

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F934t Freire, Paulo de Tarso Cavalcante.

Transição de fase em monocristais de taurina / Paulo de Tarso Cavalcante Freire. – 1991.
89 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1991.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo.

1. Taurina. 2. Transformações de fase (Física Estatística). 3. Raman, Espectroscopia de. I. Título.

CDD 530

TRANSIÇÃO DE FASE EM MONOCRISTAIS DE TAURINA

PAULO DE TARSO CAVALCANTE FREIRE

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Física.

Comissão Julgadora:

Francisco Erivan de Abreu Melo - ORIENTADOR
UFCE.

José Alzamir Pereira da Costa
UFRN

Miguel Antonio Borges de Araújo
UFCE.

Aprovada em: 11 de março de 1991.

D E D I C A T Ō R I A

Aos meus pais,

Hélio e Lili.

"We shall not cease from exploration
And the end of all our exploring
Will be to arrive where we started
And know the place for the first time".

T.S.Eliot

A G R A D E C I M E N T O S

Durante este trabalho eu tive a ajuda de várias pessoas. Primeiramente quero agradecer ao Prof. *Erivan* pela orientação, incentivo e discussões. Depois, ao Prof. *Josué* pelas discussões e grande incentivo e de uma maneira geral a todos os professores do Departamento de Física da UFC que me ajudaram, além do Prof. *Sérgio Melo*, do Departamento de Química da UFC e do Prof. *Oswaldo*, do Departamento de Química da UNICAMP, que forneceram os espectros infra-vermelho da taurina.

Os colegas foram particularmente importantes. Quero agradecer ao *Ramos* e ao *Marcos* que me tiraram algumas dúvidas de problemas teóricos; ao *Raimundo Paiva* que me ensinou o manuseio da aparelhagem do Laboratório Raman; ao *Sanclayton* que me auxiliou no alinhamento do sistema do Raman; ao *Alfred* que me ajudou nas medidas de constante dielétrica e ao *Eduardo* que cresceu os cristais usados nas experiências; quero agradecer ainda à *Símone*, *Carla*, *Mônica*, *Célia*, *Ana*, *Márcia*, *Jefferson*, *Jacinto*, *Guilherme*, *Pádua*, *Kleber*, *Silas*, *Vanderley* e *Daniel* pelo incentivo durante todo o curso. Além disto, a nossa convivência foi enriquecedora e maravilhosa; aprendi muito com todos.

Desejo ainda agradecer a todos os funcionários do Departamento (nas pessoas da *Fátima* e do *Dedê*, com quem estive em contato ultimamente), que foram de fundamental importância para o bom andamento deste trabalho.

R E S U M O

A taurina, $\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3$, é uma aminosulfona encontrada em vários órgãos do corpo humano como retina, fígado, coração, músculos, cérebro e em alguns fluidos como o leite e a bile. O espectro de absorção infra-vermelho e os espectros Raman da taurina a temperatura ambiente foram estudados com o objetivo de se identificar os modos normais de vibração observados por estas duas técnicas. Estudou-se também a evolução das frequências e larguras de linha dos modos normais de vibração por espalhamento Raman quando a temperatura variava entre 15K e 438K. Destas experiências, observamos mudanças qualitativas nos espectros Raman, mudanças estas que podem ser entendidas como uma transição de fase sofrida pelo cristal entre 150K e 200K. Esta transição foi classificada como uma transição de segunda ordem do tipo conformacional, onde as moléculas de C_2H_4 mudam do sítio de simetria C_1 para dois sítios de simetria C_1 não equivalentes. Estudamos também a dependência da constante dielétrica do cristal com a temperatura no intervalo de 90K a 300K. Estas medidas mostraram um comportamento anômalo, mas suave, na curva da constante dielétrica no mesmo intervalo de temperatura observado por espalhamento Raman, confirmando a existência de uma transição de fase de segunda ordem do tipo conformacional.

A B S T R A C T

Taurine, $\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3$, is a biological substance found in several organs of human body like retina, liver, heart, muscle, brain and some fluids like milk and bile. Infrared spectrum and Raman spectra were studied at room temperature and identification of normal modes was made. It was also studied the evolution of frequencies and linewidths of the normal modes from Raman scattering when temperature changed in the range 15K-438K. From these experiments we observed qualitative changes in the Raman spectra. These changes can be understood as a phase transition that occurs between 150K and 200K. This is a transition that shows the characteristics of a second-order transition of the conformational type with C_2H_4 ions changing their sites from C_1 to two non equivalent C_i . It was studied in addition, the dependence of dielectric constant of the crystal with the temperature in the interval 90K to 300K. These measurements showed an anomalous behavior of the dielectric constant curve in the same range of temperature observed by Raman scattering, which confirms the existence of a second-order phase transition in the taurine crystal.

Í N D I C E

	<u>Página</u>
RESUMO.....	<i>iii</i>
ABSTRACT.....	<i>iv</i>
AGRADECIMENTOS.....	<i>v</i>
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	05
II.1. - Espectros Raman.....	05
II.2. - Medidas de Capacitância.....	07
II.3. - Medidas de infra-vermelho.....	07
II.4. - Amostras.....	07
CAPÍTULO III - MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO NA TAURINA.....	09
III.1. - Introdução.....	09
III.2. - Estrutura Cristalina da taurina em T = 300K.....	09
III.3. - Vibrações da molécula SO ₃	13
III.4. - Vibrações da molécula NH ₃	14
III.5. - Vibrações da molécula C ₂ H ₄	14
III.6. - Tabela de caracteres e car ta de correlação.....	16
III.7. - Espectros Raman e IV no p ^o de taurina.....	21

CAPÍTULO IV - IDENTIFICAÇÃO DOS MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DA TAURINA.....	25
IV.1. - Introdução.....	25
IV.2. - Absorção infra-vermelho.....	25
IV.3. - Espalhamento Raman.....	33
 CAPÍTULO V - TRANSIÇÃO DE FASE NA TAURINA.....	 38
V.1. - Introdução.....	38
V.2. - Espectros Raman da taurina em T = 15K.....	39
V.3. - Dependência dos fônons óticos da taurina com a temperatura.....	43
V.4. - Medidas de constante dielétrica.....	48
 CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO.....	 50
APÊNDICE : ESPALHAMENTO RAMAN.....	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

C A P Í T U L O I

I N T R O D U Ç Ã O

A importância do estudo de um cristal biológico pode ser contemplada por dois pontos de vista diferentes: o biológico e o físico.

Do ponto de vista biológico foi a aplicação de técnicas como o espalhamento de raios-X em cristais biológicos que permitiu a descoberta da estrutura de materiais como a hélice- α e o DNA (1), e a partir destas descobertas pôde-se compreender melhor os mecanismos como a divisão celular e outros associados à genética. É bem verdade que todas as reações nos organismos vivos ocorrem com as substâncias diluídas em solução aquosa e não no estado sólido. Se existe interesse em se estudar as substâncias como são encontradas nos organismos vivos, deve-se abandonar os cristais e utilizar-se outras técnicas como a ressonância magnética nuclear (2). Uma coisa, entretanto, deve ficar clara: o estudo em cristais biológicos foi fundamental para a compreensão dos mecanismos que ocorrem nos seres vivos.

Do ponto de vista físico a importância do estudo de cristais biológicos deve-se ao fato de podermos caracterizar o material, além da possível utilização destes materiais como dispositivos óticos, como um dobrador de frequência, por exemplo.

O ácido 2-amino etanosulfônico, a taurina, é uma substância largamente encontrada nos organismos vivos, dos protozoários aos vertebrados, incluindo o homem. Ela pode ser de-

rivada da cisteína através de uma enzima, a CSAD (3), e está presente em altas concentrações no miocárdio, cérebro e retina (4), além do fígado, rins, coração, nos músculos e em alguns fluidos do corpo como a bile, o plasma sanguíneo e o leite (3).

Experiências (3) realizadas com alguns mamíferos mostraram que os filhotes nascidos de mães com deficiência de taurina apresentavam anomalias neurológicas e que estes mamíferos alimentados com dietas com total ausência de taurina passaram a ter baixas concentrações desta substância nos órgãos citados acima.

Além disto, crianças que são alimentadas com uma dieta nula em taurina apresentam uma baixa quantidade desta substância no plasma (4) e na urina, o que leva alguns pesquisadores a pensarem que a taurina da alimentação deva ser essencial para o recém-nascido.

Acredita-se que em alguns mamíferos exista um mecanismo (5) para converter metionina em taurina via a cisteína e o ácido cisteinosulfínico (CSA) e um mecanismo (3) para conversão de cisteína em taurina via a enzima CSAD. Algumas experiências com mamíferos mostraram que variando-se a quantidade de taurina e cisteína na alimentação, obtém-se o seguinte resultado: uma dieta rica em cisteína (que é o aminoácido precursor da taurina), mas ausente de taurina, não é suficiente para levar o nível da taurina até valores normais, pelo menos no plasma do sangue. Isto corrobora a hipótese de que num organismo possa-se produzir taurina em pequena quantidade a partir da cisteína, embora a quantidade ideal para o metabolismo normal deste organismo tenha que ser suplementada por taurina vinda de alimento. Em outras palavras, a síntese de

taurina em alguns organismos é limitada.

A taurina, por outro lado, parece estar envolvida nos mecanismos que regulam a excitabilidade neuronal, o transporte de cálcio nos tecidos nervosos e nos mecanismos de controle das epilepsias. Foram realizadas experiências em que pacientes com epilepsia tomavam doses diárias de taurina durante um certo período de tempo (6). Nos pacientes com crises parciais de epilepsia se observou um decréscimo no número de incidência de crises quando tratados com estas doses diárias. Observou-se que em alguns pacientes o número de crises praticamente desapareceu durante o tratamento e mesmo durante o período em que estes pacientes foram observados após o término do tratamento. Nos pacientes com crises generalizadas ou mistas não se observou praticamente nenhuma melhora antes ou depois do tratamento com taurina, pelo menos nestas experiências que são estudos preliminares e que não esgotam de forma nenhuma o assunto.

Acredita-se também que exista um ciclo metabólico envolvendo taurina, glutamato, glutamina, anidrase carbônica e zinco distribuídos nos compartimentos neuronais, ciclo este que poderia regular o equilíbrio homeostático da água no tecido nervoso. Este mecanismo, em vez de ser responsável por um simples transporte da água, regularia os efeitos de alterações osmóticas do meio extracelular que poderiam levar ou a alterações de conectividade dos processos celulares ou ao aparecimento de edemas no sistema nervoso.

Estes exemplos são apenas para ilustrar o aspecto biológico da taurina. Nosso objetivo, entretanto, está bastante distante destes aspectos.

Neste trabalho fazemos um estudo do cristal de taurina por espalhamento Raman, constante dielétrica e absorção infravermelho. No estudo por espalhamento Raman primeiramente

nós classificamos as várias frequências de vibração em modos internos, externos, etc. Depois fazemos um estudo do comportamento destas frequências e de suas larguras de linha quando variamos a temperatura no intervalo de 15K a 438K. A seguir fazemos a comparação dos nossos resultados com aqueles previstos pela teoria de grupos. Com o espectro de absorção infravermelho comparamos também os picos encontrados experimentalmente com aqueles previstos pela teoria de grupos. O estudo da constante dielétrica foi feito variando-se a temperatura no intervalo de 90K a 300K, com o objetivo de detectar-se uma possível transição de fase, fortalecendo os resultados da espectroscopia Raman.

O resto deste trabalho é organizado como se segue: no Capítulo II descrevemos o procedimento experimental. No Capítulo III discutimos com base na teoria de grupos todas as vibrações previstas para o cristal de taurina assim como as vibrações dos íons moleculares que compõem este cristal. Os resultados e discussões de medidas de infra-vermelho e Raman para a temperatura ambiente são apresentados no Capítulo IV. A discussão do comportamento com a temperatura dos modos normais observados nos espectros Raman e as medidas de constante dielétrica são apresentados no Capítulo V. A Conclusão é apresentada no Capítulo VI.

C A P Í T U L O I I

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste Capítulo fazemos uma descrição dos equipamentos utilizados nas medidas de espalhamento Raman, capacitância e infra-vermelho e falamos da preparação das amostras usadas nas experiências.

II.1. - Espectros Raman

Para obtermos os espectros Raman utilizamos um laser de argônio da Spectra Physics, modelo 170 e um laser modelo 2020 também da Spectra Physics operando na linha 5145\AA com potência variando de 400mW a 1,5W, um monocromador duplo Spex, modelo 1402 acoplado a uma fotomultiplicadora da Products Research, Inc., modelo C 31034-RF. A fotomultiplicadora estava acoplada a um microcomputador CP-500 através de uma interface construída no Laboratório de Instrumentação Eletrônica do Departamento de Física da UFC. O microcomputador gravava os espectros obtidos para análise futura, bem como controlava todo o espectrômetro.

Foram usados periféricos óticos como espelhos, polarizador, rodador de polarização, lentes focalizadoras, prismas e diafragmas. (FIGURA 1)

Além destes sistemas foram usados o dedo frio e o dedo quente. O dedo frio é o aparelho usado para se obter baixas temperaturas. Na cabeça do dedo frio existe uma câmara de vá-

cuo onde o cristal que está sendo estudado é encaixado na posição propícia à realização da experiência. Na extremidade onde está localizado o cristal existem três janelas de quartzo que servem para a entrada e a saída da luz do laser; na verdade são duas janelas de saída: uma a 0° com a direção da entrada e outra a 90° . À cabeça (câmara de vácuo) estão conectados quatro sistemas que completam o dedo frio: a) - O sistema de vácuo que consiste em uma bomba mecânica que está ligada a uma bomba difusora que permite que se consiga uma pressão de até 10^{-6} mbar; b) - o sistema de refrigeração que consiste em um sistema duplex de ciclo fechado de hélio, modelo CSA-202 da Air Products and Chemicals, tipo GGI, que bombeia este gás para o interior da cabeça do dedo frio, conseguindo-se baixar a temperatura até 15K; c) - o sistema de aquecimento que consiste em uma resistência colocada na extremidade da câmara de vácuo onde o cristal está localizado. Esta resistência é alimentada por uma fonte de tensão que é controlada por um controlador de temperatura modelo 625-60A da Research Inc., d) - o sistema de medição de temperatura que consiste em um termopar tipo chromel vs. ouro 0.07 ferro, medidas estas que são lidas através de um multímetro digital da Hewlett-Packard, modelo 3465A.

O dedo quente é o aparelho usado para se obter temperaturas superiores à temperatura ambiente. Analogamente ao dedo frio, existe uma câmara de vácuo onde o cristal fica localizado. Neste aparelho há também o sistema de vácuo, o sistema de aquecimento e o sistema de medição de temperatura, com a diferença que o termopar é do tipo chromel vs. alumel. Existe ainda o sistema de arrefecimento que consiste em uma camisa por onde circula água.

II.2. - Medidas de Capacitância

As medidas de constante dielétrica foram realizadas com uma ponte de capacitância da General Radio, modelo 1615A, operando em uma frequência de 10 kHz, com um oscilador da General Radio, Modelo 1311-A. A refrigeração das amostras foi feita utilizando-se nitrogênio líquido e a temperatura era lida em um multímetro digital da Hewlett-Packard, modelo 3465A com um termopar tipo cobre-constantan (cobre-níquel).

II.3. - Medidas de Infravermelho

Os espectros de infra-vermelho foram tirados através de um espectrômetro da Nicolet Analytical Instruments, modelo 5ZDX FT-IR. Para obtermos o espectro, misturamos uma parte da nossa amostra, pó de taurina triturado de cristais, com dez partes de pó de KBr.

Foram feitas também medidas de infra-vermelho na taurina com nujol e fluorolube. Os resultados, como será visto num capítulo posterior, estão em ótima concordância.

II.4. - Amostras

As amostras usadas em nossas experiências foram crescidas no laboratório de crescimento de cristais do departamento de Física da UFC. A técnica de crescimento é a evaporação lenta: dissolve-se uma determinada quantidade de pó da substância a ser crescida em água destilada, filtra-se o excesso de soluto e deixa-se a solução em um ambiente com a tem

peratura controlada; no nosso caso esta temperatura era de 22°C.

As amostras monocristalinas eram separadas para uso futuro nas experiências e as amostras que não estavam monocristalinas eram trituradas para serem dissolvidas em novas soluções.

Os cristais monocristalinos eram orientados com um microscópio polarizador. Depois de orientados eram usados nas experiências de Raman e nas medidas de capacitância. Para as medidas de absorção infravermelho, triturávamos o cristal transformando-o em pó e o misturávamos a pó de KBr na proporção descrita anteriormente.

C A P Í T U L O I I I

MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO NA TAURINA

III.1. - Introdução

Neste Capítulo fazemos uma descrição da estrutura cristalina da taurina e um estudo dos modos normais de vibração, olhando as vibrações possíveis das três estruturas básicas que formam esta molécula, que são o NH_3 , o SO_3 e o C_2H_4 .

A seguir fazemos a correlação destas estruturas no cristal e apresentamos a carta de correlação que mostra os tipos possíveis de vibrações da rede no cristal e permite predições da atividade Raman e infra-vermelho.

Fazemos ainda um breve resumo sobre o estudo com Raman e infra-vermelho em pó de taurina realizado à temperatura ambiente.

III.2. - Estrutura Cristalina da Taurina em $T = 300\text{K}$.

À temperatura ambiente a taurina, que possui uma densidade de $1,7\text{g/cm}^3$, apresenta-se na estrutura monoclínica com quatro moléculas por célula unitária. As dimensões, da célula unitária são $a = 5,27\text{Å}$, $b = 11,64\text{Å}$, $c = 7,93\text{Å}$, com $\beta = 94,1^\circ$ (8-11) e o grupo espacial é C_{2h}^5 .

Havia dúvidas a respeito da configuração da molécula de taurina. WYCHOFF (8) e SUTHERLAND & YOUNG (9) acreditavam que a configuração fosse do tipo $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{HSO}_3$. Entretanto sabia-se que para aminoácidos, as moléculas ocorrem como um

"zwitterion", ou seja, os grupos aminos têm a forma $C1-C2-NH_3^+$ (10). Refinamentos posteriores (10) em medidas de difratometria mostraram que existem três hidrogênios a uma distância de cerca de 0,9 Å do nitrogênio e que juntamente com um átomo de carbono formam um tetraedro em torno do nitrogênio. Isto mostra, portanto, que a configuração da taurina é:



A FIGURA 2 mostra várias vistas da molécula de taurina (10), enquanto que a FIGURA 3 mostra as distâncias das ligações nesta molécula. A FIGURA 4 mostra a estrutura cristalina da taurina (10) vista ao longo de dois eixos diferentes.

Na estrutura da taurina podemos destacar alguns aspectos interessantes. Primeiramente podemos falar da configuração do grupo sulfato. O O(1) e o O(3), FIGURA 3, que estão envolvidos em ligações de hidrogênio N-H---O relativamente fortes, possuem distâncias S-O equivalentes. Já o O(2) exibe uma separação menor de 1,448Å. A distância C(1)-S de 1,780Å é uma distância normal em moléculas alifáticas.

As distâncias médias C-H e N-H são respectivamente 0,95 e 0,85Å. Temos ainda que os ângulos médios do O-S-O e C-S-O são de 112,9 e 106,7° respectivamente, o que difere do ângulo tetragonal de 109,5°. Estes desvios não são surpreendentes uma vez que são encontrados comumente em alifáticos, grupos -X-SO₃⁻ (X substituindo um carbono) e aromáticos sulfonados. A TABELA 1 apresenta os ângulos de ligação na taurina (10).

As várias moléculas mantêm-se unidas umas às outras na estrutura cristalina graças as pontes de hidrogênio N-H---O. Na TABELA 2 cinco ligações N-O que estão dentro das distâncias das ligações de hidrogênio, ou seja, que podem formar pontes de hidrogênio, são listadas com os ângulos em torno dos átomos

TABELA 1 - Ângulos de ligação na taurina.

Em torno de S

O(1)-S-O(2)	113,7 ^o	O(1)-S-C(1)	105,8 ^o
O(1)-S-O(3)	110,9	O(2)-S-C(1)	106,9
O(2)-S-O(3)	113,0	O(3)-S-C(1)	105,8

Em torno de C(1)

S-C(1)-C(2)	112,9	H(1)-C(1)-C(2)	112
S-C(1)-H(1)	105	H(2)-C(1)-C(2)	113
S-C(1)-H(2)	104	H(1)-C(1)-H(2)	109

Em torno de C(2)

C(1)-C(2)-N	112,6	H(3)-C(2)-N	111
C(1)-C(2)-H(3)	107	H(4)-C(2)-N	111
C(1)-C(2)-H(4)	109	H(3)-C(3)-H(4)	105

Em torno de N

C(2)-N-H(5)	111	H(5)-N-H(6)	110
C(2)-N-H(6)	111	H(5)-N-H(7)	117
C(2)-N-H(7)	104	H(6)-N-H(7)	104

TABELA 2 - Do N da origem de coordenadas ao

Nº	Átomo	Posição equivalente	distância	Átomo de H envolvido	Ângulo N-H-O	Separação O-H
I	O(1)	$(1-x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$	2,793Å	H(5)	166°	1,92
II	O(3)	$(-x, -y, -z)$	2,893	H(6)	162	2,12
III	O(2)	$(-x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$	2,939	H(6)	110	2,56
IV	O(3)	$(1-x, -y, -z)$	3,016	H(7)	132	2,39
V	O(3)	Intramolecular	2,926	H(7)	133	2,29

Configuração em torno do nitrogênio

	C-N	I	100,1°	
	C-N	II	111,5	
	C-N	IV	96,8	
	C-N	V	82,5	
Ângulos entre	I	e	II	127,2
	I		IV	87,9
	I		V	153,1
	II		IV	127,6
	II		V	74,5

hidrogênio. As ligações I e II são consideradas ligações de hidrogênio com H(5) e H(6) respectivamente (FIGURA 4). A ligação III não é considerada ligação de hidrogênio. Para o H(7), existem duas possibilidades, IV e V. Embora a configuração em torno dos átomos de nitrogênio pareçam estar a favor da ligação IV como uma ligação de hidrogênio formado por H(7), não existe evidência suficiente para descartar-se a ligação V como uma ligação possível.

III.3. - Vibrações da molécula SO₃

A molécula SO₃ é planar. Possui um eixo C₃, três eixos C₂ perpendiculares ao eixo C₃, três planos verticais e um plano horizontal, que é o plano da molécula; logo a molécula SO₃ pertence ao grupo pontual D_{3h}. A FIGURA 5 mostra os possíveis tipos de vibração para esta molécula (7). As frequências fundamentais da molécula SO₃ (7) são apresentadas na TABELA 3.

TABELA 3 - Frequências Fundamentais da Molécula SO₃ em cm⁻¹.
Ref. 7.

ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
1069	652	1330	532

III.4. - Vibrações da molécula NH₃

A molécula NH₃ apresenta-se na forma tetragonal. Possui um eixo C₃ e três planos σv e portanto pertence ao grupo pontual C_{3v}. A FIGURA 6 mostra os tipos de vibrações possíveis para esta molécula enquanto que a TABELA 4 apresenta as frequências fundamentais (7).

TABELA 4 - Frequências fundamentais da molécula NH₃ em cm⁻¹.
Ref. 7.

ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
3337	950	3414	1628

III.5. - Vibrações da molécula C₂H₄

A molécula C₂H₄ possui um eixo C₂ perpendicular ao plano dos átomos e mais dois eixos C₂ perpendiculares ao primeiro eixo. Possui dois planos verticais e um plano horizontal, que é o próprio plano da molécula, e portanto pertence ao grupo pontual D_{2h}. A FIGURA 7 mostra os tipos de vibrações possíveis para a molécula C₂H₄ e a TABELA 5 fornece as frequências de vibrações desta molécula (7).

As informações acima sobre os grupos pontuais a que pertencem isoladamente as moléculas NH₃, SO₃ e C₂H₄, mais a informação de que todos os átomos da molécula da taurina ocupam sítios de simetria C₁ juntamente com a informação de que o grupo fator da taurina é C_{2h} nos permitirá a frente, escre-

ver a carta de correlação para este cristal.

TABELA 5 - Frequências fundamentais da molécula C_2H_4 em cm^{-1}
Ref. 7.

	INFRAVERMELHO	RAMAN
ν_4	824	825
ν_8		943
ν_7	949,2	
ν_{10}	995	
ν_6		1050
ν_3		1342,4
ν_{12}	1443,5	
ν_2		1602
		1623,3
$2\nu_4$		1656
$\nu_7 + \nu_8$	1889,6	
$\nu_6 + \nu_{10}$	2047,0	
$\nu_3 + \nu_{10}$	2325	
$2\nu_{12}$		2880,1
ν_{11}	2989,5	
ν_1		2997
		3019,3
ν_9	3105,5	3075
$2\nu_2$		3240,3
ν_5		3272,3

III.6. - Tabela de caracteres e carta de correlação

Consideremos a taurina possuindo os seguintes grupos estruturais: NH_3 , C_2H_4 , SO_3 . Como a taurina possui quatro moléculas por célula unitária, teremos 56 átomos com 12 grupos estruturais poliatômicos por célula unitária.

A parte superior esquerda da Tabela de caracteres fornece os caracteres das representações irredutíveis do grupo C_{2h} , no caso, Ag, Bg, Au e Bu.

