMID: 18681474.
 - [15] J. Swenson, H. Jansson, and R. Bergman, “Relaxation processes in supercooled confined water and implications for protein dynamics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 247802, Jun 2006.
 - [16] P. Kumar, Z. Yan, L. Xu, M. G. Mazza, S. V. Buldyrev, S.-H. Chen, S. Sastry, and H. E. Stanley, “Glass transition in biomolecules and the liquid-liquid critical point of water,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 177802, Oct 2006.
 - [17] R. Bergman and J. Swenson, “Dynamics of supercooled water in confined geometry,” *Nature*, vol. 403, pp. 283–286, Jan 2000.
 - [18] F. Stallmach, J. Kärger, C. Krause, M. Jeschke, and U. Oberhagemann, “Evidence of anisotropic self-diffusion of guest molecules in nanoporous materials of mcm-41 type,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 38, pp. 9237–9242, 2000.
 - [19] L. Xu, P. Kumar, S. V. Buldyrev, S.-H. Chen, P. H. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley, “Relation between the widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid–liquid phase transition,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, no. 46, pp. 16558–16562, 2005.
 - [20] F. Mallamace, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, U. Wanderlingh, L. Liu, C.-Y. Mou, and S. H. Chen, “The fragile-to-strong dynamic crossover transition in confined water: nuclear magnetic resonance results,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 16, p. 161102, 2006.
 - [21] D. Paschek, “How the liquid-liquid transition affects hydrophobic hydration in deeply supercooled water,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, p. 217802, Jun 2005.
 - [22] S. Pawlus, S. Khodadadi, and A. P. Sokolov, “Conductivity in hydrated proteins: No signs of the fragile-to-strong crossover,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 108103, Mar 2008.
 - [23] J. D. Eaves, J. J. Loparo, C. J. Fecko, S. T. Roberts, A. Tokmakoff, and P. L. Geissler, “Hydrogen bonds in liquid water are broken only fleetingly,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, no. 37, pp. 13019–13022, 2005.

- [24] P. G. Debenedetti, *Metastable liquids: Concepts and principles*. Princeton: Princeton University Press, 1996.
- [25] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, “Supercooled liquids and the glass transition,” *Nature*, vol. 410, pp. 259–267, 2001.
- [26] M. D. Ediger, C. A. Angell, and S. R. Nagel, “Supercooled liquids and glasses,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 31, pp. 13200–13212, 1996.
- [27] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, and S. W. Martin, “Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids,” *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 6, pp. 3113–3157, 2000.
- [28] R. M. Christensen, “Relaxation in glass and composites. by g. w. sherer, john wiley and sons, 1986, 331 pp,” *AIChE Journal*, vol. 33, no. 6, pp. 1053–1054, 1987.
- [29] O. Mishima, “Reversible first-order transition between two h₂o amorphs at 0.2 gpa and 135 k,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100, no. 8, pp. 5910–5912, 1994.
- [30] O. Mishima and H. E. Stanley, “Decompression-induced melting of ice iv and the liquid-liquid transition in water,” *Nature*, vol. 392, pp. 164–168, 1998.
- [31] O. Mishima and H. E. Stanley, “The relationship between liquid, supercooled and glassy water,” *Nature*, vol. 396, pp. 329–335, 1998.
- [32] A. L. J. Teixeira. and S. Longeville, “Dynamics of hydrogen bonds: how to probe their role in the unusual properties of liquid water,” *J. Phys.:Condens. Matter*, vol. 18, no. 36, pp. S2353–S2362, 2006.
- [33] S.-H. Chen, F. Mallamace, C.-Y. Mou, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, and L. Liu, “The violation of the stokes–einstein relation in supercooled water,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, no. 35, pp. 12974–12978, 2006.
- [34] C. H. Görbitz, “Nanotube formation by hydrophobic dipeptides,” *Chemistry – A European Journal*, vol. 7, no. 23, pp. 5153–5159, 2001.
- [35] K. N. John R. Ferraro and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press, 2 ed., 1 2002.
- [36] M. Hasse, “R. mcweeny, symmetry — an introduction to group theory. (the international encyclopedia of physical chemistry and chemical physics, topic 1, mathematical techniques, volume 3) xiv + 248 s. m. 81 fig. oxford/london/new york/paris 1963. pergamon press. preis geb. 50s. net,” *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 46, no. 1, p. 72, 1966.

- [37] F. Seitz, “On the reduction of space groups,” *Annals of Mathematics*, vol. 37, no. 1, pp. 17–28, 1936.
- [38] W. Krasser, “H. poulet und j. p. mathieu: Vibration spectra and symmetry of crystals. gordon and breach, new york, london, paris, 1976. 571 seiten, preis: £ 26.00.,” *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 81, no. 7, pp. 706–706, 1977.
- [39] A. Fazzio and K. W., *Introdução à teoria de grupos: com aplicações em moléculas e sólidos*. Santa Maria: Ed.UFSM, 1998.
- [40] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley and Sons, 2005.
- [41] A. Tari, *The Specific Heat of Matter at Low Temperatures*. Imperial College Press, 2003.
- [42] D. S. Sholl, *Density functional theory: a practical introduction*. Wiley, 2009.
- [43] D. Marx and J. Hutter, *Ab initio Molecular Dynamics: Basics Theory and Advanced Methods*. Cambridge University Press, 2009.
- [44] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [45] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, pp. 3098–3100, Sep 1988.
- [46] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 785–789, Jan 1988.
- [47] Q. Design, “Avogadro: editor e vizualizador de moléculas.”
- [48] T. A. Halgren, “Merck molecular force field. ii. mmff94 van der waals and electrostatic parameters for intermolecular interactions,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 17, no. 5-6, pp. 520–552, 1996.
- [49] “Bilbao crystallographic server.”
- [50] “Fityk: y(x) curve fitting and data analysis.”
- [51] A. J. de Deus Moreno, *Estudo de Transições de Fase por Espectroscopia Raman em Monocristais de L-Asparagina Monohidratada*. PhD thesis, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1996.
- [52] “Molekel.”
- [53] P. Gallo and M. Rovere, “Mode coupling and fragile to strong transition in supercooled tip4p water.,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 137, p. 164503, 2012.

- [54] H. Tanaka, “A new scenario of the apparent fragile-to-strong transition in tetrahedral liquids: water as an example,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, no. 45, pp. L703–L711, 2003.
- [55] C. P. Y. Izumi, A. Dondos and H. Benoit, “Shear viscosity measurements in the binary mixture butyl cellosolve-water near its upper and lower critical consolute points.,” *Journal de Physique*, vol. 42, no. 2, pp. 352–358, 1981.
- [56] S. Lee, “The critical exponent x for the shear viscosity of simple, binary and ternary fluids,” *Chemical Physics Letters*, vol. 57, no. 4, pp. 611 – 615, 1978.
- [57] J. J. Gilijamse, A. J. Lock, and H. J. Bakker, “Dynamics of confined water molecules,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, no. 9, pp. 3202–3207, 2005.
- [58] I. Hanasaki and A. Nakatani, “Hydrogen bond dynamics and microscopic structure of confined water inside carbon nanotubes,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 17, p. 174714, 2006.