Para entendermos as partes superior direita e inferior esquerda da tabela de caracteres, sejam as seguintes definições:

n_i : nº de modos de uma determinada representação irredutível

T : nº de modos acústicos

T' : nº de modos translacionais externos

R' : nº de modos rotacionais

n_i' : nº de modos vibracionais internos

$$n_i' = n_i - (T - T' + R')$$

ϕ_G : ângulo de rotação

ω_G : nº de átomos invariantes na operação

$\omega_G(S)$: nº de grupos estruturais que ficam invariantes sob a operação G

S: nº de grupos estruturais

$\omega_G(S-P)$: nº de grupos estruturais poliatômicos que ficam invariantes sob a operação G

p: nº de grupos monoatômicos

$\chi(n_i)$: caráter da operação

$$\chi(ni) = \omega_G(\pm 1 + 2\cos\phi_G)$$

com + para rotações próprias e - para rotações impróprias.

$$\chi(T) = \pm 1 + 2\cos\phi_G$$

$$\chi(T') = |\omega_G(S) - 1| (\pm 1 + 2\cos\phi_G)$$

$$\chi(R') = |\omega_G(S-p)| (1 \pm 2\cos\phi_G)$$

A parte inferior esquerda da tabela de caracteres é obtida diretamente das definições anteriores. Vamos portanto calcular explicitamente ni, T, T', R' e ni' para as quatro representações irredutíveis do grupo C_{2h} .

De uma forma geral o número de modos de uma determinada representação irredutível Γ_k é dado por

$$N_k = \frac{1}{N} \sum_j h_j \chi_k(R) \chi_j(R)$$

onde N é a ordem do grupo, que no nosso caso é igual a 4; h_j é o número de operações contidas na classe j, que no nosso caso é igual a 1; $\chi_k(R)$ é o caráter da representação irredutível, obtida na parte superior esquerda da tabela de caracteres e $\chi_j(R)$ é o caráter das representações obtidas na parte inferior esquerda da tabela de caracteres. Assim:

$$N_k = \frac{1}{4} \sum_j \chi_k(R) \chi_j(R)$$

Com esta fórmula podemos construir a parte superior direita da tabela de caracteres. O número de modos é:

$$ni(Ag) = 42$$

$$ni(Bg) = 42$$

$$n_i(\text{Au}) = 42$$

$$n_i(\text{Bu}) = 42$$

O número de modos acústicos é:

$$T(\text{Ag}) = 0$$

$$T(\text{Bg}) = 0$$

$$T(\text{Au}) = 1$$

$$T(\text{Bu}) = 2$$

O número de modos translacionais externos é:

$$T'(\text{Ag}) = 9$$

$$T'(\text{Bg}) = 9$$

$$T'(\text{Au}) = 8$$

$$T'(\text{Bu}) = 7$$

O número de modos rotacionais é:

$$R'(\text{Ag}) = 9$$

$$R'(\text{Bg}) = 9$$

$$R'(\text{Au}) = 9$$

$$R'(\text{Bu}) = 9$$

O número de modos vibracionais internos é:

$$n_i'(\text{Ag}) = 24$$

$$n_i'(\text{Bg}) = 24$$

$$n_i'(\text{Au}) = 24$$

$$n_i'(\text{Bu}) = 24$$

Da TABELA 6 vemos que os 168 modos normais de vibração da taurina estão distribuídos nas representações irredutíveis do grupo pontual C_{2h} , da seguinte maneira:

$$\tau_{TAUR} = 42 (Ag + Bg + Au + Bu)$$

e que os modos acústicos estão distribuídos assim

$$\tau_{AC} = Au + 2Bu$$

Com o conhecimento dos grupos pontuais a que pertencem as estruturas SO_3 , NH_3 e C_2H_4 , podemos fazer a distribuição dos seus modos de vibração da seguinte maneira:

$$\tau_{NH_3} = A_1(\nu_1, \nu_2, Tz) + A_2(Rz) + E(\nu_3, \nu_4, Txy, Rxy)$$

$$\tau_{SO_3} = A_1'(\nu_1) + A_2'(Rz) + A_2''(\nu_2, Tz) + E'(\nu_3, \nu_4, Txy) + E''(Rxy)$$

$$\begin{aligned} \tau_{C_2H_4} = & Ag(\nu_1, \nu_2, \nu_3) + Au(\nu_4) + B_{1g}(\nu_5, \nu_6, Rz) + \\ & B_{1u}(\nu_7, Tz) + B_{2g}(\nu_8, Ry) + B_{2u}(\nu_9, \nu_{10}, Ty) + \\ & B_{3g}(Rx) + B_{3u}(\nu_{11}, \nu_{12}, Tx) \end{aligned}$$

Temos portanto que dos 24 modos internos de cada representação irredutível do grupo C_{2h} , seis são devidos ao SO_3 , seis ao NH_3 e doze são devidos ao C_2H_4 . Dos nove modos rotacionais, três são do NH_3 , três são do SO_3 e três são do C_2H_4 para cada representação irredutível do grupo fator C_{2h} . Finalmente, os modos translacionais externos, ou da rede, são distribuídos

TABELA 6 - Tabela de Caracteres para a taurina.

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	ni	T	T'	R'	ni'	RAMAN	I.V.
Ag	1	1	1	1	42	0	9	9	24	x^2, y^2, z^2, xy	
Bg	1	-1	1	-1	42	0	9	9	24	xz, yz	
Au	1	1	-1	-1	42	1	8	9	24		z
Bu	1	-1	-1	1	42	2	7	9	24		x, y
ϕ_G	0	180	180	0							
ω_G	56	0	0	0							
$\omega_G(S)$	12	0	0	0							
$\omega_G(S-P)$	12	0	0	0							
$\chi(ni)$	168	0	0	0							
$\chi(T)$	3	-1	-3	1							
$\chi(T')$	33	1	3	-1							
$\chi(R')$	36	0	0	0							

dos como 9(Ag + Bg), 8Au e 7 Bu.

Resumindo, os modos normais de vibração para todas as representações irredutíveis do grupo pontual C_{2h} , para a taurina são:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{vib.}} + \Gamma_{\text{lib.}} + \Gamma_{\text{trans.}} + \Gamma_{\text{ac}}$$

$$\Gamma_{\text{vib.}} = 24(\text{Ag} + \text{Bg} + \text{Au} + \text{Bu})$$

$$\Gamma_{\text{lib.}} = 9(\text{Ag} + \text{Bg} + \text{Au} + \text{Bu})$$

$$\Gamma_{\text{trans.}} = 9(\text{Ag} + \text{Bg}) + 8\text{Au} + 7\text{Bu}$$

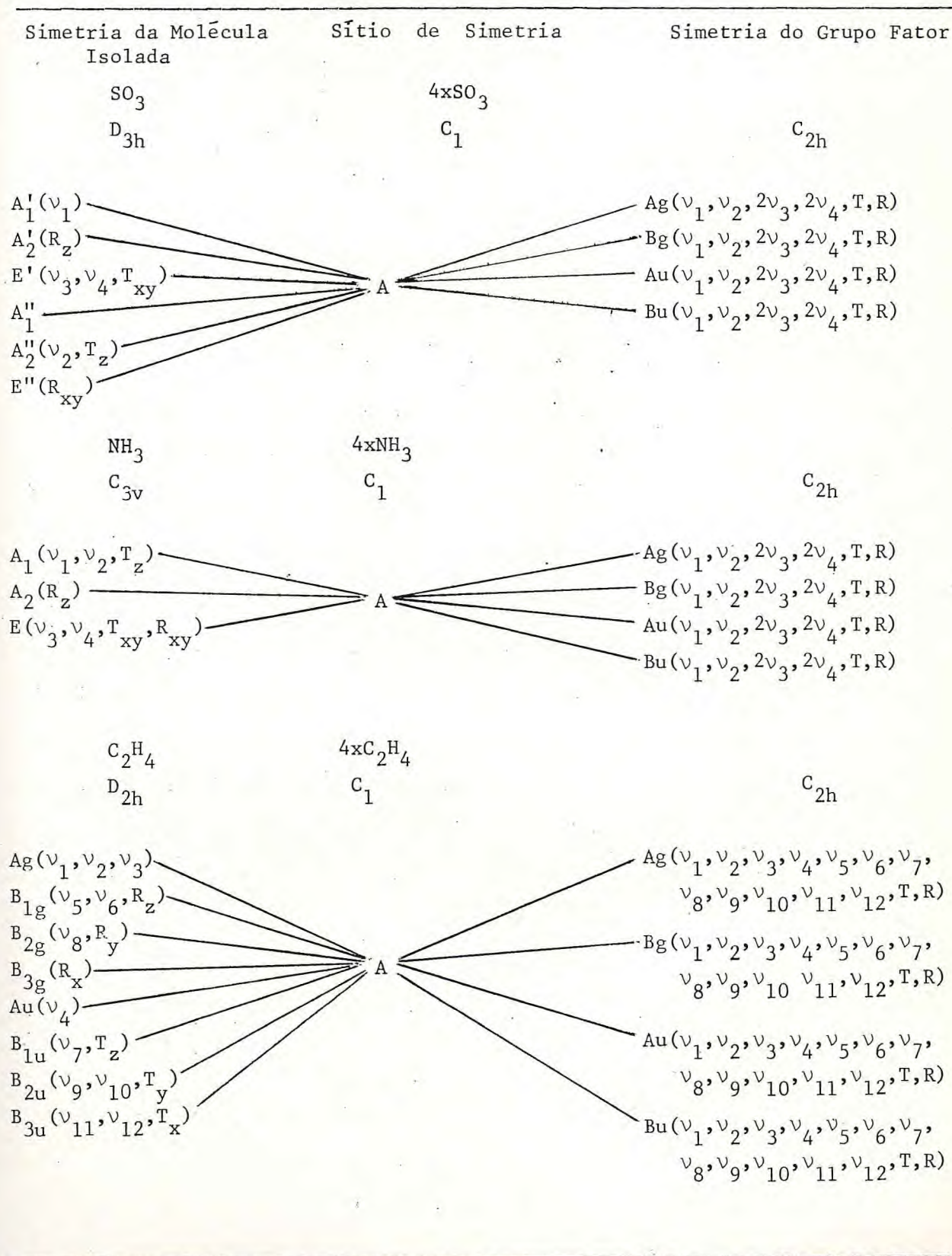
$$\Gamma_{\text{ac.}} = \text{Au} + 2\text{Bu}$$

A TABELA 7 mostra a carta de correlação completa.

III.7. - Espectro Raman e Infra-Vermelho no pó de taurina

GARRIGOU-LAGRANGE (14) realizou medidas de infra-vermelho com a taurina em suspensão em Nujol e fluorolube e medidas Raman no pó da taurina, dando uma interpretação dos espectros de vibração deste material e do seu homólogo N^{+3} deuterado. Em outras palavras, foram estudadas as vibrações das estruturas $H_3NCH_2CH_2SO_3$ e $D_3NCH_2CH_2SO_3$. GARRIGOU-LAGRANGE (14) fez também um cálculo da distribuição da energia potencial para a taurina hidrogenada e a taurina N^{+3} deuterada usando o método do campo de força. Para a realização deste cálculo, aquele autor supôs os íons isolados da rede cristalina e encontrou por tentativas um campo de força que satisfizesse as frequências

TABELA 7 - Carta de correlação da taurina.



do agrupamento SO_3 . Os resultados teóricos e os resultados experimentais, além das atribuições de algumas das frequências de vibração são apresentadas na TABELA 8. Pode-se observar desta tabela que o cálculo teórico das frequências normais de vibração estão em bom acordo com o resultado experimental das frequências dos modos normais medidos por espalhamento Raman e absorção I.V. As pequenas discrepâncias são atribuídas a interações de diferentes íons da rede, o que é contrário à hipótese feita na realização do cálculo, os íons estarem isolados.

Fazendo-se um estudo (14) na β -alanina $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ e seu homólogo N deuterado e na forma β da ciliatina $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}$ e seu homólogo N deuterado, chegou-se a um resultado bastante interessante. (Observemos que estes materiais e a taurina possuem em comum a estrutura NCH_2CH_2). GARRIGOU-LAGRANGE (14) obteve que os campos de força do NCH_2CH_2 destas moléculas são bastante próximos, o que permite pensar que a estrutura eletrônica destes agrupamentos é a mesma para os três compostos, apesar da diferença de conformação destes íons nas diferentes moléculas.

TABELA 8 - Frequência (cm^{-1}) e distribuição da energia potencial da taurina e seu homólogo deuterado.

Vobs		vobs		vobs	
Atribuições	IV Raman	ν Calculado	Distribuição	da energia potencial	
(a) $\text{H}_3\text{NC}_6\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3^-$					
$\delta_a \text{NH}_3$	{ 1615 1585 1524		1613 1588.5 1518	91 $\delta_a \text{NH}_3$ 91 $\delta'_a \text{NH}_3$ 91 $\delta_a \text{NH}_3$	
$\delta_s \text{NH}_3$	1511	1508	1468	70 $\delta \text{C}_6\text{H}_2$, 21 $\nu \text{C}_6\text{H}_2$	
δCH_2	{ 1467 1425	1454 1422	1414	90 $\delta \text{C}_6\text{H}_2$	
νCH_2	{ 1387 1344 1304	1385 1340 1303	1380 1344 1279	70 $\nu \text{C}_6\text{H}_2$, 15 $\nu \text{C}_6\text{H}_2$, 17 $\nu \text{C}_6\text{C}_6$ 24 $\delta \text{C}_6\text{H}_2$, 17 $\nu \text{C}_6\text{H}_2$, 44 $\nu \text{C}_6\text{H}_2$ 21 $\nu \text{C}_6\text{H}_2$, 57 $\nu \text{C}_6\text{H}_2$	
	1249	1256 1246	1267.5	59 $\nu \text{C}_6\text{H}_2$, 16 $\nu \text{C}_6\text{H}_2$	
$\nu_a \text{SO}_3$	{ 1215 1182	1218 1173	1213 1185.5	12 $\nu \text{C}_6\text{H}_2$, 69 $\nu_a \text{SO}_3$ 80 $\nu_a \text{SO}_3$	
$r \text{NH}_3$	{ 1111 1102	1107 1096	1112 1102	44 $r_{\parallel} \text{NH}_3$, 10 $r_{\perp} \text{NH}_3$, 10 $\nu \text{C}_6\text{C}_6$ 12 $r_{\parallel} \text{NH}_3$, 57 $r_{\perp} \text{NH}_3$	
$\nu_s \text{SO}_3$	1046	1048	1044	40 νNC_6 , 17 $\nu \text{C}_6\text{C}_6$, 13 $\nu_s \text{SO}_3$	
\dagger	1038	1031	1024	10 νNC_6 , 73 $\nu_s \text{SO}_3$	
$r \text{CH}_2 + \text{Sq}$	{ 959 892	963 895	953 904.5	24 $r_{\parallel} \text{NH}_3$, 14 $r_{\perp} \text{C}_6\text{H}_2$, 30 $r \text{C}_6\text{H}_2$, 10 $\nu \text{C}_6\text{C}_6$ 12 $r_{\perp} \text{NH}_3$, 28 $r \text{C}_6\text{H}_2$, 13 $\nu \text{C}_6\text{C}_6$, 10 $\nu \text{C}_6\text{S}$	
$\nu \text{C}_6\text{S}$	846	846	837.5	36 $r \text{C}_6\text{H}_2$, 29 νNC_6 , 10 $\nu \text{C}_6\text{C}_6$	
	{ 740 735	736	756	14 $r \text{NH}_3$, 54 $\nu \text{C}_6\text{S}$, 12 $\delta \text{C}_6\text{C}_6\text{S}$	
$\delta_a \text{SO}_3$	{ 596 594	592	591 590	79 $\delta'_a \text{SO}_3$, 10 $\delta_a \text{SO}_3$ 82 $\delta_a \text{SO}_3$	
$\delta_s \text{SO}_3$	{ 528 522	528	531	11 $\nu \text{C}_6\text{S}$, 10 $\delta \text{NC}_6\text{C}_6$, 10 $\delta \text{C}_6\text{C}_6\text{S}$, 61 $\delta_s \text{SO}_3$	
	464	474 465	475	37 $\delta \text{NC}_6\text{C}_6$, 19 $\delta_s \text{SO}_3$	
	372	365	436.5	49 $r \text{NH}_3$, 12 $r \text{C}_6\text{H}_2$, 17 $\delta_s \text{SO}_3$	
	324	326	367.5	21 $r_{\parallel} \text{SO}_3$, 44 $r_{\perp} \text{SO}_3$	
	303	289	289.5	23 $\delta \text{NC}_6\text{C}_6$, 38 $r_{\parallel} \text{SO}_3$, 28 $r_{\perp} \text{SO}_3$	
	237	234	230.5	40 $\delta \text{C}_6\text{C}_6\text{S}$, 14 $\tau \text{C}_6\text{C}_6$, 19 $r_{\parallel} \text{SO}_3$	
			118	14 $r \text{C}_6\text{H}_2$, 10 $\delta \text{NC}_6\text{C}_6$, 13 $\delta \text{C}_6\text{C}_6\text{S}$, 26 $\tau \text{C}_6\text{C}_6$, 26 $r \text{SO}_3$	
			92	38 $\tau \text{C}_6\text{C}_6$, 51 $r \text{SO}_3$	
(b) $\text{D}_3\text{NC}_6\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3^-$					
δCH_2	{ 1458 1425	1456 1420	1468 1425.5	70 $\delta \text{C}_6\text{H}_2$, 22 $\nu \text{C}_6\text{H}_2$ 89 $\delta \text{C}_6\text{H}_2$	
νCH_2	{ 1395 1335 1277	1329 1281 1243	1377 1345 1280 1267	72 $\nu \text{C}_6\text{H}_2$, 15 $\nu \text{C}_6\text{H}_2$, 17 $\nu \text{C}_6\text{C}_6$ 24 $\delta \text{C}_6\text{H}_2$, 16 $\nu \text{C}_6\text{H}_2$, 43 $\nu \text{C}_6\text{H}_2$, 10 $r \text{C}_6\text{H}_2$ 15 $r \text{C}_6\text{H}_2$, 61 $r \text{C}_6\text{H}_2$ 64 $r \text{C}_6\text{H}_2$, 11 $r \text{C}_6\text{H}_2$	
$\nu_a \text{SO}_3$	{ 1227 1216 1185	1211	1215 1185	68 $\nu_a \text{SO}_3$ 75 $\nu_a \text{SO}_3$	
δND_3	{ 1151 1135	1162	1172.5 1156	62 $\delta_s \text{ND}_3$, 23 νNC_6 91 $\delta_a \text{ND}_3$	
\dagger	1068	1069	1137	92 $\delta'_a \text{ND}_3$	
$\nu_s \text{SO}_3$	1045	1045.5	1045.5	35 $\nu \text{C}_6\text{C}_6$, 14 $\nu_s \text{SO}_3$	
	{ 1039 1022 1006	1031	1029	14 $r \text{C}_6\text{H}_2$, 60 $\nu_s \text{SO}_3$	
$r \text{CH}_2 + \text{Sq}$	838	842	845	10 $\delta_s \text{ND}_3$, 14 $r \text{C}_6\text{H}_2$, 17 $r \text{C}_6\text{H}_2$, 14 νNC_6 , 10 $\nu \text{C}_6\text{C}_6$ 19 $r_{\perp} \text{ND}_3$, 20 $r \text{C}_6\text{H}_2$, 10 νNC_6 , 10 $\delta \text{NC}_6\text{C}_6$ 17 $r_{\parallel} \text{ND}_3$, 40 $r \text{C}_6\text{H}_2$, 21 νNC_6	
$r \text{ND}_3$	{ 829 773	775	792 762	54 $r_{\perp} \text{ND}_3$, 27 $\nu \text{C}_6\text{S}$ 59 $r_{\parallel} \text{ND}_3$, 11 νNC_6	
$\nu \text{C}_6\text{S}$	{ 733 724	727 720	740	13 $r \text{ND}_3$, 12 $r \text{C}_6\text{H}_2$, 38 $\nu \text{C}_6\text{S}$, 10 $\delta \text{C}_6\text{C}_6\text{S}$	
$\delta_a \text{SO}_3$	592	590	591 590	78 $\delta'_a \text{SO}_3$, 11 $\delta_a \text{SO}_3$ 11 $\delta'_a \text{SO}_3$, 80 $\delta_a \text{SO}_3$	
$\delta_s \text{SO}_3$	{ 530 522	528	520	76 $\delta_s \text{SO}_3$	
	444	445	457.5	35 $\delta \text{NC}_6\text{C}_6$, 15 $\delta_s \text{SO}_3$, 12 $r_{\perp} \text{SO}_3$	
	369	365	386	13 $r \text{ND}_3$, 10 $\delta \text{C}_6\text{C}_6\text{S}$, 28 $r_{\perp} \text{SO}_3$	
	315		327	47 $r \text{ND}_3$, 22 $r_{\parallel} \text{SO}_3$, 17 $r_{\perp} \text{SO}_3$	
			281	25 $\delta \text{NC}_6\text{C}_6$, 35 $r_{\parallel} \text{SO}_3$, 28 $r_{\perp} \text{SO}_3$	
			210.5	16 $r \text{ND}_3$, 38 $\delta \text{C}_6\text{C}_6\text{S}$, 12 $\tau \text{C}_6\text{C}_6$, 13 $r_{\parallel} \text{SO}_3$	
			111	14 $r \text{C}_6\text{H}_2$, 12 $\delta \text{NC}_6\text{C}_6$, 12 $\delta \text{C}_6\text{C}_6\text{S}$, 21 $\tau \text{C}_6\text{C}_6$, 32 $r \text{SO}_3$	
			86	44 $\tau \text{C}_6\text{C}_6$, 45 $r \text{SO}_3$	

IDENTIFICAÇÃO DOS MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DA TAURINA

IV.1. - Introdução

Neste Capítulo fazemos uma discussão dos resultados de absorção infra-vermelho e espalhamento Raman à temperatura ambiente.

Anteriormente ao nosso trabalho havia apenas sido feito um estudo de espalhamento Raman no pó da taurina. Fizemos então um estudo de espalhamento Raman no cristal de taurina em todas as possíveis polarizações do grupo fator C_{2h} da estrutura monoclínica e um estudo de absorção infra-vermelho no pó de taurina obtido a partir de monocristais crescidos por nós.

IV.2. - Absorção infra-vermelho

As medidas de absorção infra-vermelho no pó de taurina foram feitas misturando o pó com KBr, nujol e fluorolube, sendo que a primeira foi realizada no departamento de Química da UFC e as duas últimas no departamento de Química da UNICAMP.

A FIGURA 8 mostra o espectro de absorção infra-vermelho da taurina misturada com KBr. Este espectro foi obtido na região de frequência de 400 a 4000 cm^{-1} com precisão nas frequências dos modos em torno de 16 cm^{-1} . A FIGURA 9 mostra o espectro infra-vermelho da taurina com nujol. Neste espectro, que cobriu

a região de frequência de 400 a 1400cm^{-1} , as frequências possuíam uma incerteza de 3cm^{-1} . Comparando as duas figuras observamos que elas são qualitativamente idênticas na região de frequência comum aos dois espectros. A FIGURA 9, em virtude do espectro ter sido tirado com maior resolução, apresenta mais detalhes do que a FIGURA 8. Por exemplo, os modos com frequências de 524 e 533cm^{-1} que apresentam-se praticamente como se fossem apenas um no espectro da FIGURA 8, aparecem perfeitamente distintos no espectro da FIGURA 9. Da mesma maneira os modos em 1037 e 1045cm^{-1} e 1103 e 1112cm^{-1} aparecem bem definidos no espectro da FIGURA 9, enquanto que, no espectro da FIGURA 8 quase não conseguimos perceber a sua existência.

A FIGURA 10 mostra o espectro de absorção infra-vermelho da taurina em fluorolube na região de frequência entre 1300 e 4000cm^{-1} . Comparando esta figura com a FIGURA 8 vemos novamente que elas são qualitativamente iguais. Os picos encontrados na região entre 1650 e 2760cm^{-1} são devidos, possivelmente, a impurezas presentes nas substâncias (em particular no espectro da FIGURA 8 entre 1700 e 1900cm^{-1}) e a níveis de combinação da própria taurina. Esta região não será discutida no nosso trabalho.

Encontramos no intervalo de 400 a 3600cm^{-1} , 39 modos normais de vibração. A teoria de grupo, como vista no Capítulo III, previa a existência de $42(\text{Au} + \text{Bu})$; uma vez que todos os átomos estão em sítios de simetria C_1 era para termos observado 42 modos normais de vibração. Lembremos, entretanto, que o intervalo de 0 a 400cm^{-1} não foi abrangido pelas nossas medidas.

GARRIGOU-LAGRANGE (14) conseguiu observar 30 modos no intervalo de frequência estudado de 200 a 1620cm^{-1} .

Na TABELA 9 apresentamos as frequências de vibração observadas no infra-vermelho e no Raman tanto por nós quanto por GARRIGOU-LAGRANGE, além das respectivas atribuições e da distribuição da energia potencial feita por GARRIGOU-LAGRANGE (14). As frequências dos modos normais observadas no infra-vermelho que constam na coluna referente às nossas observações, referem-se às frequências dos espectros em nujol e em fluorolube. Preferiu-se as frequências destes espectros às frequências do espectro com KBr porque, embora estejam qualitativamente de acordo, a resolução dos espectros em nujol e fluorolube, como já foi falado, possui uma resolução bem melhor.

Vamos fazer agora uma comparação dos nossos resultados com os resultados de GARRIGOU-LAGRANGE. Na nossa classificação usamos os dados das TABELAS 1, 2 e 3 e mais as frequências de vibração de alguns grupos moleculares das referências 13, 14 e 15.

Os modos de menor frequência são característicos dos modos externos. Assim os modos com frequência de até 500cm^{-1} podem ser vistos como correspondentes aos modos externos, embora, de uma maneira geral, estes modos possam ser caracterizados por frequências de até 800cm^{-1} (12).

GARRIGOU-LAGRANGE observou modos com frequências de 237, 303, 324 e 372cm^{-1} . No nosso trabalho foram observados modos em 467 e 472cm^{-1} enquanto GARRIGOU-LAGRANGE observou um modo com frequência de 464cm^{-1} , observamos ainda um modo em 486cm^{-1} .

Nós observamos um modo em 524cm^{-1} e um modo em 533cm^{-1} , classificando-os com $\nu_4(\text{SO}_3)$. GARRIGOU-LAGRANGE (GL) observou modos em 522 e 528cm^{-1} , classificando-os como $\delta_s(\text{SO}_3)$.

TABELA 9 - CONTINUAÇÃO

RAMAN		I.V.		Identificação		ENERGIA (CHANTAL)	
Nosso Trabalho		Nosso Trabalho		Nosso Trabalho			
Ag	Bg	Chantal	Chantal	Chantal	Chantal		
			740	740			
849	847	846	848	846	$\nu_7(\text{CH}_2)$	$r\text{CH}_2 + S_q$	$36r\text{C}_\beta\text{H}_2, 29\nu\text{NC}_\alpha, 10\nu\text{C}_\alpha\text{C}_\beta$
895	895	895	893	892	$\nu_8(\text{CH}_2)$		$12r_\perp\text{NH}_3, 28r\text{C}_\alpha\text{H}_2, 13\nu\text{C}_\alpha\text{C}_\beta, 10\nu\text{C}_\alpha\text{C}_\beta$
964	964	963	962	959	$\nu_{10}(\text{CH}_2)$		$24r_{//}\text{NH}_3, 14r\text{C}_\alpha\text{H}_2, 30r\text{C}_\beta\text{H}_2, 10\nu\text{C}_\alpha\text{C}_\beta$
971	970						
1033	1033	1031	1037	1038	$\nu_1(\text{SO}_3)$	$\nu_s(\text{SO}_3)$	$10\nu\text{NC}_\alpha, 73\nu_s\text{SO}_3$
1050	1050	1048	1045	1046	$\nu_6(\text{CH}_2)$		$40\nu\text{NC}_\alpha, 17\nu\text{C}_\alpha\text{C}_\beta, 13\nu_s\text{SO}_3$
		1096	1103	1102	$r\text{NH}_3$	$r(\text{NH}_3)$	$12r_{//}\text{NH}_3, 57r_\perp\text{NH}_3$
1109	1110	1107	1112	1111			
1179	1179	1173	1181	1182	$\nu_d\text{SO}_3$	$\nu_d\text{SO}_3$	$44r_{//}\text{NH}_3, 10r_\perp\text{NH}_3, 10\nu\text{C}_\alpha\text{C}_\beta$
1220	1221	1218	1214	1215			
		1246					$80\nu'_s\text{SO}_3$
1250	1250	1256	1249	1249	$\delta(\text{CCH})$		$12t\text{C}_\beta\text{H}_2, 69\nu_a\text{SO}_3$
1257	1257				$\nu_3(\text{SO}_3)$		$59t\text{C}_\alpha\text{H}_2, 16t\text{C}_\beta\text{H}_2$
1304	1303	1303	1304	1304	$\nu_3(\text{SO}_3)$		$21t\text{C}_\alpha\text{H}_2, 57t\text{C}_\beta\text{H}_2$
1343	1342	1340	1343	1344	$\nu_3(\text{CH}_2)$	ωCH_2	$24\delta\text{C}_\beta\text{H}_2, 17\omega\text{C}_\alpha\text{H}_2, 44\omega\text{C}_\beta\text{H}_2$
		1385	1387	1387			

TABELA 9 - Continuação

RAMAN		I.V.		Identificação		ENERGIA (CHANTAL)		
Nosso Trabalho		Nosso Trabalho		Nosso Trabalho				
Ag	Bg	Chantal	Chantal	Chantal	Chantal			
1427	1426	1422	1427	1425	$\nu_{12}(\text{CH}_2)$	$90\delta_{\alpha} \text{C}_2\text{H}_2$		
1459	1458	1454	1458	1467			δCH_2	$70\delta_{\beta} \text{C}_2\text{H}_2, 21_{\omega} \text{C}_2\text{H}_2$
1518	1516	1508	1513	1511			$\delta_s \text{NH}_3$	
			1527	1524				
1597	1597		1585	1585	$\nu_4(\text{NH}_3)$	$91\delta_s \text{NH}_3$		
1615	1620		1616	1615			$\delta_d \text{NH}_3$	$91\delta_a \text{NH}_3$
			2760					
			2858					
2915	-		2917		$\nu_s(\text{CH}_3)$			
2952	2952		2948		$\nu_{11}(\text{CH}_2)$			
2987	2987		2968		$\nu_1(\text{CH}_2)$			
			2983					
3022	3023		3046		$\nu_9(\text{CH}_2)$			
			3085		$\nu_5(\text{CH}_2)$			
			3148					
			3202		$\nu_1(\text{NH}_3)$			
			3523		Ponte de Hidrogênio			

Enquanto observamos um modo de 598cm^{-1} que foi classificado como um $\nu_2(\text{SO}_3)$, GL observou modos em 594 e 596cm^{-1} , modos estes que foram classificados como $\delta_d(\text{SO}_3)$.

No nosso trabalho foi encontrado um modo em 667cm^{-1} mas que não foi classificado. GL observou um modo com frequência de 735cm^{-1} que foi classificado como $\nu(\text{C}_\beta\text{S})$ enquanto nós observamos em 737cm^{-1} e o classificamos como $\nu_4(\text{CH})$. Um modo com 740cm^{-1} foi observado tanto por nós como por GL; este último classificou-o como $\nu(\text{C}_\beta\text{S})$.

Um modo em 848cm^{-1} foi observado no nosso trabalho e classificado como $\nu_7(\text{CH})$, enquanto que GL observou um modo em 846cm^{-1} e o classificou como $r(\text{CH}_2+\text{S}_q)$. Observamos um modo em 893cm^{-1} e GL em 892cm^{-1} ; este modo foi classificado por nós como $\nu_8(\text{CH}_2)$. O $\nu_{10}(\text{CH}_2)$ foi encontrado por nós em 962cm^{-1} , enquanto que GL encontrou um modo em 959cm^{-1} mas não forneceu a sua atribuição.

Em 1037cm^{-1} encontramos o $\nu_1(\text{SO}_3)$. GL encontrou o $\nu_5(\text{SO}_3)$ em 1038cm^{-1} . Encontramos um modo com frequência de 1045cm^{-1} e GL um modo com frequência de 1046cm^{-1} ; este modo nós o classificamos como $\nu_6(\text{CH}_2)$. Nas frequências de 1103 e 1112cm^{-1} observadas por nós e 1102 e 1111cm^{-1} observadas por GL encontramos o $r(\text{NH}_3)$.

Observamos um modo em 1181cm^{-1} , e um modo em 1214cm^{-1} que não foram classificados. GL observou modos em 1182 e 1215cm^{-1} , classificando-os como $\nu_d(\text{SO}_3)$. Tanto nós quanto GL observamos um modo em 1249cm^{-1} , que foi classificado por nós como $\delta(\text{CCH})$.

Um modo com frequência de 1304cm^{-1} foi observado por nós e por GL; nós classificamos este modo como $\nu_3(\text{SO}_3)$. Em 1343cm^{-1} encontramos o $\nu_3(\text{CH}_2)$ e GL encontrou um $\omega(\text{CH}_2)$ em 1344cm^{-1} . O outro $\omega(\text{CH}_2)$ foi encontrado em 1387cm^{-1} . Nós tam -

bem encontramos um modo em 1387cm^{-1} .

No nosso trabalho foi observado um modo em 1427cm^{-1} enquanto GL observou um modo em 1425cm^{-1} . Nós classificamos este modo como $\nu_{12}(\text{CH}_2)$ e GL chamou-o de δCH_2 . O outro $\delta(\text{CH}_2)$ GL encontrou com uma frequência de 1467cm^{-1} . Nós encontramos um modo com frequência de 1458cm^{-1} mas não conseguimos classificá-lo.

Em 1513cm^{-1} encontramos um modo e GL encontrou o $\delta_s(\text{NH}_3)$ em 1511cm^{-1} . Encontramos um modo em 1527cm^{-1} e GL um modo em 1524cm^{-1} , modo este que não foi classificado. Um $\nu_4(\text{NH}_3)$ foi encontrado por nós na frequência de 1585cm^{-1} . Encontramos um modo em 1616cm^{-1} e o classificamos como $\nu_2(\text{CH}_2)$ e GL encontrou $\delta_d(\text{NH}_3)$ nas frequências de 1585 e 1615cm^{-1} .

Como já falamos, GARRIGOU-LAGRANGE estudou os modos apenas até 1620cm^{-1} . Nós entretanto fomos adiante. Encontramos modos em 2760 e 2858cm^{-1} que não conseguimos identificar. Em 2917cm^{-1} identificamos o modo $\nu_5(\text{CH}_3)$. O modo $\nu_{11}(\text{CH})$ identificamos na frequência de 2948cm^{-1} . Na frequência de 2968cm^{-1} encontramos o $\nu_1(\text{CH}_2)$ e encontramos um modo com frequência de 2983cm^{-1} mas que não foi identificado. O modo 3046 foi identificado como o $\nu_9(\text{CH}_2)$, enquanto os modos 3085 e 3202 foram identificados, respectivamente, como $\nu_5(\text{CH}_2)$ e $\nu_1(\text{NH}_3)$. O modo 3148 não foi identificado por nós. Encontramos ainda um modo em 3523cm^{-1} que pode ser devido a ponte de hidrogênio que se liga entre um hidrogênio e um oxigênio na estrutura cristalina da taurina, conforme FIGURA 4 do Capítulo III.

IV.3. - Espalhamento Raman

Quanto as medidas de espalhamento Raman a teoria vista no Capítulo III previa a existência de 42 modos na representação Ag e 42 modos na representação Bg. Encontramos no total 39 modos na representação Ag e 33 modos na representação Bg. Esta discrepância entre a teoria e os dados experimentais se deve principalmente a efeitos de temperatura. À temperatura ambiente os modos estão muito largos e fracos e eventualmente modos de grande largura de linha superpõem modos de pequena largura de linha que estejam muito próximos em frequência.

Vamos fazer agora uma descrição dos modos observados por nós, classificando-os e comparando-os com os dados obtidos por GARRIGOU-LAGRANGE (14) pela técnica de espalhamento Raman no pó de taurina. Para a classificação dos modos normais de vibração usamos novamente os dados das TABELAS 1, 2 e 3 e dados das referências 13, 14 e 15. O intervalo de frequência estudado no nosso trabalho foi de 0 a 1650 e 2860 a 3130cm⁻¹ nas duas representações. GARRIGOU-LAGRANGE (14) estudou o intervalo de frequência de 200 a 1620cm⁻¹ encontrando portanto apenas 25 modos normais. Nas nossas medidas usamos o laser na linha de 5145Å, com a potência variando entre 600 e 1400mW. A FIGURA 11 mostra os espectros da taurina nas quatro polarizações da representação Ag e nas duas polarizações da representação Bg para a temperatura ambiente no intervalo de frequência entre 0 e 1650cm⁻¹. A FIGURA 12 mostra os espectros da taurina nas seis polarizações nas representações Ag e Bg para a temperatura ambiente no intervalo de 2860 a 3130cm⁻¹.

Para simplificar-se a discussão, daqui em diante, adota-se a seguinte convenção: quando falamos que um determi-

R - 619892

nado modo possui uma frequência X , quer-se dizer que sua frequência é $X\text{cm}^{-1}$, ou seja, a unidade ficará subentendida.

Foi encontrado um modo de frequência 45 na representação Ag e 46 na representação Bg. Encontramos modos com frequência 71 e 77 na representação Ag e não encontramos os equivalentes na representação Bg. Encontramos modos de frequência 98, 112 e 137 nas duas representações. Encontramos um modo 187 na representação Ag e 190 na representação Bg.

Na representação Ag encontramos um modo em 231 e 233 na representação Bg; GARRIGOU-LAGRANGE (GL) encontrou um modo em 234. Na representação Ag encontramos um modo em 326, assim como GL, e um modo 329 na representação Bg. Em 367 encontramos um modo nas representações Ag e Bg e em 365 foi encontrado por GL. Todos estes modos podem ser considerados modos externos.

Na frequência de 472 na representação Ag e 470 na representação Bg encontramos um modo que GL encontrou em 465. Encontramos um modo de 477 e 480 respectivamente nas representações Ag e Bg enquanto GL encontrou um modo em 474. Na frequência de 532 nas duas representações (Ag e Bg) foi encontrado um modo; este modo é bastante intenso como podemos ver na FIGURA 12. GL encontrou um modo em 528. Nós classificamos este modo como $\nu_4(\text{SO}_3)$ enquanto GL classificou-o como $\delta_s(\text{SO}_3)$.

O modo $\nu_2(\text{SO}_3)$ foi encontrado por nós em 592 na representação Ag e 593 na representação Bg; em 592 GL encontrou um modo que ele chamou $\delta_d(\text{SO}_3)$. Nas duas representações encontramos um modo com frequência 737 e GL encontrou um modo em 736; nós identificamos este modo como $\nu_4(\text{CH})$, enquanto que GL o identificou como $\nu(\text{C}_\beta\text{S})$. O modo $\nu_7(\text{CH})$ foi encontrado em 849 e 847 respectivamente nas representações Ag e Bg, enquanto que GL o encontrou em 846 classificando-o como $r(\text{CH}_2) + \text{Sq}$. Encontramos um modo em 895 nas representações Ag e Bg e GL encon

trou um modo em 895; nós o classificamos como $\nu_8(\text{CH}_2)$. Em 964 na representação Ag e 963 no trabalho de GL encontramos o modo $\nu_{10}(\text{CH}_2)$.

Encontramos dois modos que não foram encontrados por GL: 971 na representação Ag e 970 na representação Bg e 1009. Nós não conseguimos classificar estes modos.

Na frequência de 1033 nas duas representações e 1031 segundo GL encontramos o $\nu_1(\text{SO}_3)$ e GL o $\nu_s(\text{SO}_3)$. Observando-se este modo na FIGURA 12, nota-se que ele é bastante intenso; na polarização XX ele está inclusive em uma outra escala. O modo 1050 também nas duas representações foi classificado por nós como $\nu_6(\text{CH}_2)$. GL encontrou um modo em 1048 mas não o classificou. O modo $r(\text{NH}_3)$ foi encontrado por nós na frequência 1109 na representação Ag e 1110 na representação Bg; GL encontrou o $r(\text{NH}_3)$ em 1096 e 1107. Em 1173 GL encontrou o modo $\nu_d(\text{SO}_3)$. Encontramos um modo de frequência 1179 nas duas representações que não foi identificado. Encontramos um modo em 1220 na representação Ag e 1221 na representação Bg enquanto que GL encontrou modos em 1218 e 1246; destes, apenas o modo 1218 foi identificado por GL: é um $\nu_d(\text{SO}_3)$.

Encontramos um modo na frequência de 1250 na representação Ag e 1250 na representação Bg que classificamos como $\delta(\text{CHH})$; GL encontrou um modo em 1256 mas não o classificou. Em 1257 nas duas representações encontramos o $\nu_3(\text{SO}_3)$, o outro $\nu_3(\text{SO}_3)$ foi encontrado em 1304 na representação Ag e 1303 na representação Bg. GL encontrou modos em 1303, 1340 e 1385, classificando estes dois últimos como $\omega(\text{CH}_2)$. Encontramos um modo em 1343 e em 1342 respectivamente nas representações Ag e Bg, classificando-o como $\nu_3(\text{CH}_2)$.

Em 1427 e 1426 nas representações Ag e Bg identifi-

camos o modo $\nu_{12}(\text{CH}_2)$. GL identificou os modos 1422 e 1454 como $\delta(\text{CH}_2)$. Encontramos um modo Ag em 1459 e um modo Bg em 1458 que não conseguimos identificar. Outro modo não classificado foi encontrado em 1518 na representação Ag e 1516 na representação Bg; GL encontrou um modo em 1508 e classificou-o $\delta_s(\text{NH}_3)$. Encontramos um modo $\nu_4(\text{NH}_3)$ na frequência de 1597 nas duas representações e em 1615 e 1620 nas representações Ag e Bg, respectivamente, encontramos um modo que classificamos como $\nu_2(\text{CH}_2)$.

Na região de alta frequência encontramos um modo em 2916 na representação Ag, modo este particularmente distinto na polarização ZZ, FIGURA 12. Este modo foi classificado como $\nu_5(\text{CH}_3)$. Encontrou-se um modo em 2952 nas duas representações e foi classificado como $\nu_{11}(\text{CH}_2)$. O $\nu_1(\text{CH}_2)$ foi encontrado em 2987 nas representações Ag e Bg. Em 2999 na representação Ag foi encontrado um modo não classificado e em 3022 na representação Ag e 3023 na representação Bg foi encontrado o modo $\nu_9(\text{CH}_2)$. Os modos $\nu_5(\text{CH}_2)$ e $\nu_1(\text{NH}_3)$ foram observados somente para temperaturas abaixo de 200K. Os dois modos $\nu_3(\text{NH}_3)$, de alta frequência, não foram observados mesmo na temperatura de 15K. Na próxima seção voltaremos a discuti-los no espectro Raman obtido em 15K.

Nossos resultados experimentais de absorção infravermelho foram obtidos numa região de maior frequência do que GARRIGOU-LAGRANGE (14). Os espectros Raman polarizados em monocristais de taurina, observados pela primeira vez neste trabalho, fornecem as frequências dos modos normais e suas classificações segundo dados comparativos de trabalhos anteriores feitos nas moléculas de SO_3 , NH_3 , C_2H_4 e referências 13, 14 e 15. Como discutido nesta seção, de uma maneira geral nossos re

sultados estão em bom acordo com a classificação dos modos normais de vibração feita por GARRIGOU-LAGRANGE (14).

C A P Í T U L O V

TRANSIÇÃO DE FASE NA TAURINA

V.1. - Introdução

Neste Capítulo fazemos uma análise detalhada dos espectros Raman da taurina com a temperatura no intervalo de temperatura de 15K a 438K. O número de modos internos devido aos íons NH_3 , SO_3 e C_2H_4 na temperatura de 300K, é consistente com estes íons ocupando sítios locais de simetria C_1 no grupo fator C_{2h} , como discutido nos capítulos III e IV. Porém, o número de modos internos destes íons na temperatura de 15K, não é consistente com a distribuição destes modos na temperatura de 300K. A análise de teoria de grupos para a distribuição dos modos internos dos íons NH_3 , SO_3 e C_2H_4 , mostra que estes íons ocupam sítios locais de simetria C_1 , C_1 e C_i , respectivamente, para temperaturas abaixo de 150K (será discutido na próxima seção). Apresentamos também um estudo detalhado das frequências e larguras de linha dos fônons óticos mais proeminentes do espectro Raman da taurina em função da temperatura. Medidas de constante dielétrica em função da temperatura vieram a confirmar que o monocristal de taurina sofre uma transição de fase de segunda ordem que é governada pela mudança de sítios locais de simetria dos íons C_2H_4 que compõem a molécula de taurina.

No restante deste Capítulo, apresentamos os resultados e discussão da dependência dos espectros Raman com a tempe

ratura no ítem 2. O ítem 3 apresenta o estudo das frequências e larguras de linha dos modos óticos no Raman com a temperatura; no ítem 4 apresentamos as medidas de constante dielétrica

V.2. - Espectros Raman da taurina em T = 15K.

Nesta seção discutimos os modos normais de vibração observados no espectro Raman da taurina em T = 15K.

As FIGURAS 13 e 14 apresentam os espectros Raman da taurina na temperatura de 15K. Usamos as geometrias de espalhamento Y(XX)Z, Y(XY)Z, X(YY)Z, X(ZZ)Y, Y(ZX)Z e Y(ZY)Z a fim de obtermos os espectros Raman das representações irreduzíveis Ag e Bg do grupo fator C_{2h}. Não foi observado modos polares na temperatura de 15K. Na região de alta frequência (FIGURA 14), os modos normais de simetria Ag são identificados como: uma vibração do tipo "stretching" $\nu_1(\text{NH}_3)$ em 3244cm^{-1} , uma vibração $\nu_5(\text{CH}_2)$ em 3098cm^{-1} , duas vibrações $\nu_9(\text{CH}_2)$ em 3020cm^{-1} e 3000cm^{-1} , duas vibrações $\nu_1(\text{CH}_2)$ em 2987cm^{-1} e 2963cm^{-1} , duas vibrações $\nu_{11}(\text{CH}_2)$ em 2953cm^{-1} e 2939cm^{-1} , uma vibração $\nu_2(\text{CH}_3)$ em 2920cm^{-1} , três modos com frequências em 2857cm^{-1} , 2839cm^{-1} e 2779cm^{-1} . Já os modos normais de simetria Bg foram observados somente em 3244cm^{-1} , 3098cm^{-1} , 3022cm^{-1} , 3000cm^{-1} , 2987cm^{-1} e 2953cm^{-1} que são devidos às vibrações $\nu_1(\text{NH}_3)$, $\nu_5(\text{CH}_2)$, $\nu_9(\text{CH}_2)$, $\nu_1(\text{CH}_2)$, $\nu_1(\text{CH}_2)$ e $\nu_{11}(\text{CH}_2)$, respectivamente. Os outros modos não foram observados nesta representação o que leva-nos a supor que são muito fracos e largos, dificultando assim suas observações. Os dois modos $\nu_3(\text{NH}_3)$ não foram observados mesma na temperatura de 15K por serem muito largos e fracos. A FIGURA 13 apresenta os espectros Raman para as repre -

representações Ag e Bg em 15K para a região de frequência de zero a 1650cm^{-1} . Nesta região, encontramos os modos da rede (translações e librações) com $\omega < 500\text{cm}^{-1}$ e as vibrações internas do tipo "bending" e librações dos íons NH_3 e as vibrações internas do tipo "bending", "stretching" e librações dos íons SO_3 e C_2H_4 . A TABELA 10 apresenta as frequências dos modos normais de vibração da taurina nas temperaturas 15K e 300K, juntamente com suas possíveis identificações. Nesta Tabela, para a temperatura de 15K, observamos 49 vibrações na representação Ag e 42 vibrações na representação Bg (este fato sempre acontece porque a simetria Bg é geralmente mais fraca do que a totalmente simétrica Ag). Como todos os íons estão em sítios locais de simetria C_1 , todas as vibrações que aparecem na representação Ag deveriam aparecer também na representação Bg. Então, os modos normais de vibração do cristal de taurina são distribuídos como:

$$\Gamma_{\text{taur}} = 49\text{Ag} + 42\text{Bg}$$

onde os 49 Ag são distribuídos como (TABELA 10): 12 vibrações de alta frequência ($\omega > 2700\text{cm}^{-1}$), 23 vibrações de frequência intermediária ($500\text{cm}^{-1} < \omega < 1650\text{cm}^{-1}$) e 14 vibrações de baixa frequência ($\omega < 500\text{cm}^{-1}$). Os 42 Bg são identificados, conforme TABELA 10, como 6 modos de alta frequência ($\omega > 2700\text{cm}^{-1}$), 23 modos de frequência intermediária ($500\text{cm}^{-1} < \omega < 1650\text{cm}^{-1}$) e 13 modos de baixa frequência ($\omega < 500\text{cm}^{-1}$). De acordo com a teoria de grupo, deveríamos obter 18 modos externos ou da rede e 24 modos internos devido às 6 vibrações internas do íon NH_3 , 6 vibrações internas do SO_3 e 12 vibrações internas do íon C_2H_4 . Observamos na temperatura de 15K, 6 vibrações do íon

TABELA 10 - Modos Normais de vibração da taurina nas temperaturas de 15K e 300K.

T = 15K		T = 300K		IDENT.	T = 15K		T = 300K		IDENT.
Modo Ag (cm ⁻¹)	Modo Bg (cm ⁻¹)	Modo Ag (cm ⁻¹)	Modo Bg (cm ⁻¹)		Modo Ag (cm ⁻¹)	Modo Bg (cm ⁻¹)	Modo Ag (cm ⁻¹)	Modo Bg (cm ⁻¹)	
48	50	45	49		1187	1187	1179	1179	
76	74	71	71		1230	1232	1220	1221	
80	79	77	75		1258	1258	1250	1250	δ(CCH)
104	106	98	98		1267	1267	1257	1257	ν ₃ (SO ₃)
116	117	112	112		1312	1313	1304	1303	ν ₃ (SO ₃)
120	-	-	-		1352	1351	1343	1342	ν ₃ (CH ₂)
147	148	137	137		1397	1397	-	-	
195	196	187	190		1437	1437	1427	1426	ν ₁₂ (CH ₂)
239	240	233	231		1465	1466	1459	1458	
305	306	-	304		1516	1515	1518	1516	
327	328	326	329		1584	1584	-	-	ν ₄ (NH ₃)
372	375	367	367		1598	1598	1597	1597	ν ₄ (NH ₃)
472	472	472	470		1621	1622	1615	1620	ν ₂ (CH ₂)
480	480	477	480		2780	-	-	-	
525	525	-	-	ν ₄ (SO ₃)	2839	-	-	-	
534	535	532	532	ν ₄ (SO ₃)	2858	-	-	-	
595	596	592	593	ν ₂ (SO ₃)	2920	-	-	-	ν ₂ (CH ₃)
741	741	737	737	ν ₄ (CH ₂)	2939	-	-	-	
854	855	849	847	ν ₇ (CH ₂)	2953	2952	2952	2952	ν ₁₁ (CH ₂)
899	900	895	895	ν ₈ (CH ₂)	2963	-	-	-	
971	972	964	964	ν ₁₀ (CH ₂)	2986	2986	2987	2987	ν ₁ (CH ₂)
1037	1037	1033	1033	ν ₁ (SO ₃)	2999	2999	-	-	
1057	1057	1050	1050	ν ₆ (CH ₂)	3020	3020	3022	3023	ν ₉ (CH ₂)
-	1103	-	-		3098	3098	-	-	ν ₅ (CH ₂)
1118	1117	1109	1110	r(NH ₃)	3244	3244	-	-	ν ₁ (NH ₃)

SO_3 e 4 vibrações do íon NH_3 (as 2 vibrações $\nu_3(\text{NH}_3)$ com frequência acima de 3300cm^{-1} , não foram observadas), 12 vibrações do íon C_2H_4 e mais 11 vibrações extras que estão, geralmente, com frequências em torno das frequências de vibração do íon C_2H_4 . Esta distribuição dos modos normais de vibração está claramente em desacordo com a teoria de grupos e com o resultado obtido na temperatura de 300K (Veja Capítulo IV). Esta discrepância só pode ser entendida se o cristal de taurina sofre uma transição de fase onde os íons C_2H_4 passam do sítio local de simetria C_1 para 2 sítios locais de simetria C_i não equivalentes, fazendo com que suas 12 vibrações se desdobrem em 24 vibrações e os íons NH_3 e SO_3 permanecem nos sítios locais de simetria C_1 na estrutura monoclínica com o mesmo grupo fator C_{2h} . O mecanismo desta transição pode ser explicado como se segue: o íon SO_3 é muito mais pesado do que os íons NH_3 e C_2H_4 . Conforme a FIGURA 4, um íon C_2H_4 está ligado entre um íon SO_3 e um íon NH_3 e um íon H^+ do NH_3 , está fortemente ligado a um oxigênio do íon SO_3 de uma outra molécula de taurina, formando uma ponte altamente energética com frequência de 3523cm^{-1} de acordo com os resultados de infra-vermelho em 300K. Estas pontes formam o mecanismo que mantêm as moléculas da taurina na estrutura cristalina (10). De acordo com este fato, os íons SO_3 e NH_3 (por estar fortemente ligado a outro SO_3) funcionam como paredes para o C_2H_4 . Na temperatura de 300K, todos estes íons estão em sítios de simetria C_1 . Quando baixamos a temperatura, a rede se contrai e aumenta a interação entre estes íons, fazendo com que o íon C_2H_4 , sofra um aumento da força de atração nas suas extremidades, devido aos íons SO_3 e NH_3 , fazendo com que os íons C_2H_4 girem, passando dos sítios de simetria C_1 para 2 sítios de simetria C_i não equivalentes energeticamente. Es

ta transição de fase é do tipo conformacional onde é mudada a configuração dos íons que compõem a molécula, permanecendo a mesma estrutura cristalina e o mesmo grupo fator (C_{2h}) do cristal. Estas transições, em geral, não são acompanhadas de grandes efeitos anarmônicos, como acontece em materiais ferroelétricos ou aqueles que mudam subitamente sua estrutura cristalina.

V.3. - Dependência dos fônons óticos da taurina com a temperatura

Estudamos os espectros Raman da taurina no intervalo de 15K a 438K. As FIGURAS 15 a 20 mostram os espectros para as representações Ag e Bg na região de baixa frequência e as FIGURAS 21 a 26 mostram os espectros para as representações Ag e Bg na região de alta frequência. As características comuns aos espectros destas representações são:

- i) - Todas as linhas estreitam-se quando baixa-se a temperatura e quanto maior a temperatura, maior a largura de linha. Este fato é mostrado no gráfico da largura de linha em função da temperatura para os modos mais proeminentes das representações Ag e Bg na FIGURA 27.
- ii) - Todas as frequências dos modos normais com $\omega < 1600\text{cm}^{-1}$, aumentam quando diminuimos a temperatura. Este resultado é mostrado no gráfico da frequência em função da temperatura para os modos mais proeminentes das representações Ag e Bg na FIGURA 28.
- iii) - As frequências e as larguras de linha de todos os modos de alta frequência são as menos afetadas pela tempera-

tura, possuindo um $d\omega/dT$ próximo de zero.

Vamos discutir a seguir algumas características interessantes dos espectros Raman da taurina nas representações Ag e Bg observadas em nossas experiências. Na geometria Y(XX)Z observamos que a partir do espectro da temperatura de 200K, baixando-se a temperatura, começamos a observar o aparecimento de um modo perto do modo de 532cm^{-1} . Em 15K finalmente encontramos um modo em 534cm^{-1} e um modo em 525cm^{-1} , que identificados como as 2 vibrações $\nu_4(\text{SO}_3)$, veja TABELA 10. O modo de frequência 1427cm^{-1} , o $\nu_{12}(\text{CH}_3)$ e o modo 1459cm^{-1} possuem um comportamento interessante, quando variamos a temperatura. Em 250K a intensidade do modo 1430cm^{-1} é maior do que a intensidade do modo 1465cm^{-1} . Em 200K há uma inversão de intensidade e a diferença de intensidade relativa vai aumentando até que no espectro de 15K a intensidade do modo 1465cm^{-1} é praticamente o dobro da intensidade do modo 1430cm^{-1} . No espectro Raman da temperatura ambiente para a geometria Y(XX)Z conseguimos observar dois modos com frequências 2952cm^{-1} e 2987cm^{-1} , classificados como $\nu_{11}(\text{CH}_2)$ e $\nu_1(\text{CH}_2)$. Quando vamos baixando a temperatura, em 200K e 150K aparecem novos modos, de tal maneira que em 15K observamos modos com frequências 2780; 2839; 2858; 2920, $\nu_s(\text{CH}_3)$; 2939; 2953; $\nu_{11}(\text{CH}_2)$; 2963; 2987, $\nu_1(\text{CH}_2)$; 2999; 3020, $\nu_9(\text{CH}_2)$; 3098, $\nu_5(\text{CH}_2)$ e 3244, $\nu_1(\text{NH}_3)$, todas em unidades de cm^{-1} . Na geometria de espalhamento X(YY)Z os modos 1033cm^{-1} , $\nu_1(\text{SO}_3)$ e 737cm^{-1} , $\nu_4(\text{CH}_2)$ no espectro da temperatura ambiente são os modos mais intensos, possuindo intensidade relativa na razão de 2:3/2. Quando vamos diminuindo a temperatura a razão vai aumentando até que no espectro de 15K a razão é de 2:1. Na geometria de espalhamento Y(ZZ)X o modo 532cm^{-1} , o $\nu_4(\text{SO}_3)$, bastante intenso na

temperatura ambiente apresenta um comportamento interessante. No espectro de 200K começamos a observar o aparecimento de um novo modo. Em 15K finalmente encontramos um modo em 525cm^{-1} e um modo em 534cm^{-1} , ambos $\nu_4(\text{SO}_3)$. Uma outra observação (FIGURA 17) é que o modo 1427cm^{-1} na temperatura ambiente, o $\nu_{12}(\text{CH}_2)$ tem uma intensidade quase duas vezes maior que a intensidade do modo 1459cm^{-1} . Em 200K a intensidades destes dois modos é praticamente a mesma e na temperatura de 15K o modo 1427cm^{-1} possui uma intensidade quase que metade da intensidade do modo 1459cm^{-1} . Há uma inversão de intensidade nestes dois modos. A FIGURA 24 mostra para a geometria Y(XY)Z que os modos de frequências 2963cm^{-1} e 2986cm^{-1} , o $\nu_1(\text{CH}_2)$ que no espectro da temperatura ambiente são basicamente um modo, na temperatura de 15K são vistos claramente como sendo dois modos distintos. Nos espectros Raman da geometria de espalhamento Y(ZX)Z observamos um modo de 1110cm^{-1} , o $r(\text{NH}_3)$ no espectro da temperatura ambiente. A partir da temperatura de 200K observamos o aparecimento de um novo modo. No espectro da temperatura de 15K observamos um modo em 1103cm^{-1} e um modo em 1117cm^{-1} . A partir de 200K também começa a aparecer um modo perto do modo que possui uma frequência de 1597cm^{-1} na temperatura ambiente, o $\nu_4(\text{NH}_3)$; no espectro da temperatura de 15K observamos um modo em 1584cm^{-1} e um modo em 1598cm^{-1} , ambos $\nu_4(\text{NH}_3)$.

Na geometria Y(ZY)Z observamos um modo de frequência 532cm^{-1} no espectro da temperatura ambiente, o $\nu_4(\text{SO}_3)$; próximo a este modo começa a aparecer um novo modo a partir da temperatura de 200K. No espectro da temperatura de 15K observa-se um modo com frequência de 525cm^{-1} e um modo com frequência de 535cm^{-1} , ambos $\nu_4(\text{SO}_3)$. O modo de 1110cm^{-1} , $r(\text{NH}_3)$, a

TABELA 12 - Modos (cm^{-1} em $T = 300\text{K}$); ω_0 (cm^{-1} em $T = 15\text{K}$); $d\omega/dT$; Γ_0 (cm^{-1} em $T = 15\text{K}$); $d\Gamma/dT$ para alguns modos da representação Bg.

MODO	ω_0 (cm^{-1})	$10^{-2} \cdot d\omega/dT$ ($\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Γ_0 (cm^{-1})	$10^{-2} \cdot d\Gamma/dT$ ($\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
$\omega(46)$	50	-1,39	4	1,09
$\omega(112)$	117	-2,11	4	2,36
$\omega(231)$	240	-1,34	4,5	1,91
$\omega(367)$	375	-2,39	7	0,44
$\omega(470)$	472	-2,76	5	1,63
$\omega(532)$	535	-1,71	5	0,98
$\omega(593)$	596	-1,76	5	0,89
$\omega(737)$	741	-1,79	4,5	0,95
$\omega(847)$	855	-2,39	6,5	0,33
$\omega(895)$	900	-0,88	4	1,28
$\omega(1033)$	1037	-1,39	3	1,59
$\omega(1050)$	1057	-0,90	4	1,30
$\omega(1179)$	1187	-1,28	4,5	1,63
$\omega(1257)$	1267	-2,15	4	2,04
$\omega(1303)$	1313	-2,10	4,5	1,39
$\omega(1342)$	1351	-2,12	5	1,22
$\omega(1426)$	1437	-2,48	8	0,33
$\omega(1458)$	1466	-1,72	4,5	0,37

TABELA 11 - Modos (frequência em cm^{-1} na temperatura ambiente); ω_0 (frequência em cm^{-1} para a temperatura de 15K); $d\omega/dT$; Γ_0 (largura de linha em cm^{-1} para a temperatura de 15K); $d\Gamma/dT$ para alguns modos da representação Ag.

MODO	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$10^{-2} \cdot d\omega/dT (\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1})$	$\Gamma_0 (\text{cm}^{-1})$	$10^{-2} \cdot d\Gamma/dT (\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1})$
$\omega(45)$	48	-1,65	5	0,5
$\omega(77)$	80	-0,32	9	0,38
$\omega(98)$	104	-2,46	8	0,32
$\omega(112)$	120	-3,15	5	1,94
$\omega(187)$	195	-2,94	7	2,37
$\omega(233)$	239	-2,25	5	2,06
$\omega(326)$	327	-0,22	11	1,56
$\omega(367)$	372	-1,52	5,5	1,11
$\omega(532)$	534	-1,31	9	1,34
$\omega(592)$	595	-1,91	8	0,46
$\omega(737)$	741	-0,89	4,5	0,09
$\omega(849)$	854	-1,51	6	0,28
$\omega(895)$	899	-0,27	5	0,36
$\omega(964)$	971	-2,07	6	1,59
$\omega(1033)$	1037	-1,10	4	1,3
$\omega(1050)$	1057	-1,18	5	1,53
$\omega(1109)$	1118	-1,15	5	0,91
$\omega(1250)$	1258	-1,17	7	0,48
$\omega(1257)$	1267	-1,18	9	0,42
$\omega(1343)$	1352	-0,82	5	1,7
$\omega(1459)$	1465	-1,39	3,5	1,11

exemplo do que ocorre com o modo da geometria Y(ZX)Z, a partir de 200K começa a se abrir em dois modos. No espectro de 15K observamos um modo com frequência de 1103cm^{-1} e um modo com frequência de 1117cm^{-1} . As TABELAS 11 e 12 mostram, respectivamente, para as representações A_g e B_g , os $d\omega/dT$ e $d\Gamma/dT$, além do ω_0 e Γ_0 para os modos mais proeminentes da taurina nestas duas representações. Estas tabelas confirmam o comportamento geral dos modos normais de vibração ao variar-se a temperatura, como já discutido anteriormente.

Resumindo, vemos que aparecem modos com frequência de 525cm^{-1} , $\nu_4(\text{SO}_3)$; 1103cm^{-1} ; 1395cm^{-1} ; 1584cm^{-1} , $\nu_4(\text{NH}_3)$; 2780cm^{-1} ; 2839cm^{-1} ; 2858cm^{-1} ; 2920cm^{-1} , $\nu_s(\text{CH}_3)$; 2939cm^{-1} ; 2999cm^{-1} ; 3098cm^{-1} ; $\nu_5(\text{CH}_2)$ e 3244cm^{-1} , $\nu_1(\text{NH}_3)$, para temperaturas abaixo de 200K. A justificativa para o aparecimento destes modos é a transição de fase discutida na seção V.2, transição esta que é corroborada pelos resultados de constante dielétrica discutidos na próxima seção.

V.4. - Medidas de Constante dielétrica

Medidas de constante dielétrica em função da temperatura foram realizadas no intervalo de temperatura de 90K a 300K, nas direções paralelas e perpendiculares ao eixo z cristalográfico. Em nenhuma das medidas foi observado histerese térmica quanto à anomalia existente na constante dielétrica, tanto subindo quanto descendo a temperatura. A FIGURA 29 apresenta a constante dielétrica da taurina em função da temperatura. Como podemos observar nesta figura, a constante dielétrica paralela ao eixo-z cristalográfico, tem um comportamento linear e aumenta quando baixamos a temperatura. Para o ei-

xo-X, observamos que a constante dielétrica é uma função monotonicamente decrescente, desde o seu valor em 300K até 200K . Baixando ainda mais a temperatura, observamos que ϵ_{xx} agora é crescente, apresentando uma descontinuidade em sua derivada primeira entre 150 e 200K. Este fato caracteriza uma transição de fase de segunda ordem. Como a mudança na constante dielétrica ϵ_{xx} é muito suave, podemos afirmar que esta transição não muda a estrutura do cristal (como acontece em vários materiais (16), (17), (18), mudando somente os sítios locais de simetria dos íons moleculares que compõem a taurina (19), (20). A não existência de histerese vem confirmar que o cristal não sofre uma transição ferroelétrica, permanecendo assim com a mesma estrutura cristalina e com o mesmo grupo fator C_{2h} . Estes resultados vêm confirmar as conclusões obtidas das medidas de espalhamento Raman discutidas em seções anteriores deste Capítulo.

C Á P Í T U L O VI

C O N C L U S Ã O

Começamos este trabalho, no Capítulo I, apresentando uma discussão geral sobre trabalhos realizados na taurina, tanto do ponto de vista biológico quanto físico. Nos Capítulos II-V, fornecemos um tratamento detalhado de nossas experiências sobre o crescimento de monocristais de taurina, medidas de absorção infra-vermelho, espalhamento Raman e medidas de constante dielétrica. Faremos neste Capítulo um breve resumo dos resultados mais importantes descritos nos Capítulos anteriores.

Um estudo detalhado de medidas de infra-vermelho e espalhamento Raman polarizado em cristais de taurina na temperatura de 300K nos permitiu identificar muitas das vibrações internas dos íons NH_3 , SO_3 e C_2H_4 . Este é o primeiro estudo de Raman polarizado em cristais de taurina. Dos 42 ($\text{Ag}+\text{Bg}$) preditos pela teoria de grupos, apresentada no Capítulo III, obtivemos 39 modos normais na representação Ag e 33 modos normais na representação Bg. A identificação dos modos internos dos íons NH_3 , SO_3 e C_2H_4 está em bom acordo com a identificação feita por GARRIGOU-LAGRANGE (14), que fez medidas de infra-vermelho e Raman no pó da taurina e desenvolveu uma teoria de campo de força para encontrar as contribuições das vibrações dos íons NH_3 , SO_3 , C_2H_4 para as frequências dos modos normais de vibração da taurina em 300K.

Medidas de espalhamento Raman realizadas em 15K, mostraram que o número de vibrações internas dos íons

SO_3 , NH_3 e C_2H_4 , está claramente em desacordo com a teoria de grupos e os resultados Raman obtidos em 300K. Cerca de 10 vibrações internas excedem as 24 vibrações preditas pela teoria de grupos no grupo fator C_{2h} para o cristal de taurina em 15K. Porém, não foi observado número maior de modos externos daquele predito pela teoria de grupos. Concluimos que não existe desdobramento de célula quando baixamos a temperatura no cristal de taurina. Não foi observado nenhum modo mole ("soft mode") ou fônons polares no intervalo de temperatura estudado de 300 a 15K. Em vistas destas observações, podemos concluir que o cristal de taurina sofre uma transição de fase de segunda ordem do tipo conformacional, onde algum íon molecular deve mudar de sítio local de simetria na estrutura cristalina da taurina. Uma análise minuciosa das vibrações internas dos íons que compõem a molécula da taurina e a ajuda da teoria de grupos, mostram que os íons C_2H_4 devem mudar de sítios locais de simetria C_1 para dois sítios locais de simetria C_i não equivalentes, enquanto que os íons NH_3 e SO_3 permanecem em seus sítios de simetria originais C_1 , para temperaturas em torno de 15K. Transições deste tipo, geralmente, não são acompanhadas de grandes efeitos anarmônicos ou grandes mudanças no comportamento da constante dielétrica, que é devido a uma grande variação (ou anomalia) na polarizabilidade da rede cristalina para temperaturas próximas à temperatura de transição.

Um estudo detalhado das frequências e larguras de linha dos fônons óticos mais proeminentes do cristal de taurina, mostrou que todos os fônons óticos estudados têm um comportamento linear com a temperatura, confirmando assim que não existem grandes efeitos anarmônicos acompanhando estes fônons quando variamos a temperatura do cristal. Entretanto, quando

variamos a temperatura desde 15 a 300K, observamos o desaparecimento de alguns modos normais de vibração entre as temperaturas de 150 e 200K. Assim, podemos concluir que a transição exibida pelo cristal de taurina acontece neste intervalo de temperatura e foi confirmado pelas medidas de constante dielétrica.

As medidas de constante dielétrica foram realizadas no intervalo de temperatura de 90 a 300K para as direções paralelo e perpendicular ao eixo z cristalográfico. No intervalo de temperatura de 150 a 200K, observamos uma leve mudança na constante dielétrica, característica de movimentos de íons moleculares resultando em mudanças de sítios locais de simetria em uma estrutura cristalina. Estes movimentos não mudam drasticamente a polarizabilidade da rede e podem ser os responsáveis pela transição de fase que acontece no cristal de taurina no intervalo de temperatura de 150 a 200K.

Pelo grande interesse biológico que a taurina, aminoácidos e proteínas despertam em vários pesquisadores de diversas áreas do conhecimento, é de grande importância determinar o comportamento destas moléculas quando submetidos a altas pressões. O estudo de propriedades físicas destes materiais biológicos em função da temperatura e pressão nos permitirá determinar seus diagramas de fase que fornecem informações a respeito da estabilidade destas moléculas quando submetidos a variações de temperatura e pressão.

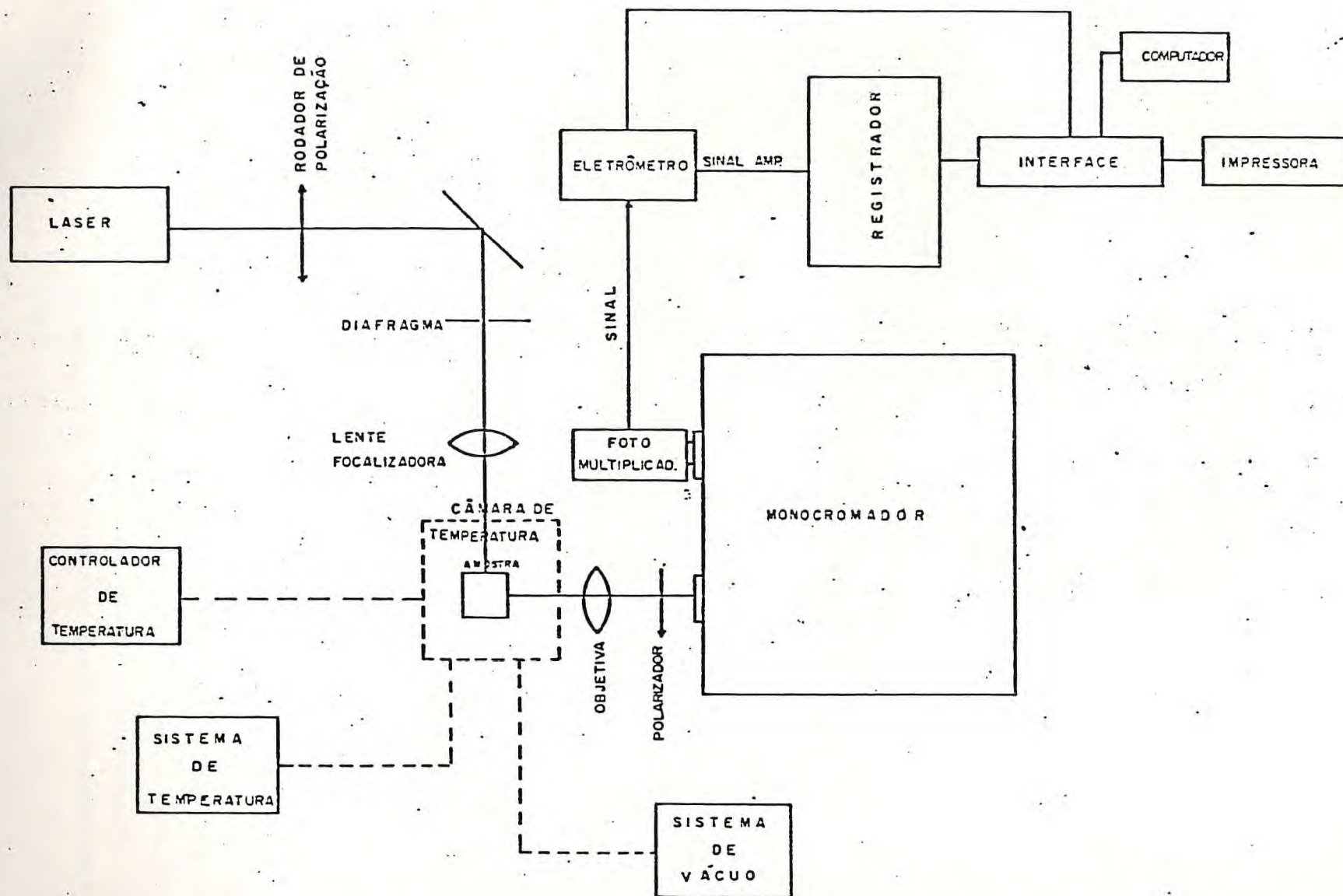


FIGURA 1 - Montagem experimental para observação dos espectros Raman na taurina

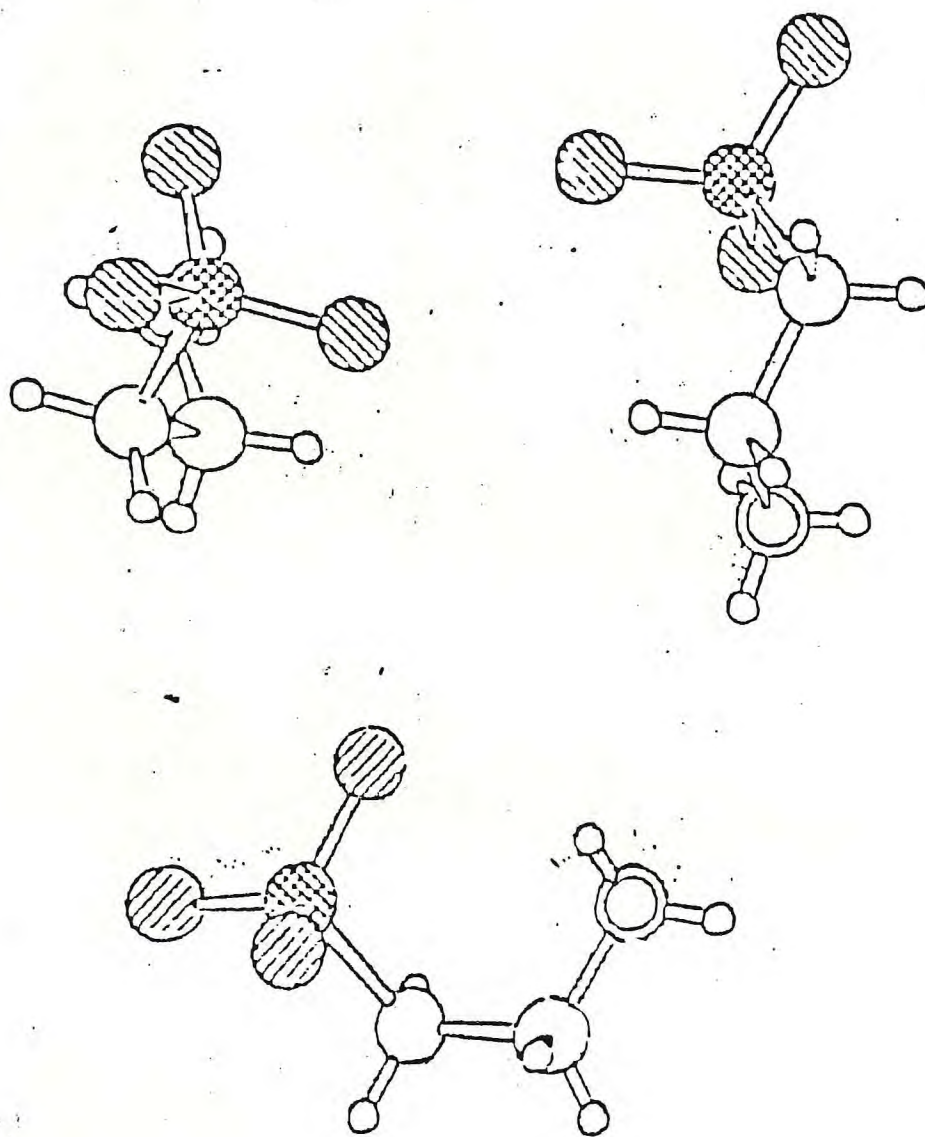


FIGURA 2 - Várias vistas da molécula da taurina. Os círculos abertos representam os átomos de carbono; os duplos círculos, os átomos de nitrogênio; os círculos hachurados, os átomos de oxigênio, e os círculos duplamente hachurados os átomos de enxofre.

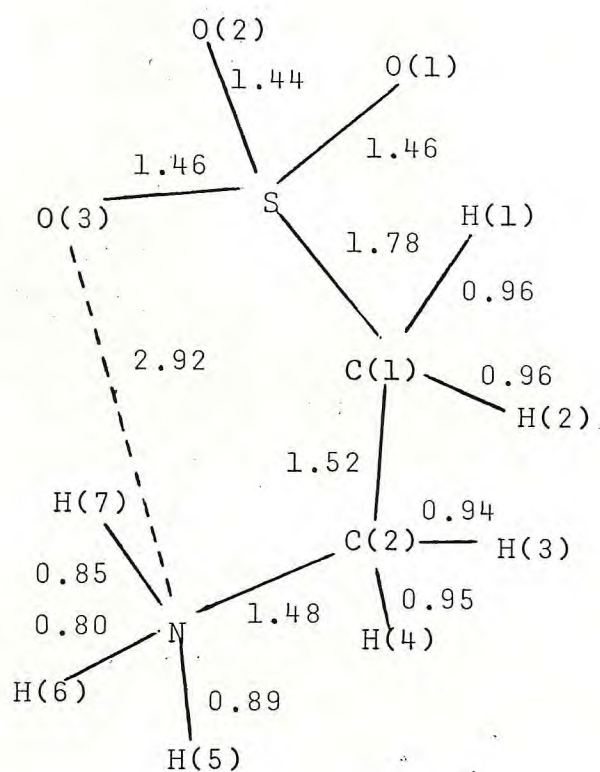


FIGURA 3 - Distâncias das ligações na molécula da tau_rina em angstroms. A separação intramolecular N-O é mostrada por uma linha pontilhada.

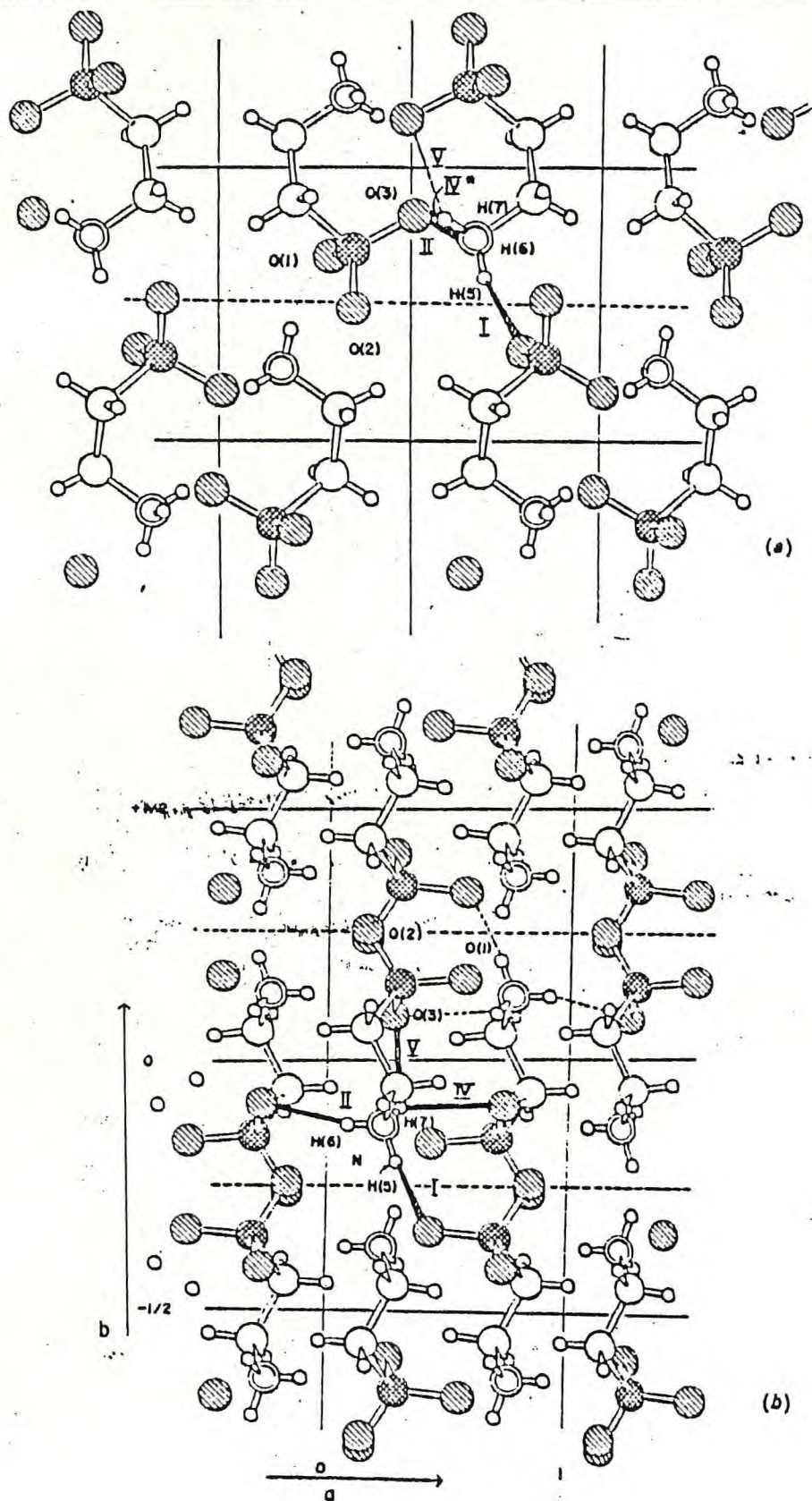


FIGURA 4 - Vista da estrutura do cristal de taurina projetada abaixo do eixo a. (b) Projeção da estrutura do cristal de taurina ao longo do eixo c. Os círculos abertos representam os átomos de carbono; os duplos círculos, os átomos de nitrogênio; os círculos hachurados, os átomos de oxigênio e os círculos duplamente hachurados, os átomos de enoxofre.

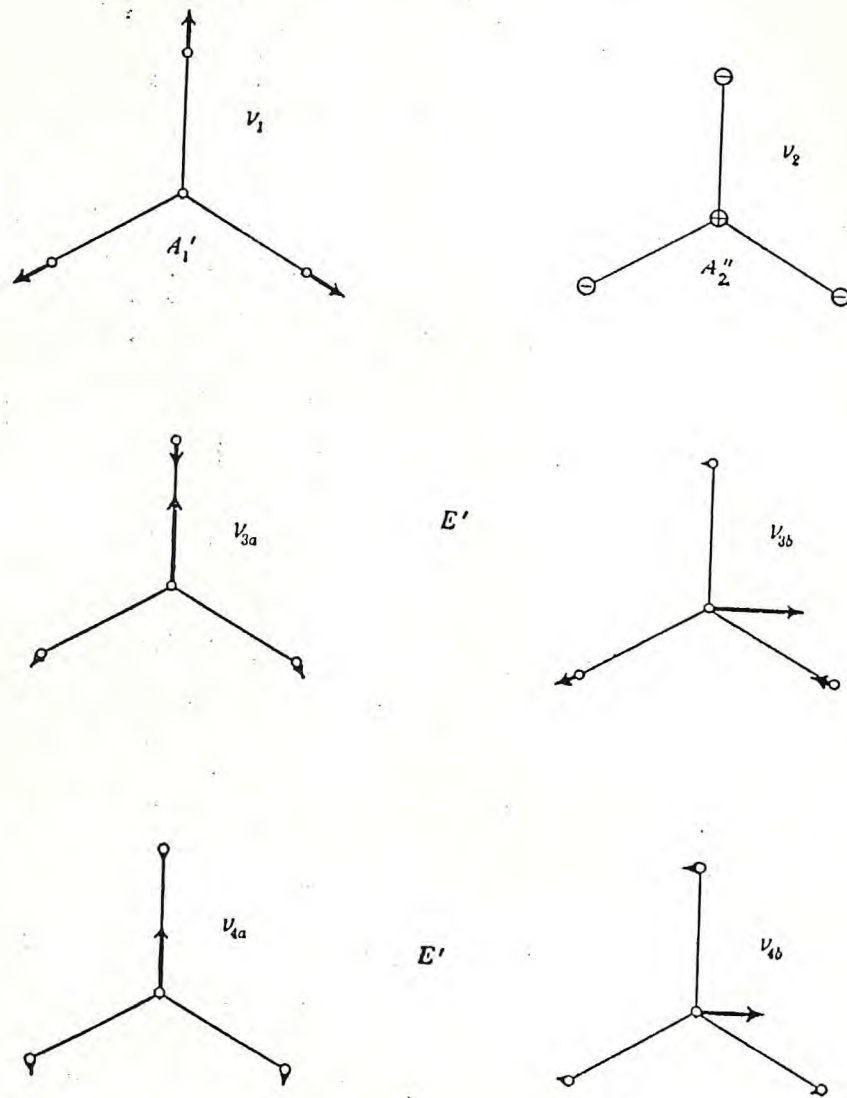


FIGURA 5 - Modos normais de vibração da molécula do SO_3 .

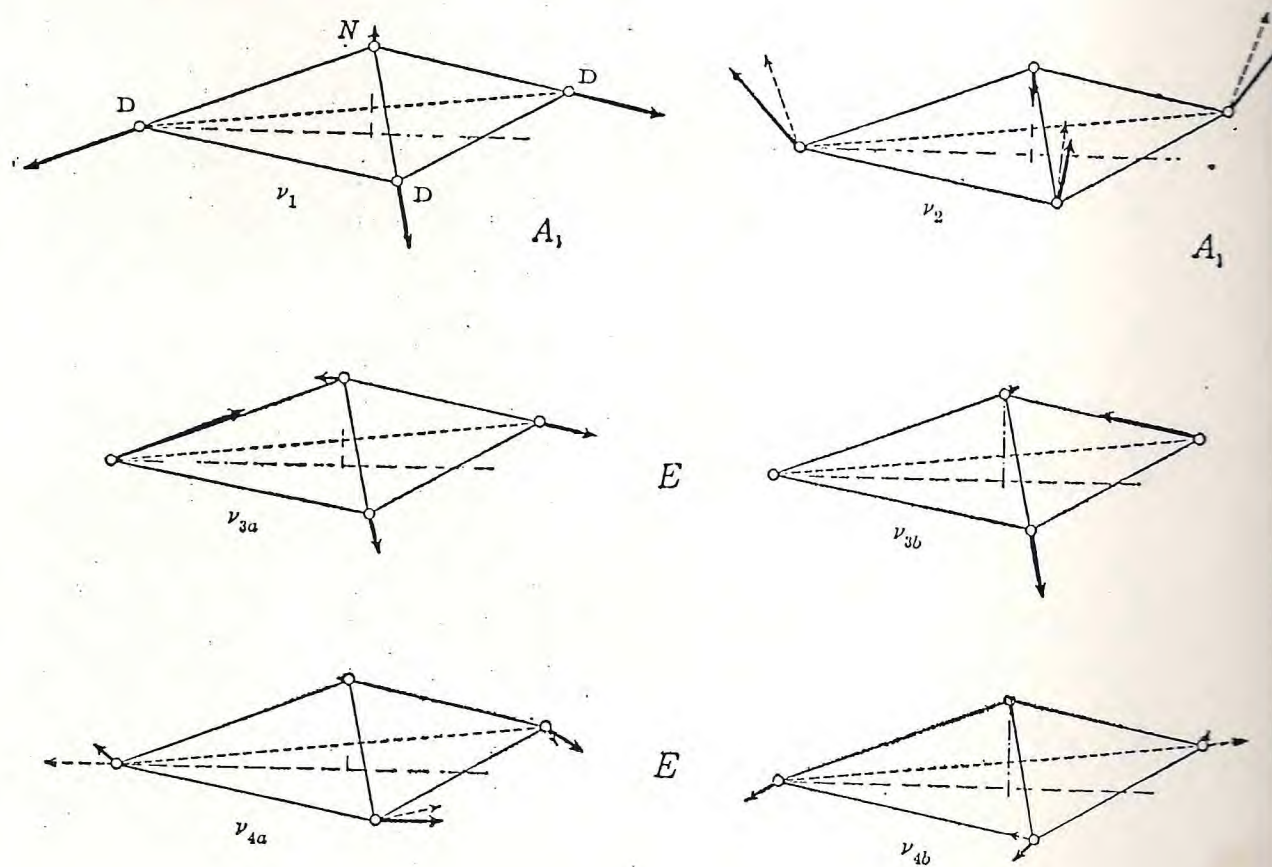


FIGURA 6. - Modos normais de vibração da molécula do NH_3 .

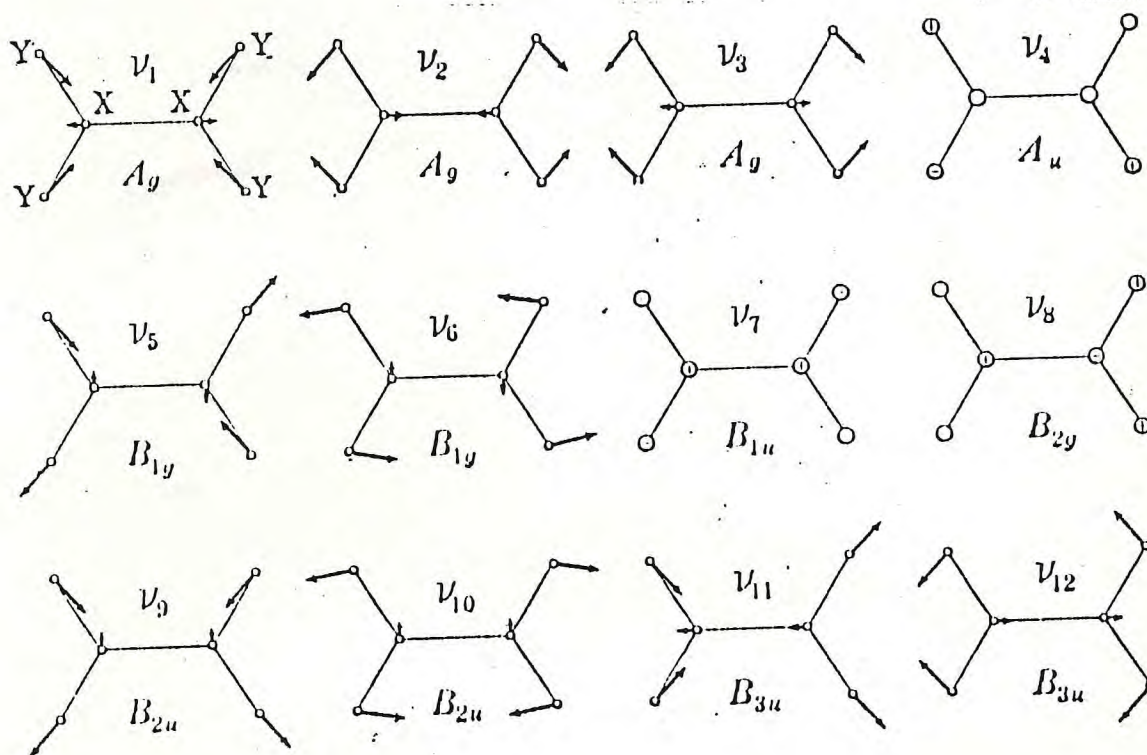


FIGURA 7 - Modos normais de vibração da molécula do C_2H_4 .

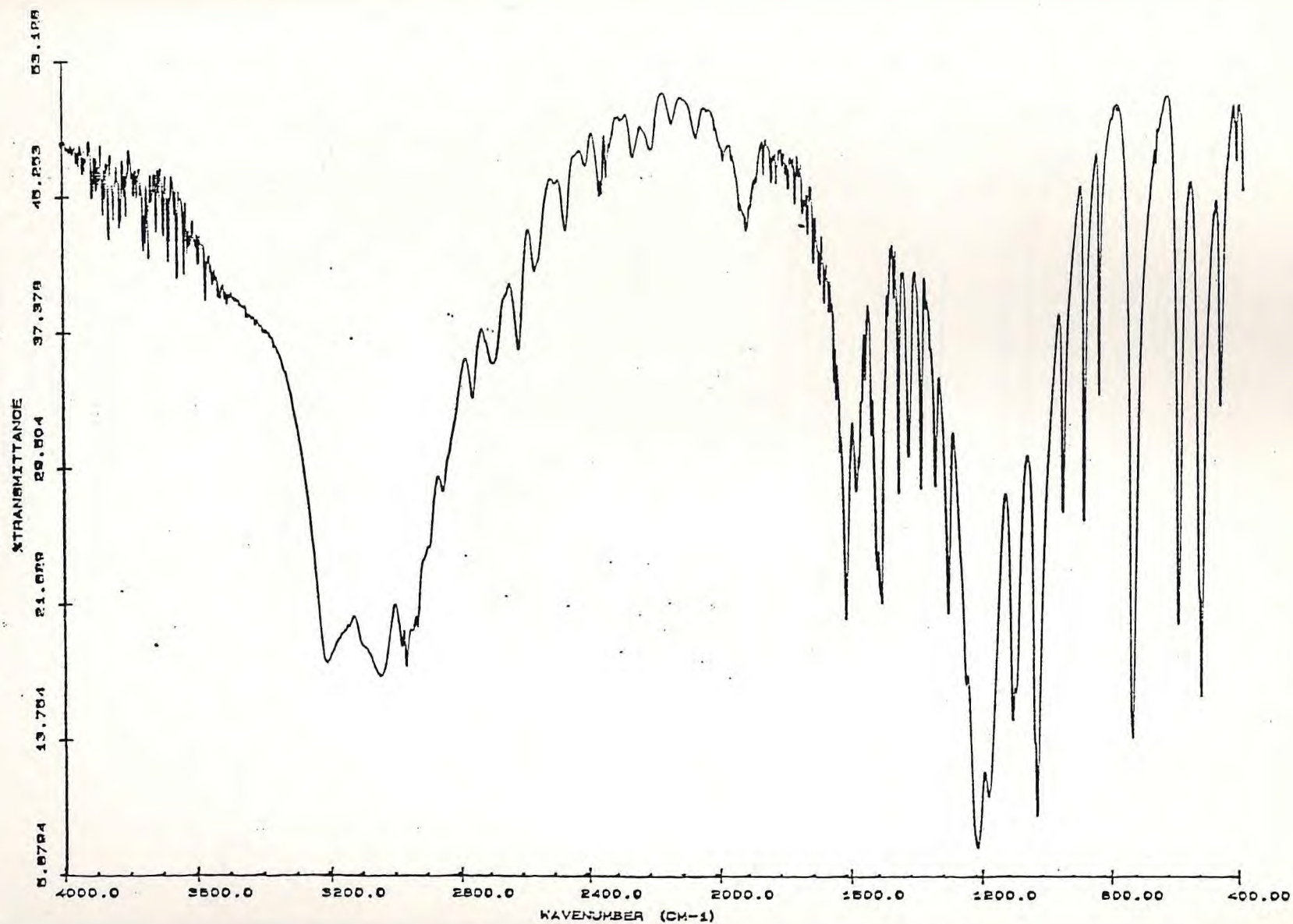


FIGURA 8 - Espectro de absorção infra-vermelho da taurina com KBr.

TAURINA / NUJOL

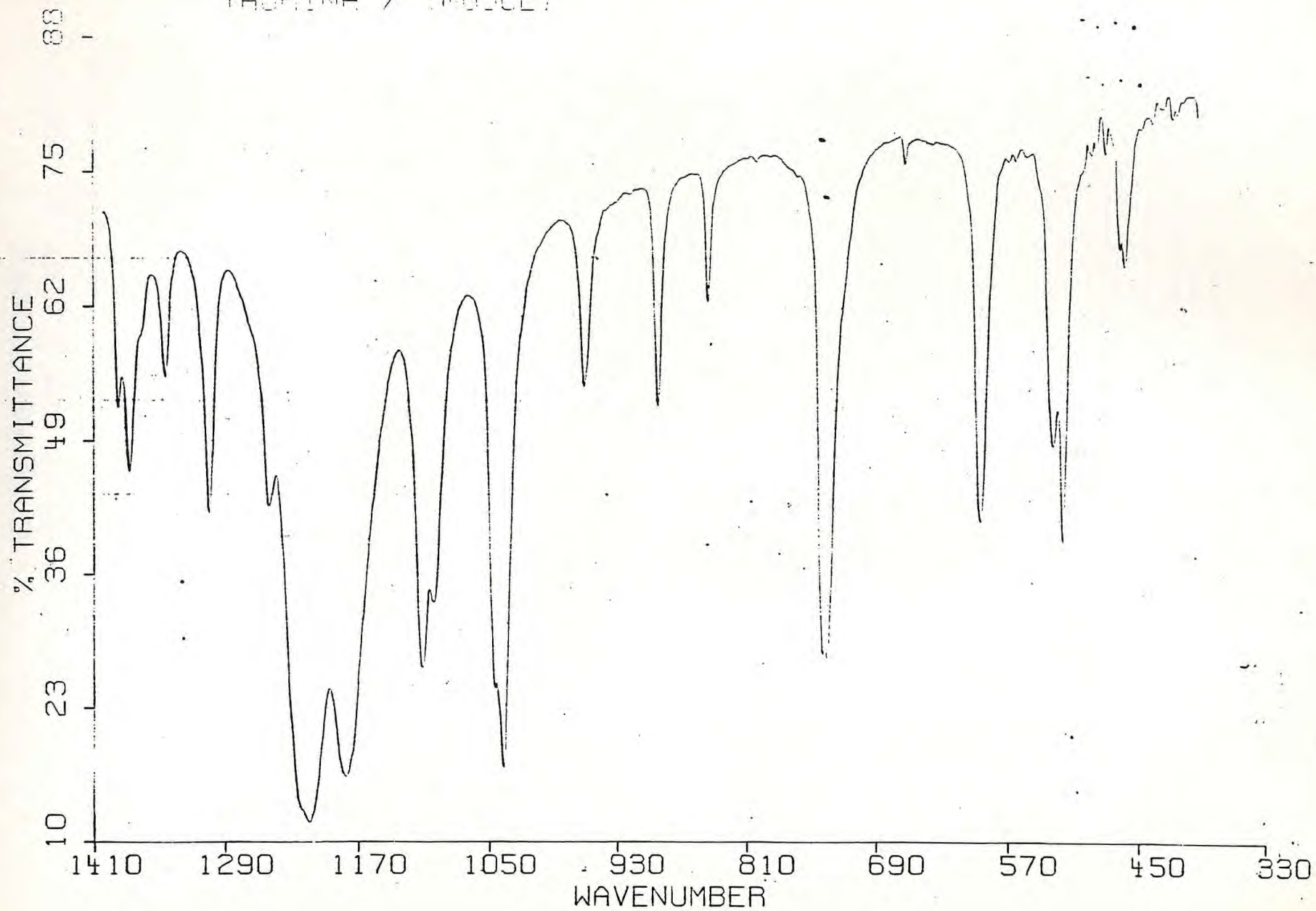


FIGURA 9 - Espectro de absorção infra-vermelho da taurina com nujol.

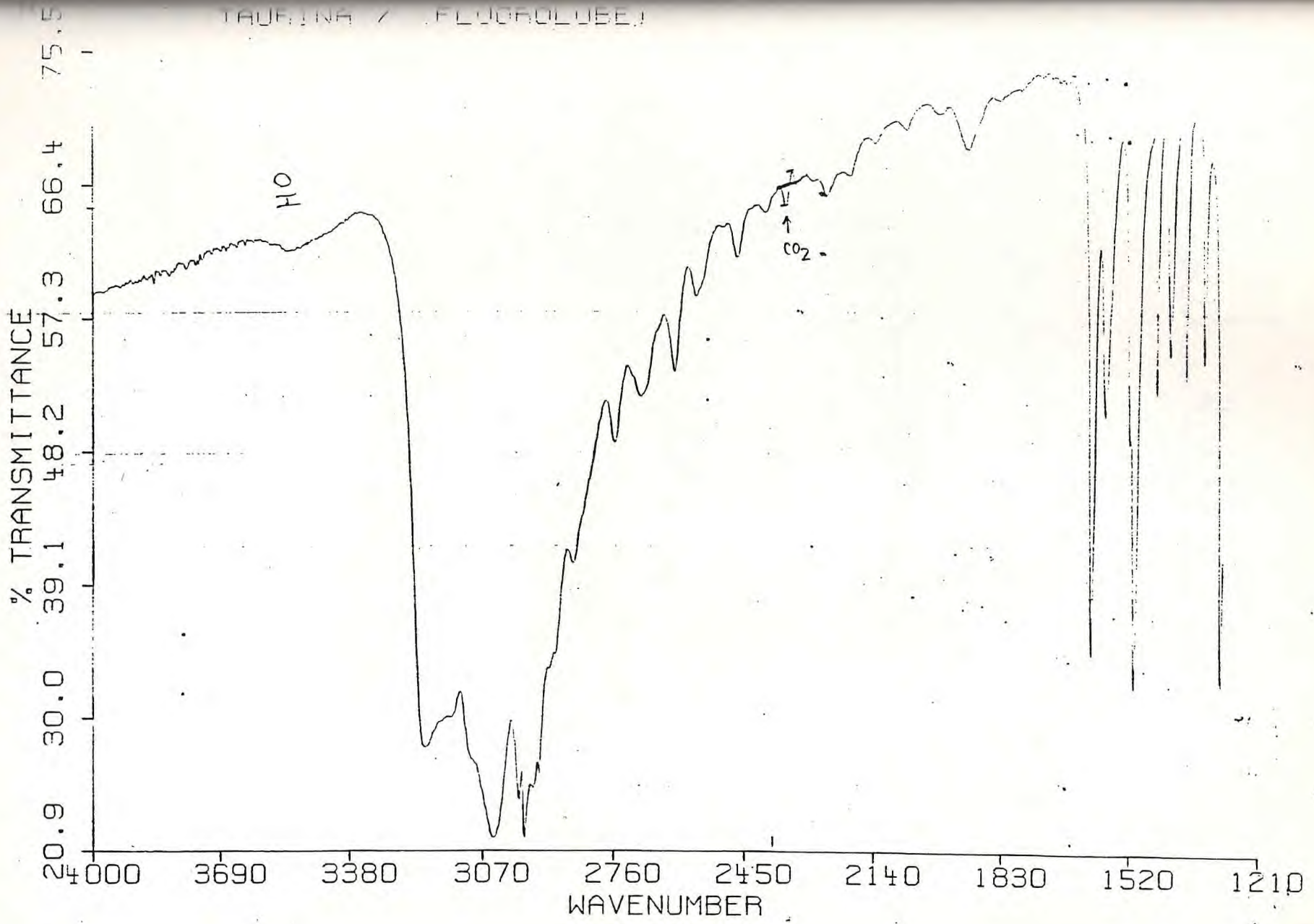


FIGURA 10 - Espectro de absorção infra-vermelho da taurina com fluorolube.

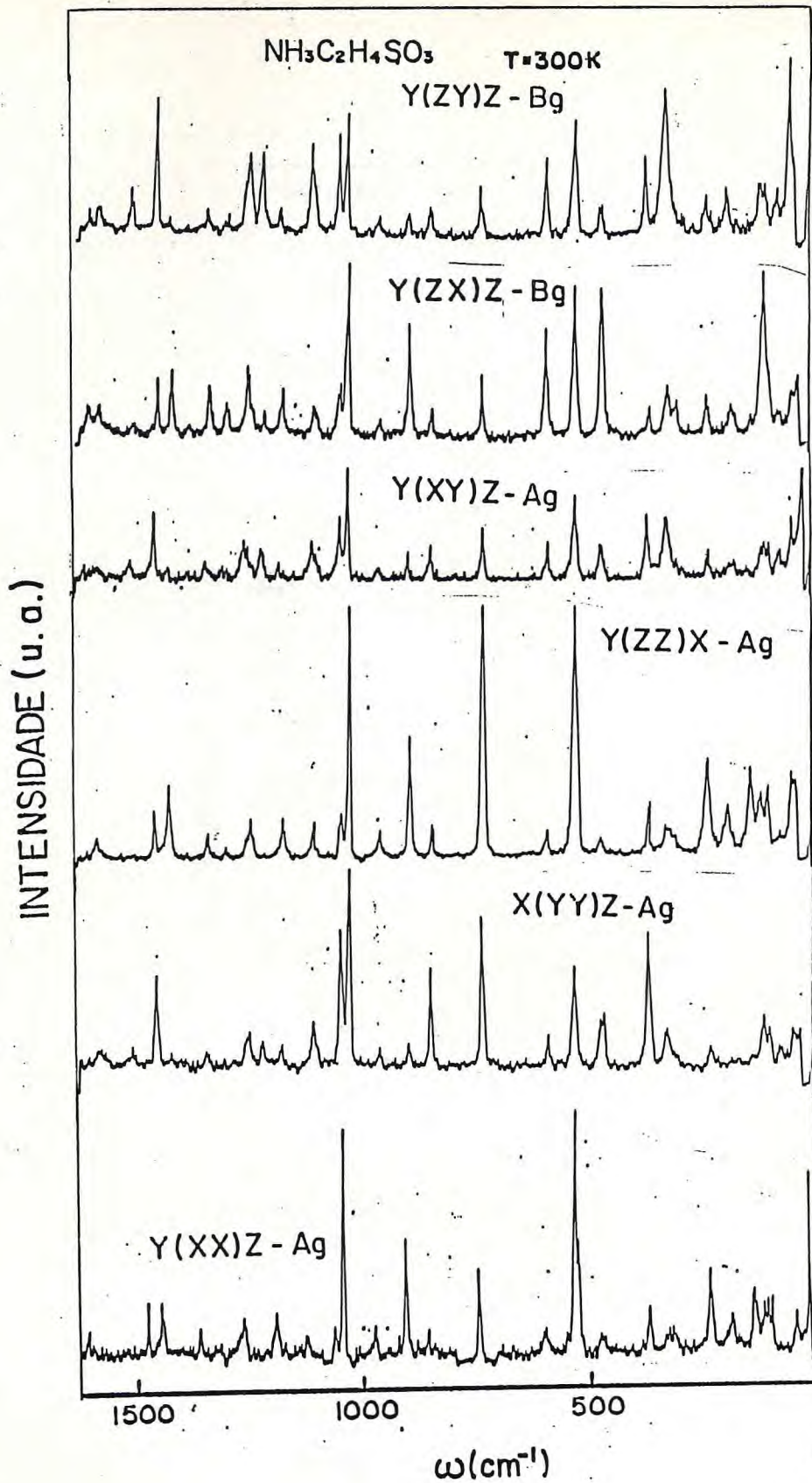


FIGURA 11 - Espectro Raman da taurina na temperatura de 300K nas representações Ag e Bg no intervalo de frequência entre 0 e 1650 cm^{-1} .

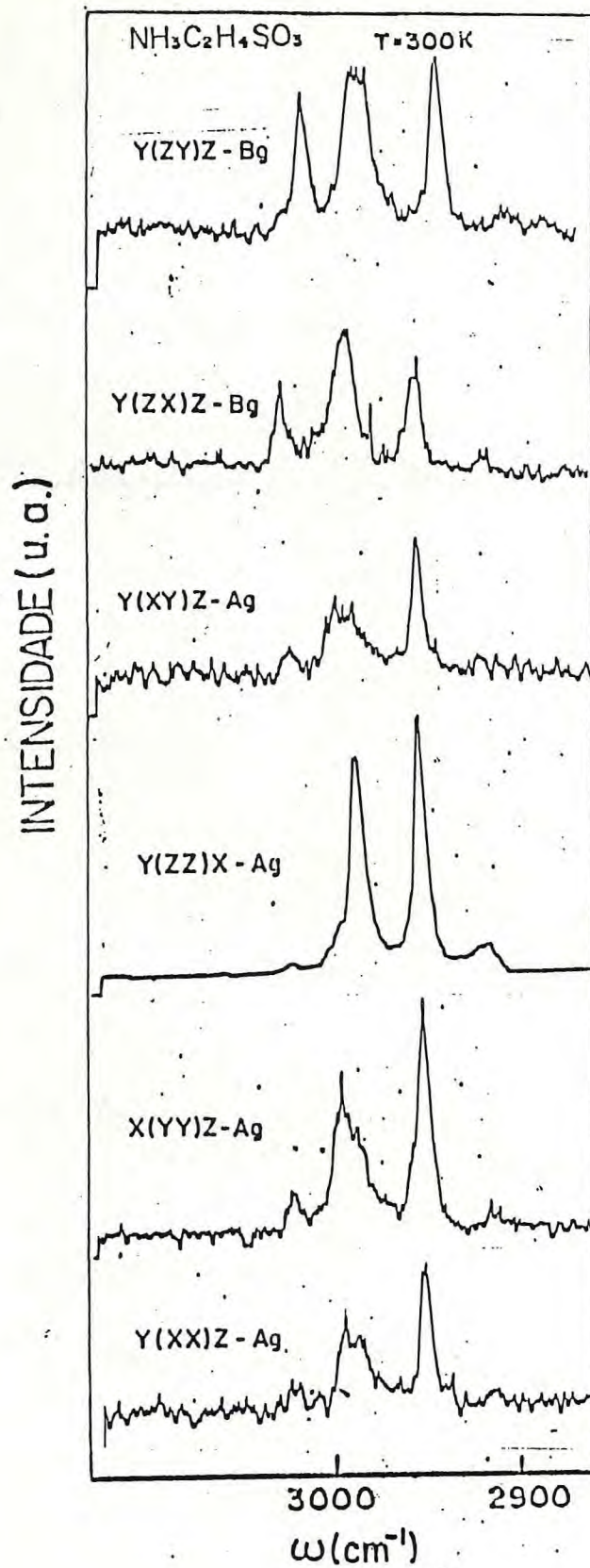


FIGURA 12 - Espectro Raman da taurina na temperatura de 300K nas representações Ag e Bg no intervalo de frequência entre 2860 e 3130 cm^{-1} .

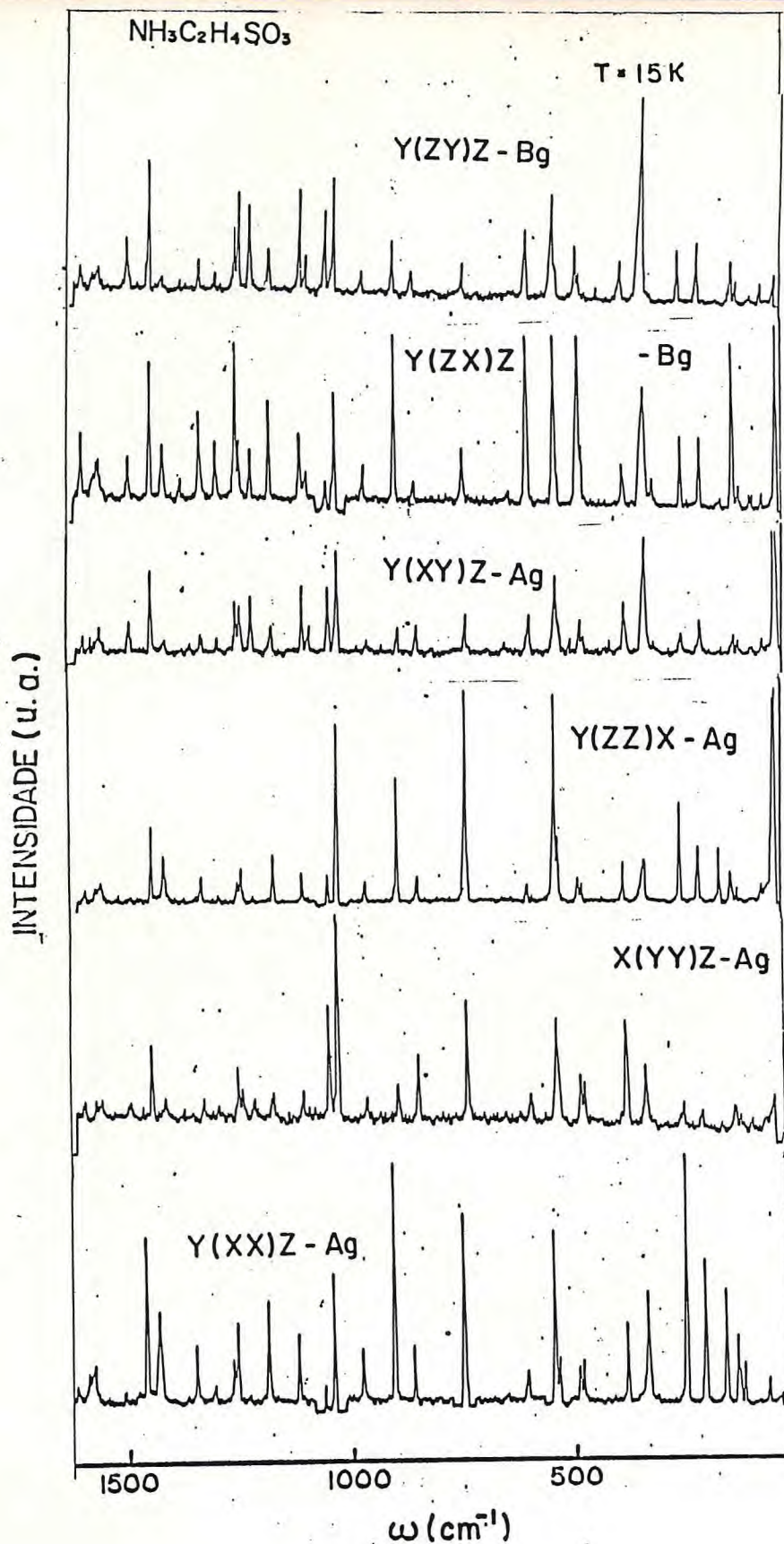


FIGURA 13 - Espectro Raman da taurina na temperatura de 15K nas representações Ag e Bg no intervalo de frequência entre 0 e 1650 cm^{-1} .

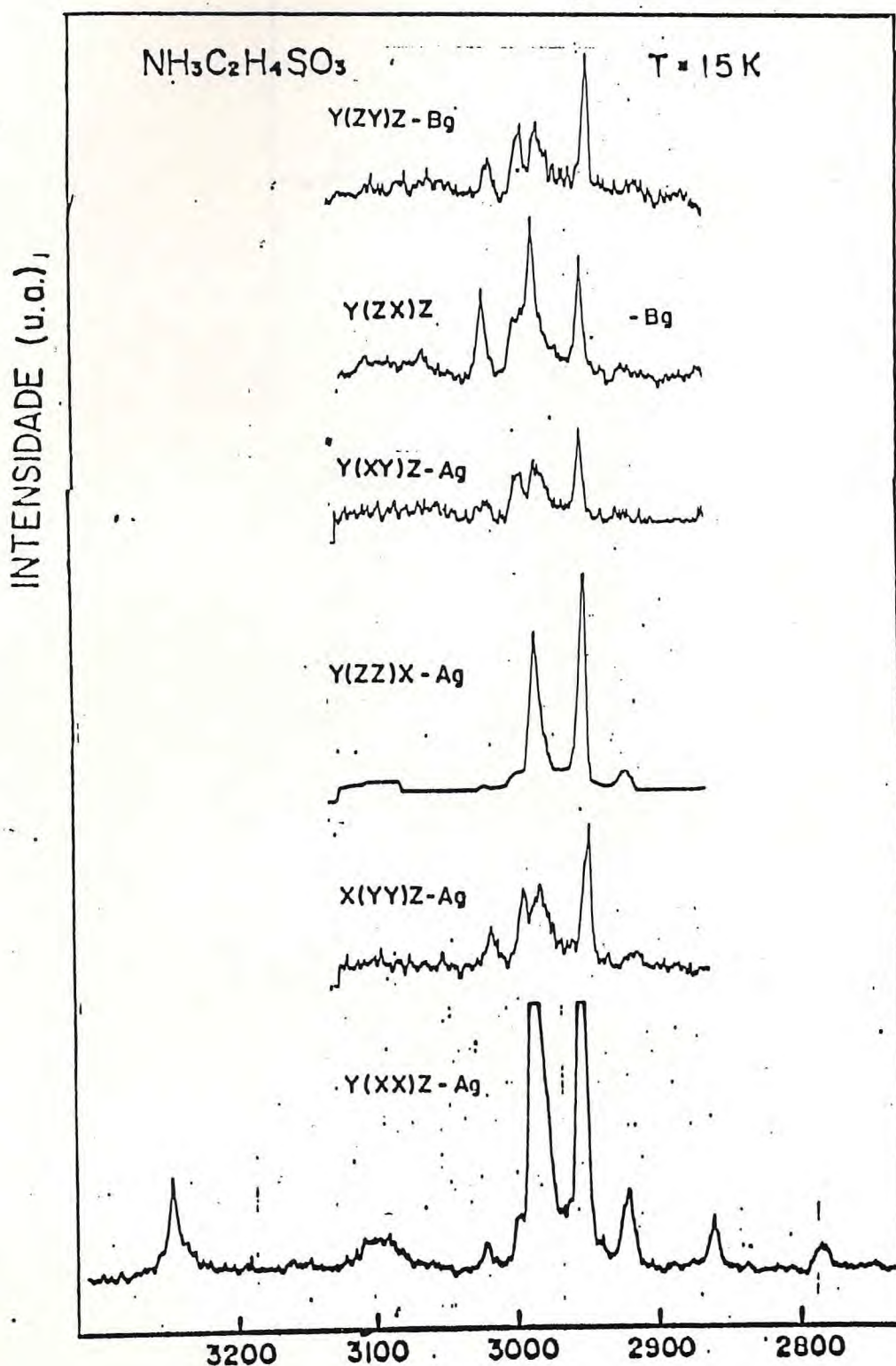


FIGURA 14 - Espectro Raman da taurina na temperatura de 15K nas representações Ag e Bg no intervalo de frequência de 2700 a 3340 cm^{-1} para a geometria $\text{Y}(\text{XX})\text{Z}$ e 2860 a 3130 cm^{-1} para as demais geometrias.

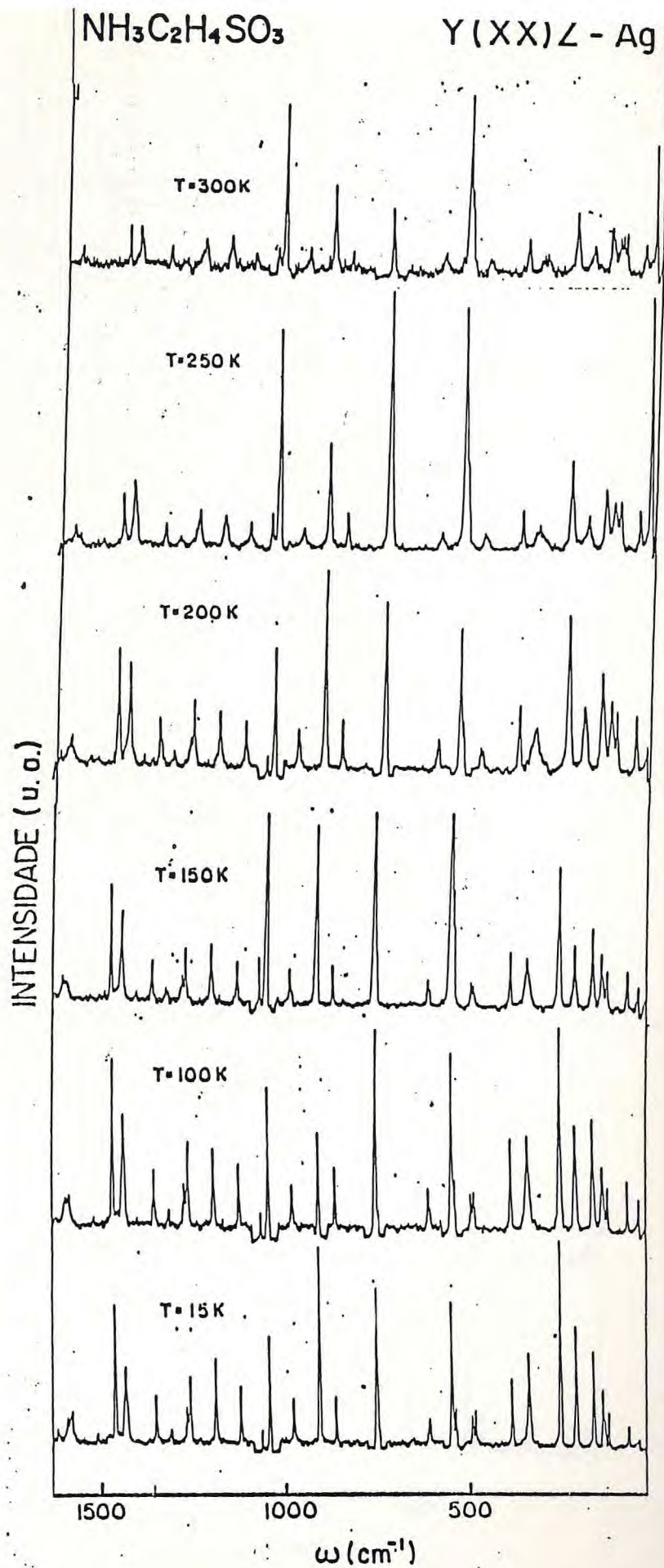


FIGURA 15 - Espectros Raman da taurina em função da temperatura para a geometria $Y(\text{XX})Z$ da representação A no intervalo de frequência entre 0 e 1650 cm^{-1} .

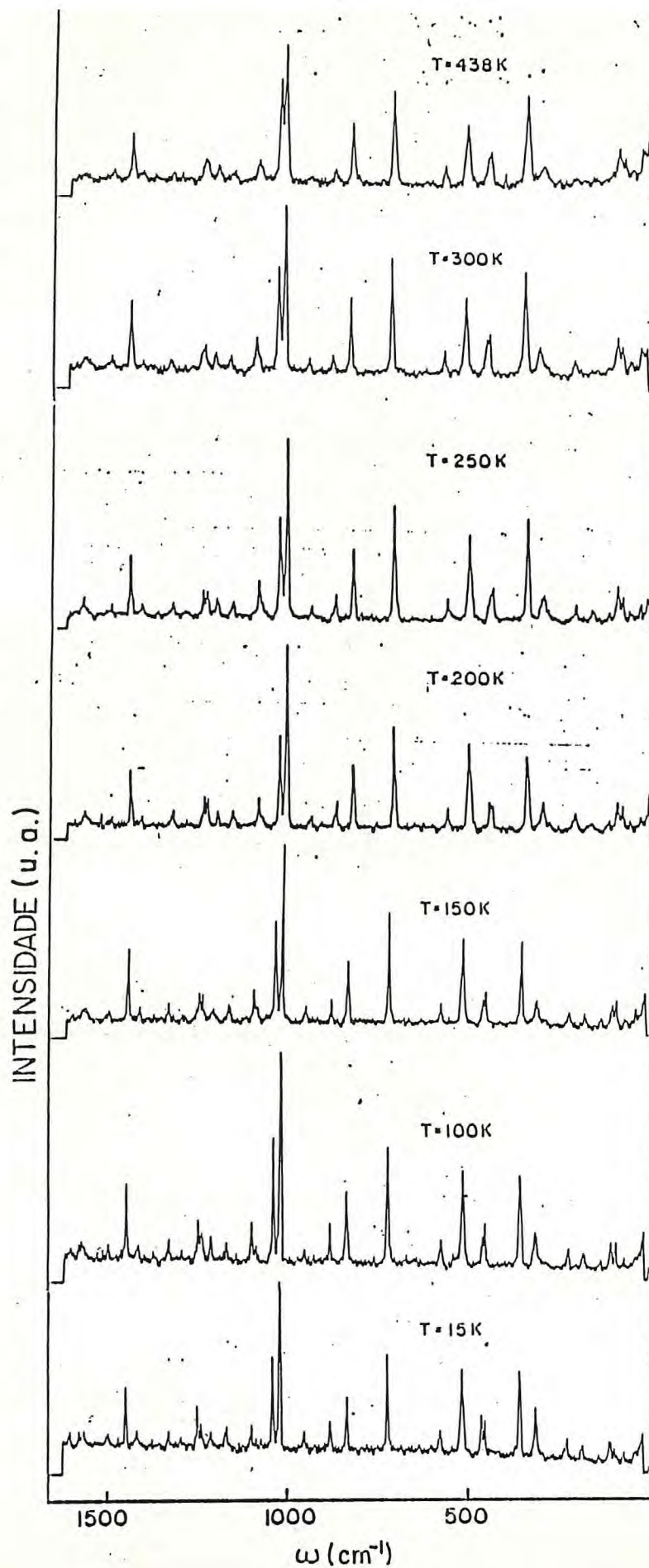


FIGURA 16 - Espectros Raman da taurina em função da temperatura para a geometria X(YY)Z da representação Ag no intervalo de frequência entre 0 e 1650 cm^{-1} .

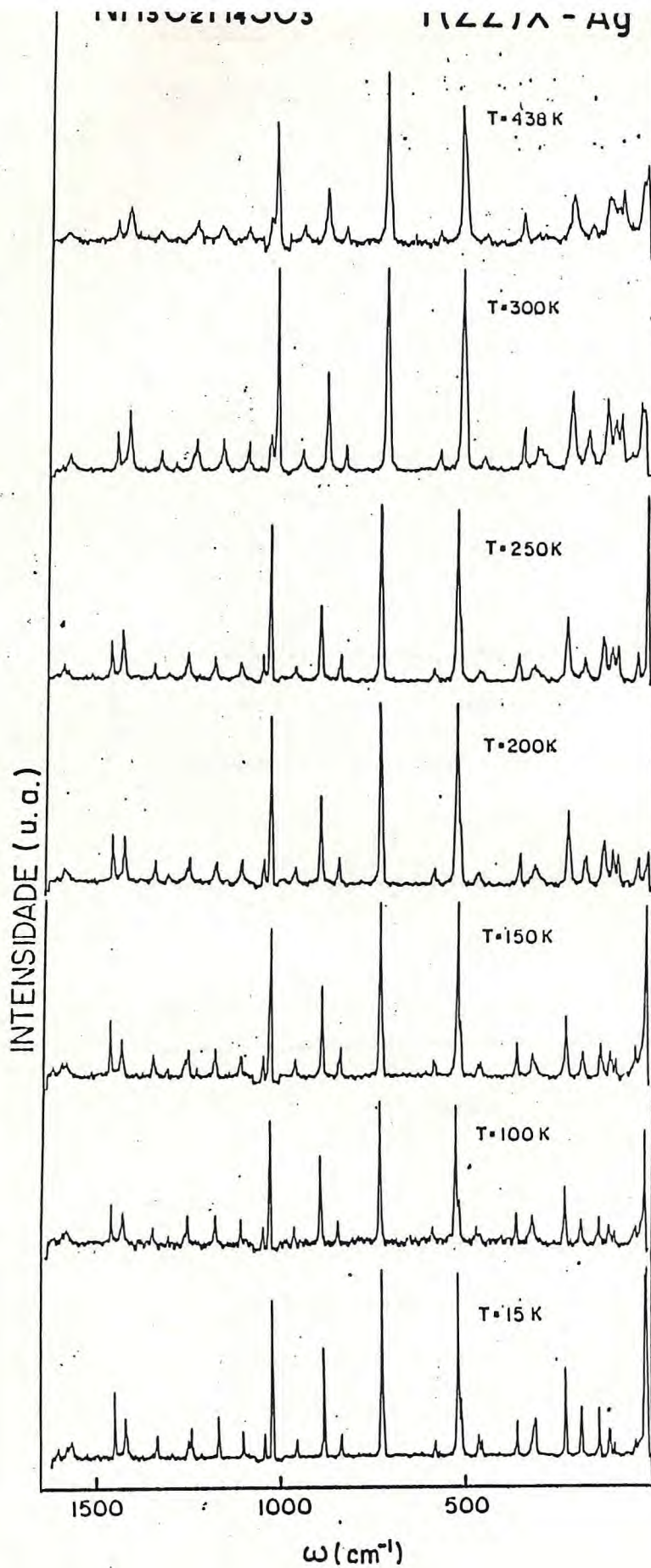


FIGURA 17 - Espectros Raman da taurina em função da temperatura para a geometria Y(ZZ)X da representação Bg no intervalo de frequência entre 0 e 1650 cm⁻¹.

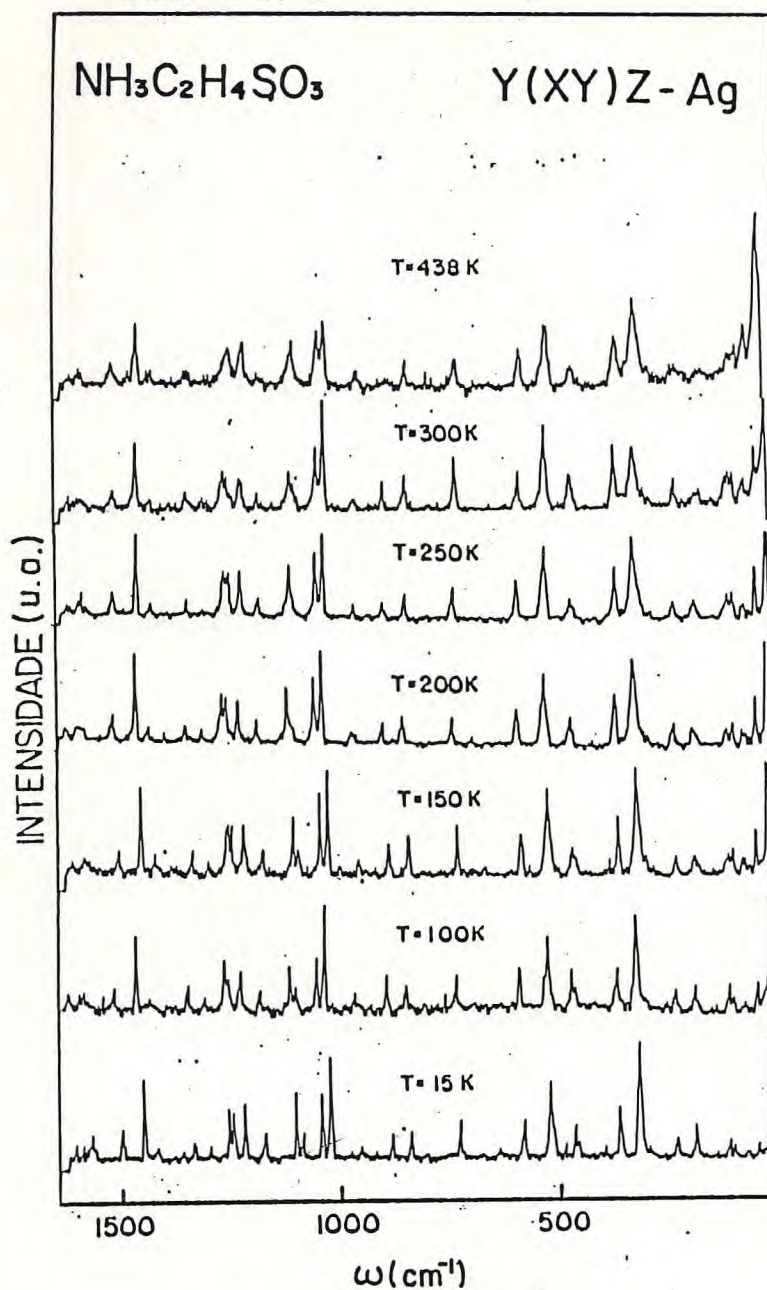


FIGURA 18 - Espectros Raman da taurina em função da temperatura para a geometria Y(XY)Z da representação Ag no intervalo de frequência entre 0 e 1650 cm^{-1} .

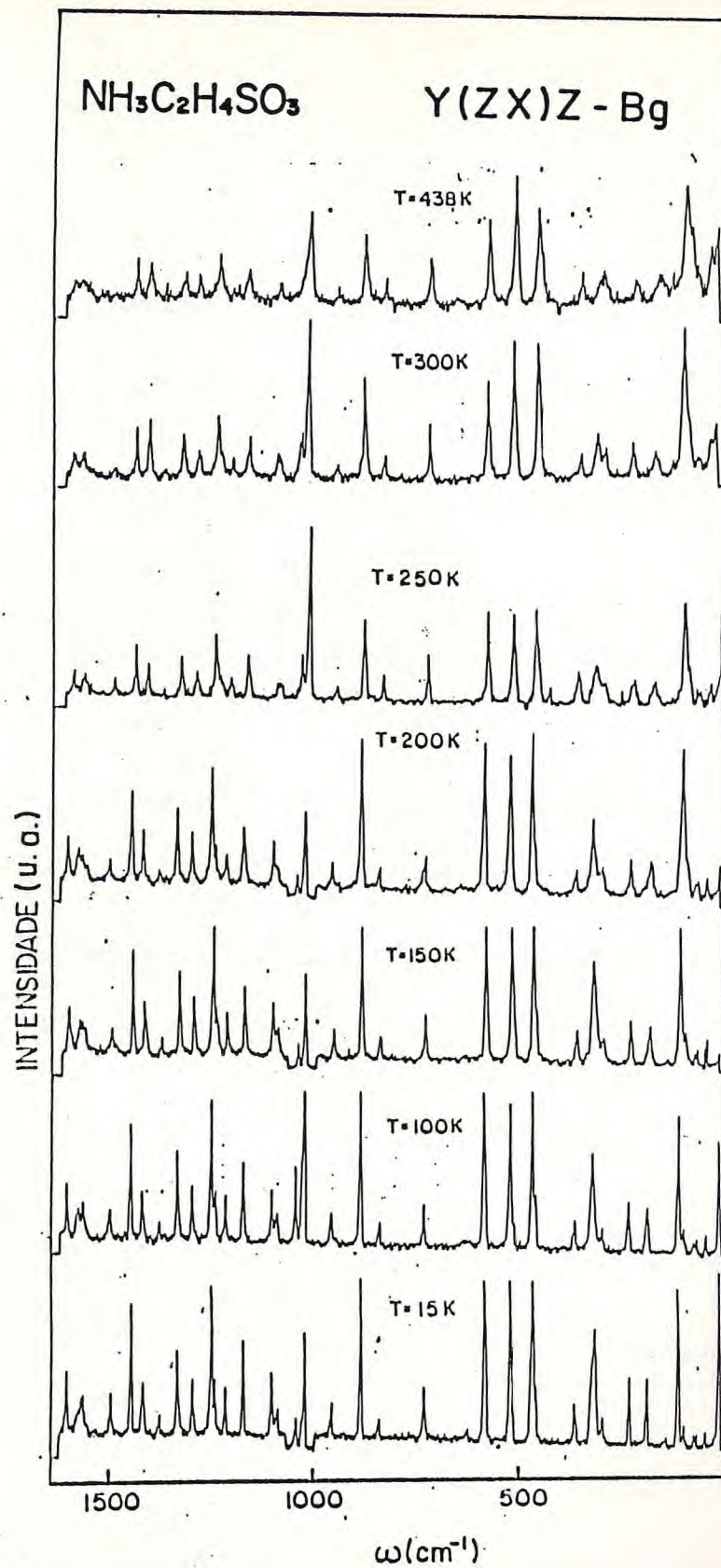
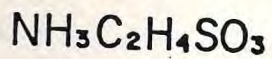


FIGURA 19 - Espectros Raman da taurina em função da temperatura para a geometria Y(ZX)Z da representação Bg no intervalo de frequência entre 0 e 1650 cm⁻¹.



Y(ZY)Z - Bg

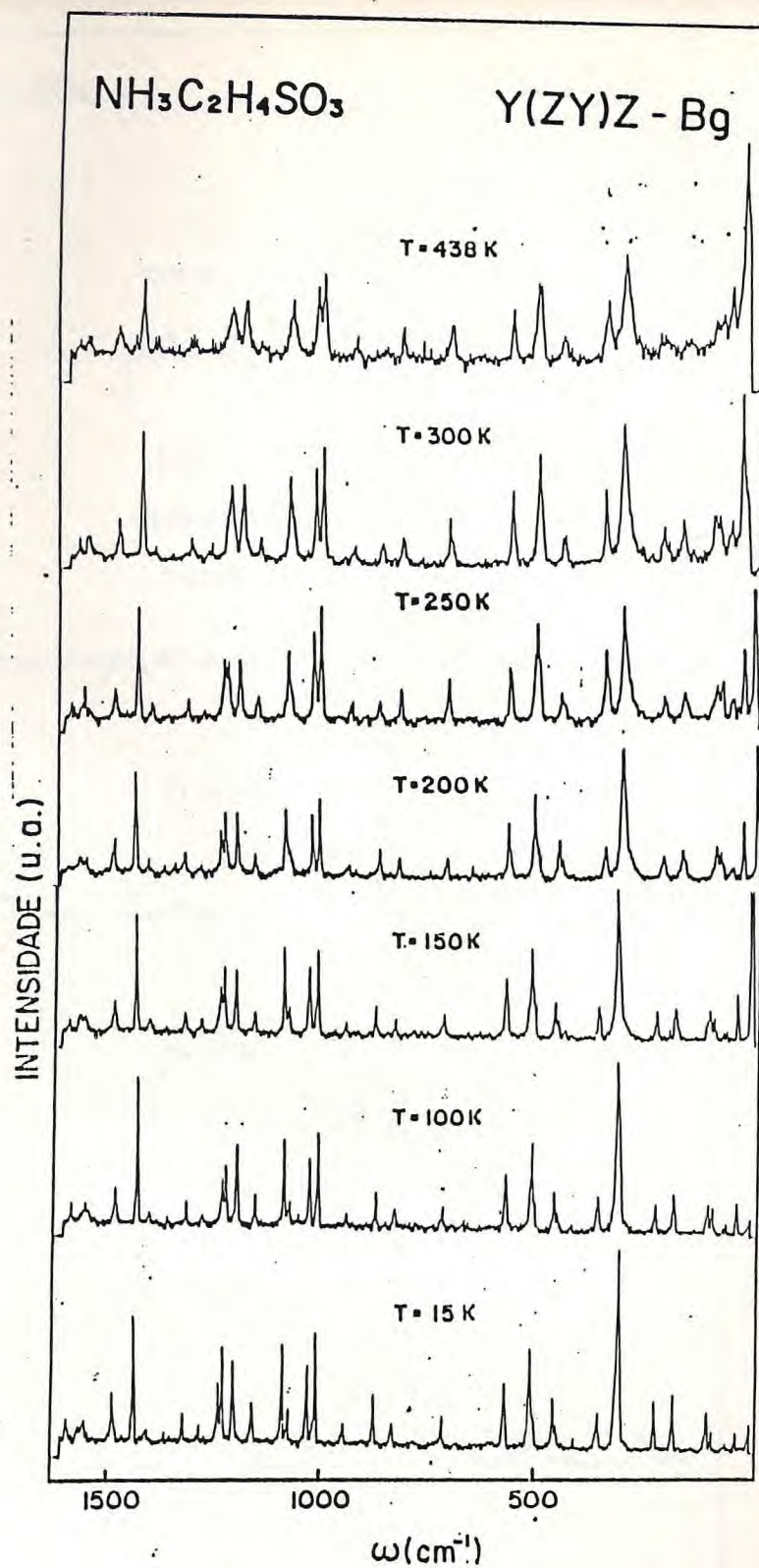


FIGURA 20 - Espectros Raman da taurina em função da temperatura para a geometria Y(ZY)Z da representação Bg no intervalo de frequência entre 0 e 1650 cm^{-1} .

INTENSIDADE (u.a.)

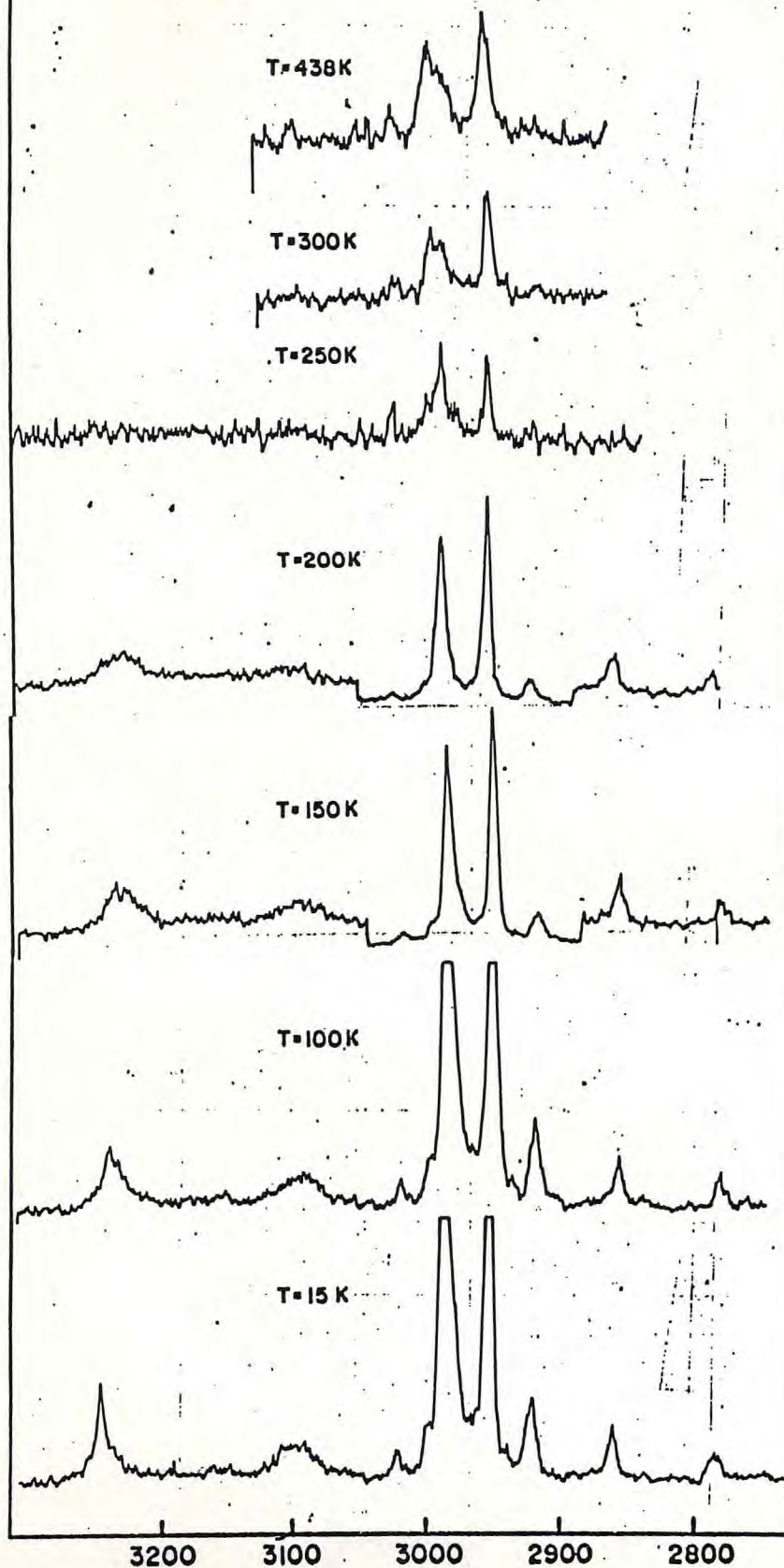


FIGURA 21 - Espectros Raman da taurina em função da temperatura para a geometria Y(XX)Z da representação Ag no intervalo de frequência entre 2700 e 3340 cm^{-1} .

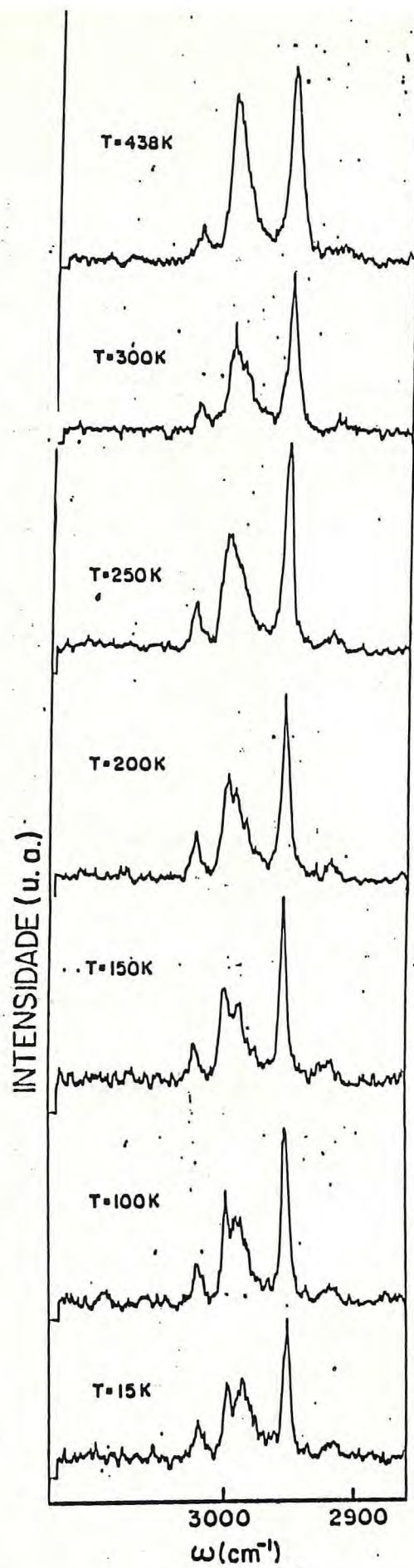


FIGURA 22 - Espectros Raman da taurina em função da temperatura para a geometria X(Y \tilde{Y})Z da representação Ag no intervalo de frequência entre 2860 e 3130 cm^{-1} .

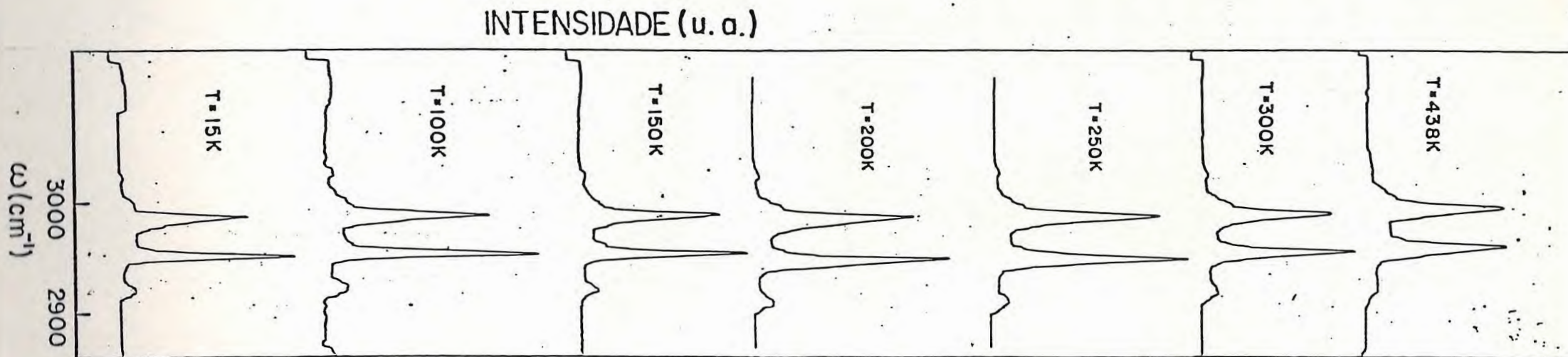


FIGURA 23 - Espectros Raman da taurina em função da temperatura para a geometria Y(ZZ)X da representação Ag no intervalo de frequência entre 2860 e 3130 cm^{-1} .

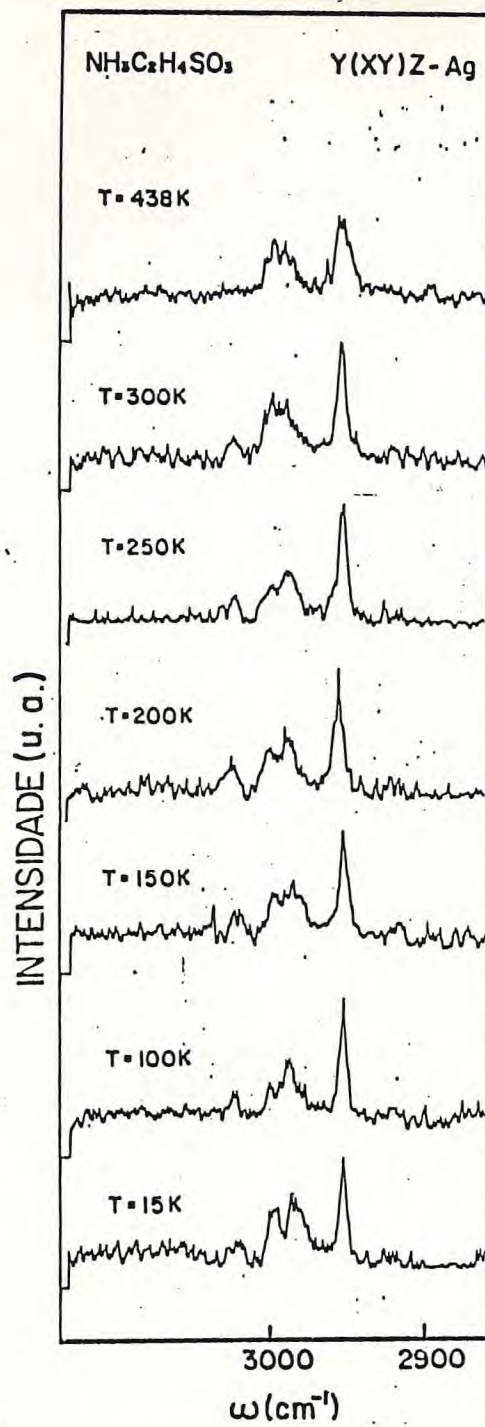


FIGURA 24- Espectros Raman da taurina em função da temperatura para a geometria Y(XY)Z da representação Ag no intervalo de frequência entre 2860 e 3130 cm⁻¹.

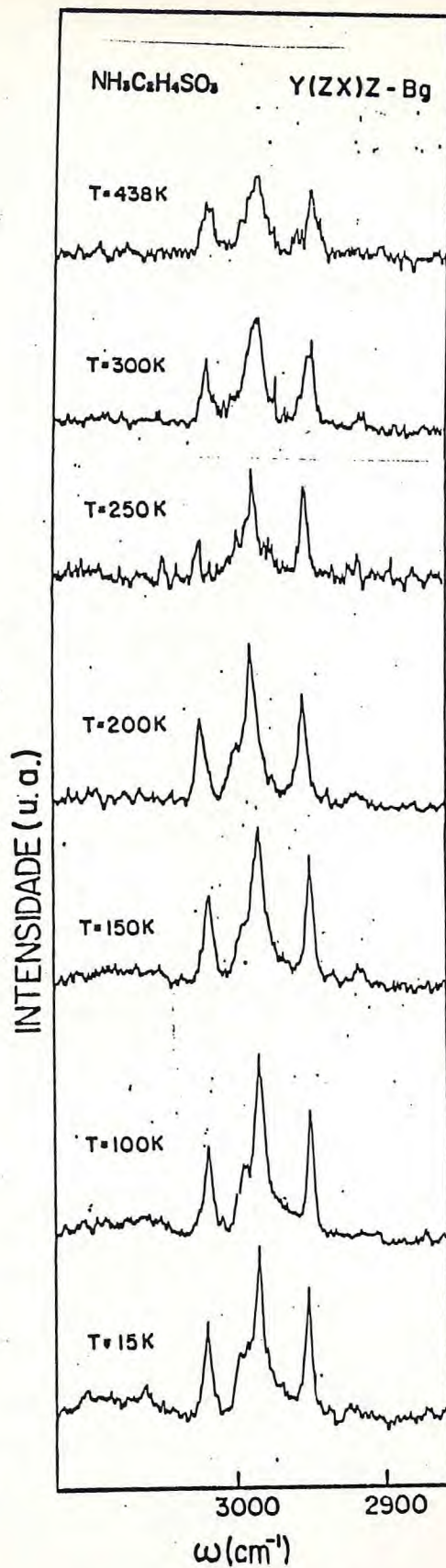


FIGURA 25 - Espectros Raman da taurina em função da temperatura para a geometria Y(ZX)Z da representação Bg no intervalo de frequência entre 2860 e 3130 cm^{-1} .

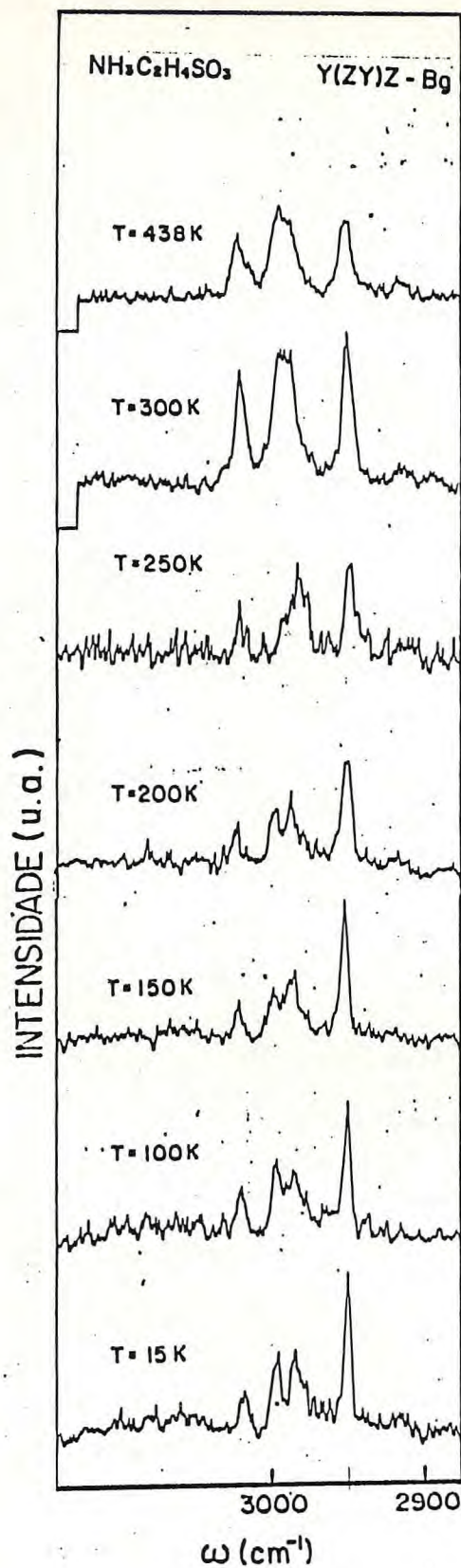


FIGURA 26 - Espectros Raman da taurina em função da temperatura para a geometria Y(ZY)Z da representação Bg no intervalo de frequência entre 2860 e 3130 cm^{-1} .

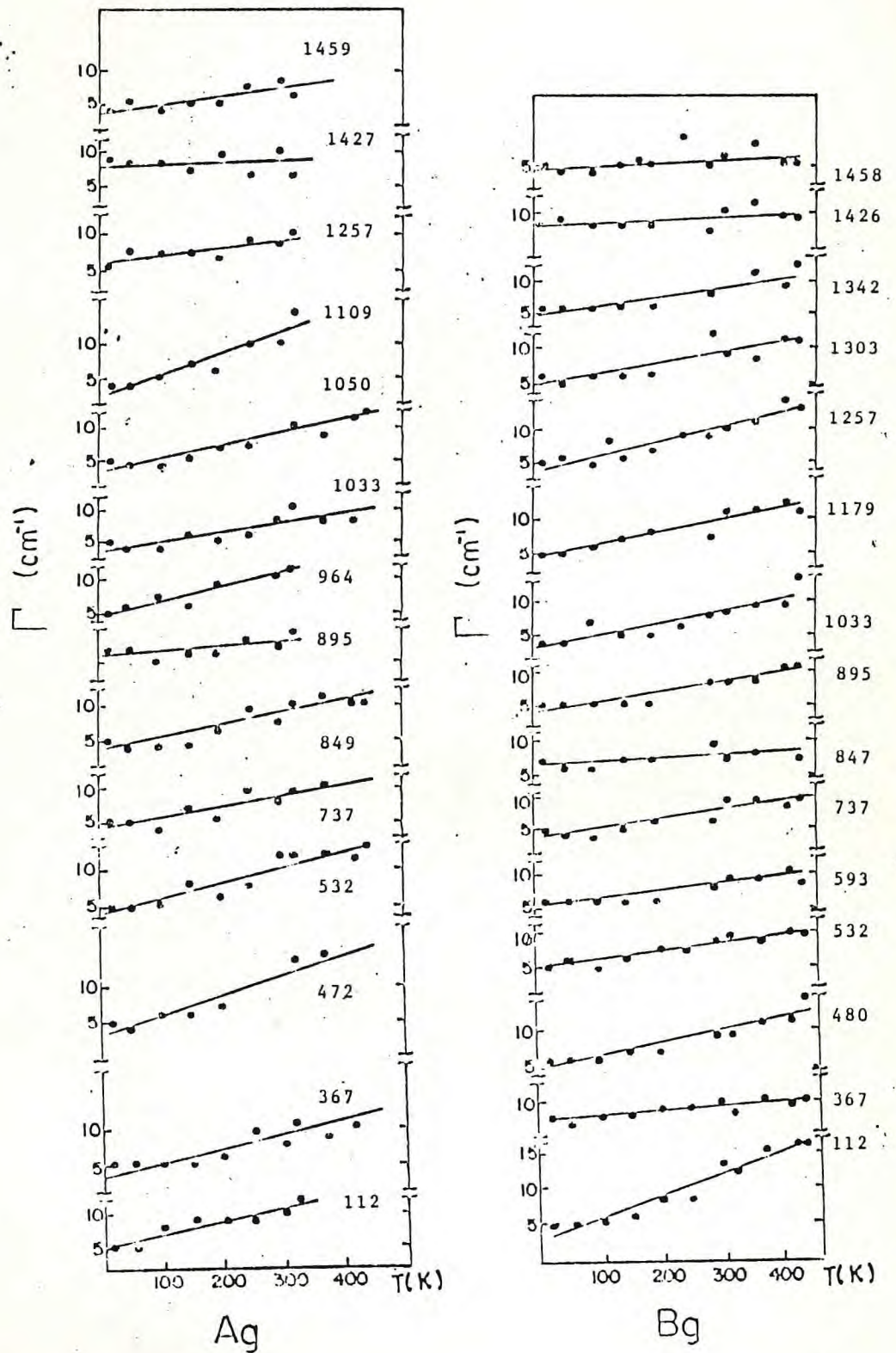


FIGURA 27 - Gráfico das larguras de linha em função da temperatura dos modos mais proeminentes da taurina para as representações Ag e Bg.

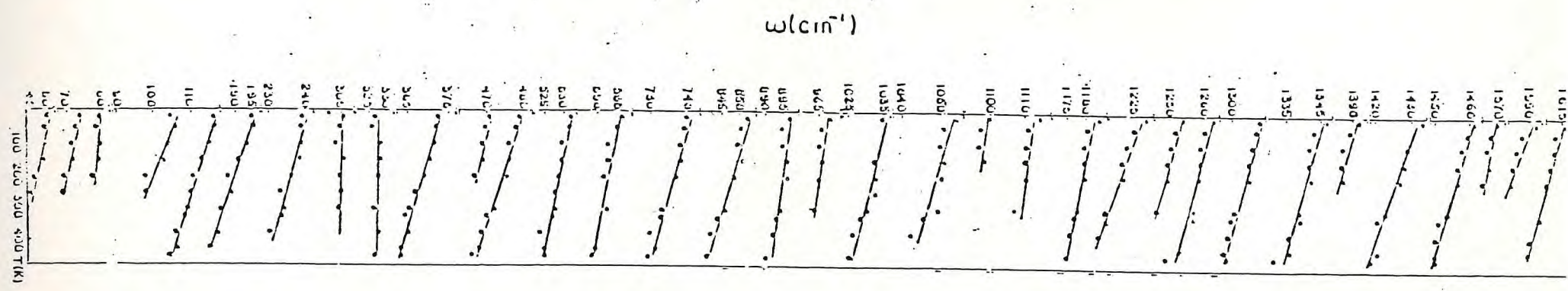
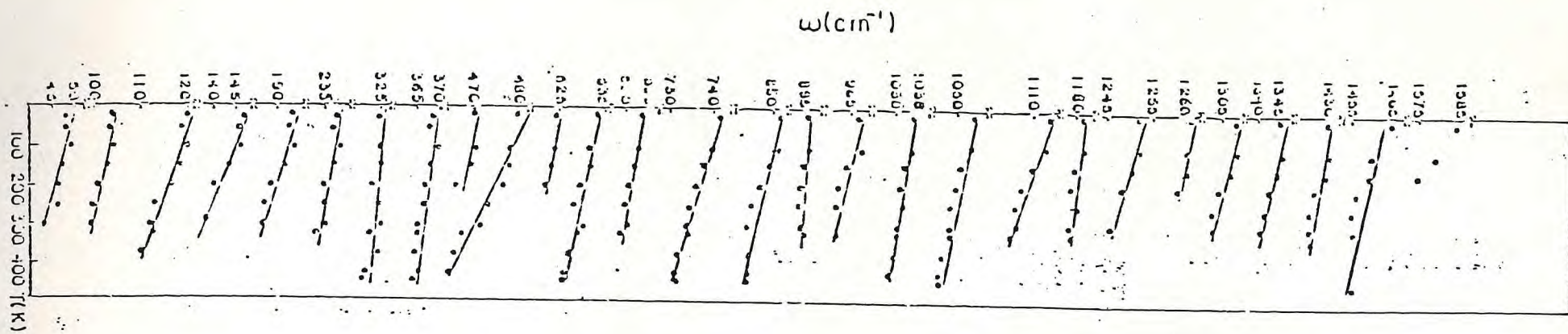


FIGURA 28 - Gráfico das frequências em função da temperatura dos modos mais proeminentes da taurina para as representações Ag e Bg.

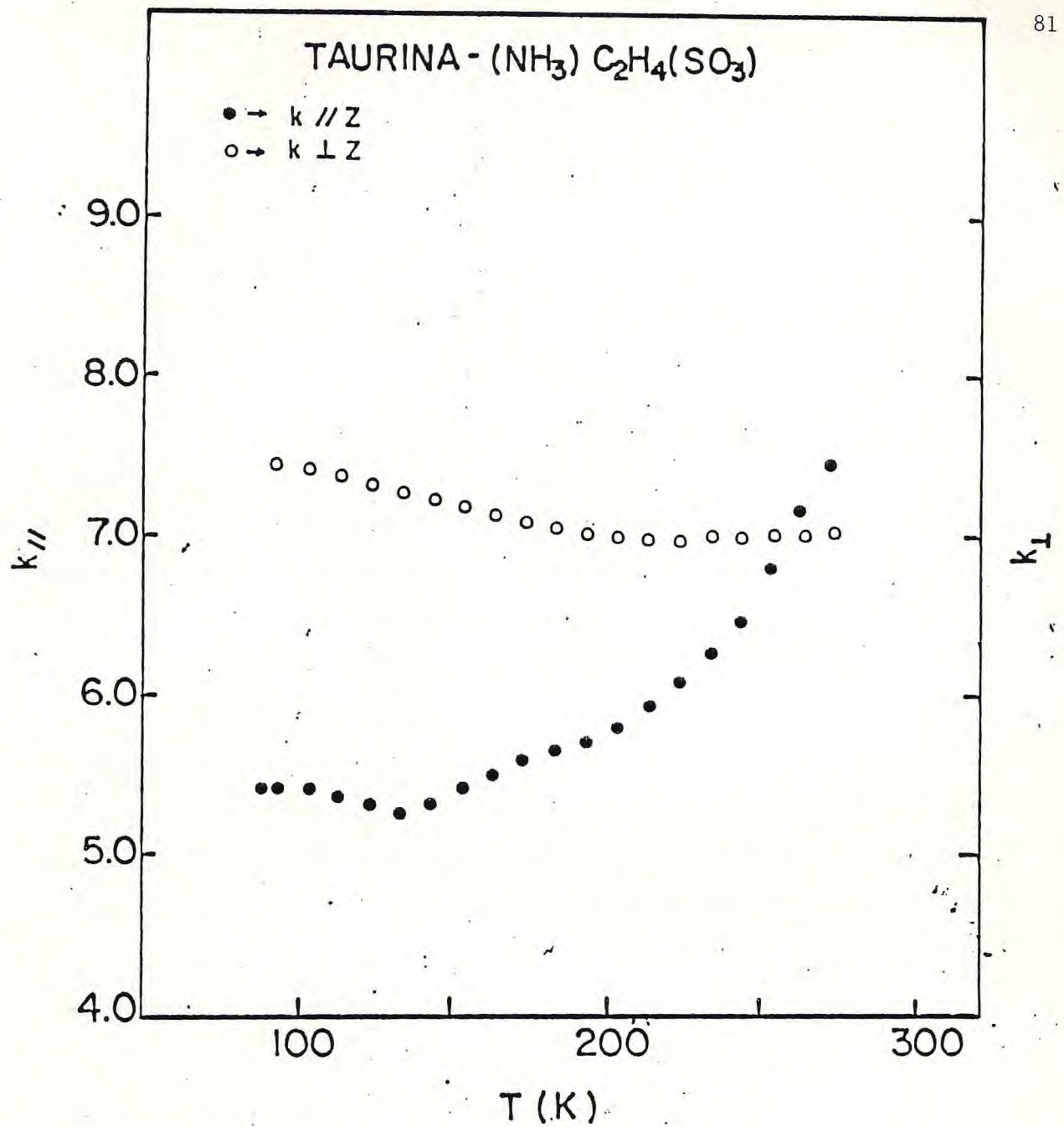


FIGURA 29 - Gráfico da constante dielétrica da taurina em função da temperatura para uma direção paralela e uma direção perpendicular ao eixo z-cristalográfico.

A P Ê N D I C E

ESPALHAMENTO RAMAN

Quando luz de frequência de onda bem definida a tinge um material, esta luz de uma maneira geral pode ser refletida, transmitida, absorvida pelo meio através de mecanismos de multipolos ou espalhada (21).

O espalhamento consiste na indução de multipolos elétricos e magnéticos num sistema por um campo (luz) incidente e na irradiação de energia por este sistema em direções diferentes da direção de incidência da luz.

No caso em que o espalhamento é verificado com a frequência da luz espalhada sendo igual à frequência da luz incidente temos o espalhamento Rayleigh e no caso em que a frequência da luz espalhada é diferente da frequência da luz incidente, temos o espalhamento Raman (22,23,24) .

Consideremos uma molécula que não efetua rotação, mas que vibra sob a ação de um campo elétrico oscilante de frequência ω_0 . O momento de dipolo \vec{M} induzido na molécula devido ao campo \vec{E} será em uma primeira aproximação:

$$\vec{M} = \alpha \vec{E} \quad (I)$$

onde α é o tensor polarizabilidade que mede a facilidade com que os elétrons da molécula podem ser deslocados para produzir um dipolo elétrico sob a ação do campo externo. Em notação matricial a equação (I) fica:

$$\begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (II)$$

Para se conhecer a variação da polarizabilidade com as vibrações da molécula, expande-se cada termo do tensor polarizabilidade em uma série de Taylor com respeito às coordenadas normais de vibração :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (\text{III})$$

onde $(\alpha_{ij})_0$ é o valor de α_{ij} na configuração de equilíbrio, Q_k e Q_l são coordenadas normais de vibração associadas com as frequências de vibração ω_k e ω_l e o índice zero nas derivadas significa que elas são tomadas na configuração de equilíbrio.

Na equação (III) vamos pegar apenas os termos envolvendo até primeira ordem em Q e considerar o modo normal de vibração particular Q_k . Assim:

$$(\alpha_{ij}) = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (\text{IV})$$

onde Q_k é a k -ésima coordenada normal. Para facilitar a notação faz-se

$$(\alpha_{ij})_k \equiv \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0$$

onde α_k é o tensor derivada polarizabilidade associado ao modo normal k . A equação (IV) fica então:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha_k Q_k \quad (\text{V})$$

Vamos supor movimento harmônico simples de tal modo que:

$$Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (\text{VI})$$

onde Q_{k0} é a amplitude da coordenada normal e δ_k é um fator de fase.

Substituindo a equação (VI) na equação (V) teremos:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha_k' Q_{ko} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (\text{VII})$$

Uma vez que

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \quad (\text{VIII})$$

a equação (I) torna-se:

$$\vec{M} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \alpha_k' \vec{E}_0 Q_{ko} \cos(\omega_k t + \delta_k) \cdot \cos \omega_0 t \quad (\text{IX})$$

Podemos fazer uso da identidade trigonométrica:

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} \{ \cos(A+B) + \cos(A-B) \}$$

de tal modo que a equação (IX) torna-se:

$$\begin{aligned} \vec{M} = & \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} Q_{ko} \alpha_k' \vec{E}_0 \cos [(\omega_k + \omega_0)t + \delta_k] \\ & + \frac{1}{2} Q_{ko} \alpha_k' \vec{E}_0 \cos [(\omega_0 - \omega_k)t - \delta_k] \quad (\text{X}) \end{aligned}$$

Realizando-se agora as seguintes identificações:

$$\begin{aligned} \vec{M}(\omega_0) &= (\alpha_0 \vec{E}_0) \cos \omega_0 t = \vec{M}_0(\omega_0) \cos \omega_0 t \\ \vec{M}(\omega_0 - \omega_k) &= \frac{1}{2} (Q_{ko} \alpha_k' \vec{E}_0) \cos [(\omega_0 - \omega_k)t - \delta_k] \\ &= M_0(\omega_0 - \omega_k) \cos [(\omega_0 - \omega_k)t - \delta_k] \\ \vec{M}(\omega_0 + \omega_k) &= \frac{1}{2} (Q_{ko} \alpha_k' \vec{E}_0) \cos [(\omega_0 + \omega_k)t + \delta_k] \\ &= M_0(\omega_0 + \omega_k) \cos [(\omega_0 + \omega_k)t + \delta_k] \end{aligned}$$

onde $\vec{M}_0(\omega_0)$, $\vec{M}_0(\omega_0 - \omega_k)$ e $\vec{M}_0(\omega_0 + \omega_k)$ são as amplitudes dos dipolos induzidos, a equação (X) torna-se:

$$\vec{M} = \vec{M}(\omega_0) + \vec{M}(\omega_0 - \omega_k) + \vec{M}(\omega_0 + \omega_k) \quad (\text{XI})$$

com os três termos do lado direito da equação (XI) correspondendo, respectivamente, ao espalhamento Rayleigh, ao espalhamento Raman Stokes e ao espalhamento Raman anti-Stokes.

Fazendo-se algumas suposições (25) é possível mostrar-se que o operador quântico polarizabilidade molecular é dado por

$$[\alpha_{ij}]_{mn} = \int \psi_n^* \alpha \psi_m d\tau \quad (\text{XII})$$

onde $[\alpha_{ij}]_{mn}$ é a variação do elemento ij da polarização molecular quando o sistema passa do estado m para o estado n e as funções de onda ψ_m e ψ_n representam os estados m e n .

Desenvolvendo-se a expressão (XII) numa série de Taylor obtém-se:

$$[\alpha_{ij}]_{mn} = \int \psi_n^* \alpha_0 \psi_m d\tau + \sum_a \frac{\partial \alpha}{\partial Q_a} \int \psi_n^* Q_a \psi_m d\tau + \dots \quad (\text{XIII})$$

que torna-se

$$[\alpha_{ij}]_{mn} = \alpha_0 \int \psi_n^* \psi_m d\tau + \frac{\partial \alpha}{\partial Q_{mn}} \int \psi_n^* Q_{mn} \psi_m d\tau \quad (\text{XIV})$$

se as coordenadas Q_a foram consideradas as coordenadas normais. O primeiro termo da direita da equação (XIV) representa o espalhamento Rayleigh e o segundo termo o espalhamento Raman.

Agora podemos perguntar: que transições podem ser observadas pelo espalhamento Raman e quais são proibidas? Seja \hat{R} um operador que representa uma operação de simetria na molécula que a deixa numa posição análoga à posição anterior a operação de simetria ter sido realizada. Este operador \hat{R} portanto comutará com o operador hamiltoniano \hat{H} ,

$$[\hat{R}, \hat{H}] = 0 \quad (\text{XV})$$

o que implicará na existência de uma base completa de funções de onda simultânea para os dois operadores. Isto significa que as vibrações normais da molécula podem ser classificadas com respeito ao grupo pontual que ela pertence a partir de sua geometria (26), além das transições vibracionais que dão bandas ativas no Raman

$$\langle \psi_0 | \hat{Q} | \psi_0'' \rangle \neq 0 \quad (\text{XVI})$$

serem descobertas sem a necessidade do conhecimento das

funções de onda ψ' e ψ'' . (A referência 27 apresenta uma excelente discussão das regras de seleção a partir da teoria de grupos). Finalmente, após ser feita a classificação das transições segundo o grupo pontual da molécula, pode-se a partir de uma tabela de caracteres predizer-se os modos ativos no Raman.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WATSON, J.D.; CRICK, F.H.C.; - A STRUCTURE FOR DEOXYRIBOSE NUCLEIC ACID, *Nature*, 171, 737-738, 1953.
2. SEIDL, P.R.- A RMN E AS PROTEÍNAS, *Ciência Hoje*, Vol.10, nº 60. pg.16.
3. LAIDLAW, STURMAN, KOPPLE - EFFECT OF DIETARY TAURINE ON PLASMA AND BLOOD CELL TAURINE CONCENTRATIONS IN CATS, *J. Nutr.* 117: 1945-1949, 1987.
4. ROZEN, R.; SCRIVER, C.R.; RENAL TRANSPORT OF TAURINE ADAPTS TO PERTURBED TAURINE HOMEOSTASIS - *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 79. Nº 6, pp. 2101-2105.
5. KNOFF, STURMAN, ARMSTRONG, HAYES, - TAURINE: AN ESSENTIAL NUTRIENT FOR THE CAT, *J. Nutr.* 108: 773-778, 1978.
6. PASSANTES-MORALES, CHAPARRO, OTERO, - ESTUDIO CLINICO SOBRE EL EFECTO DE LA TAURINA EN EPILEPTICOS INCONTROLABLES - *Rev. Invest. Clín.* 33: 373-378, 1981.
7. HERZBERG, G., - INFRARED AND RAMAN SPECTRA OF POLYATOMIC MOLECULES, Van Nostrand Reinhold Company, New York, N.Y., 1945.
8. WYCKOFF, R.W.G., - CRYSTAL STRUCTURES, V. 5, The Structures of Aliphatic Compounds, 2^a Ed., 1966, Interscience Publishers.

9. SUTHERLAND, H.H.; YOUNG, D.W., - THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF TAURINE, *Acta Cryst.* (1963). 16, 897.
10. OKAYA, Y., - REFINEMENT OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF TAURINE, 2-AMINO-ETHYLSULFONIC ACID - AN EXAMPLE OF COMPUTER - CONTROLLED EXPERIMENTATION, *Acta Cryst.* (1966). 21, 726.
11. O'CONNELL, A.M., - THE INFLUENCE OF VALENCE ELECTRON SCATTERING ON THE RESULTS OF X-RAY STRUCTURE ANALYSES, *Acta Cryst.* (1969). B24, 1273.
12. MITRA, S.S., - VIBRATION SPECTRA OF SOLIDS in SOLID STATE PHYSICS, V. 13, 1962, Academic Press.
13. BOUGEARD, D., - PHASE TRANSITION AND VIBRATIONAL SPECTRA OF L-LEUCINE, *Phys. Chem.* 87, 279-283 (1983).
14. GARRIGOU-LAGRANGE, C., - ANALYSE DES SPECTRES DE VIBRATION DE LA β -ALANINE, DE LA TAURINE ET DE LA CILIATINE- β , *Can. J. Chem.* 56, 663 (1978).
15. GRUNEMBERG, A.; BOUGEARD, D., - VIBRATIONAL SPECTRA AND CONFORMATIONAL PHASE TRANSITION OF CRYSTALLINE L-METHIONINE, *J. Mol. Struct.*, 160 (1987) 27-36.
16. SERRA, K.C., - TRANSIÇÕES DE FASE E EFEITOS ANARMÔNICOS EM MONOCRISTAIS DE KH_2PO_4 ESTUDADOS POR ESPALHAMENTO RAMAN, Tese de Mestrado UFC, 1987.
17. MOREIRA, S.G.C., - TRANSIÇÕES DE FASE NO KH_2PO_4 INDUZIDAS POR PRESSÃO UNIAXIAL, Tese de Mestrado UFC, 1989.
18. SILVA, M.A.A., - MEDIDAS DE CONSTANTE DIELÉTRICA NO KH_2PO_4 SUBMETIDO A CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E PRESSÃO UNIAXIAL, Tese de Mestrado UFC, 1990.

19. SILVA, J.A.F., - TRANSIÇÃO DE FASE E EFEITOS ANARMÔNICOS NO $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Tese de Mestrado UFC, 1985.
20. SILVA, J.A.F., et al - ORDER-DISORDER PHASE TRANSITION IN $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ CRYSTALS, J. Phys. C: Solid State Phys. 19 (1986).
21. JACKSON, J.D. - Eletrodinâmica Clássica-2^a ed. Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1983.
22. BERMEJO, D. - Introduccion a la Espectroscopia Raman, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-Sec. Geral da OEA, Washington, D.C.-1988.
23. SUSHCHINSKII, M.M. - Raman Spectra of Molecules and Crystals, Israel Program for Scientific Translations Ltd., 1972.
24. LONG, D.A. - Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, Inc., 1977.
25. ANDERSON, A. - Editor - The Raman Effect - volume 1: principles, Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1971.
26. FATELEY, Dollish, McDEVITT, Bentley - Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations: The Correlation Method, Wiley-Interscience.
27. LANDAU, Lifshitz - Mecânica Quântica: Teoria Não Relativista, Editora Mir, Moscou, 1985.