

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

**ESPECTROSCOPIA RAMAN NA L-VALINA DEUTERADA A  
BAIXAS TEMPERATURAS**

**Felipe Moreira Barboza**

Fortaleza, fevereiro de 2012

FELIPE MOREIRA BARBOZA

**ESPECTROSCÓPIA RAMAN NA L-VALINA DEUTERADA A BAIXAS  
TEMPERATURAS**

Dissertação apresentada ao curso de Pós  
Graduação em Física do Departamento de Física  
da Universidade Federal do Ceará, como parte  
dos requisitos à obtenção do título de Mestre em  
Física.

Orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Fortaleza-CE  
fevereiro de 2012

FELIPE MOREIRA BARBOZA

**ESPECTROSCÓPIA RAMAN NA L-VALINA DEUTERADA A BAIXAS  
TEMPERATURAS**

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do título de Mestre em Física e aprovada em sua forma final pelo Curso de Mestrado em Física da Universidade Federal do Ceará.

Fortaleza, 29 de fevereiro de 2012.

---

Professor e orientador Paulo de Tarso Cavalcante Freire, Dr.  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Josué Mendes de Souza Filho, Dr.  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Alexandre Magno, Dr.  
Universidade Regional do Cariri

Dedico esse trabalho aos meus pais Ailton e Airla, família e amigos.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca do Curso de Física

---

B214e Barboza, Felipe Moreira  
Espectroscopia Raman na L-valina deuturada a baixas temperaturas.  
/ Felipe Moreira Barboza. – Fortaleza: [s.n], 2012.  
62 f.: Il.col., enc.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de  
Ciências, Departamento de Física, Fortaleza, 2012.  
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.

1. Raman, Espectroscopia . 2. Vibrações moleculares. 3. L-Valina  
Hidrogenada. I. Título.

---

CDD 535.846

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por ajudar-me a atingir todos os objetivos e sonhos.

Agradeço, em especial, aos meus pais José Ailton Leão Barboza e Airla Gomes Moreira Barboza por dar-me estrutura, força, em momentos complicados e por estarem sempre dispostos a me apoiarem.

Agradeço aos familiares mais próximos (irmão, primos, tios, etc.) pelo apoio nessa longa jornada.

Agradeço aos meus amigos por estarem sempre ao meu lado me dando conselhos e me ajudando em quaisquer situações.

Agradeço a CAPES, Universidade Federal do Ceará e Instituto Federal do Ceará (Campus Tianguá) por tornar possível a construção e conclusão desse trabalho.

Agradeço a Professora Gardênia pela ajuda e apoio na realização deste trabalho.

Agradecimento ao professor e orientador Paulo de Tarso Cavalcante Freire pelo grandiosa ajuda, conselhos e ensinamentos.

“O homem que sabe reconhecer os limites da sua própria inteligência está mais perto da  
perfeição”

Johann Goethe

## RESUMO

A deuteração de uma determinada amostra permite fazer a identificação de vários tipos de vibrações, comparando-se o espectro vibracional com o de uma amostra hidrogenada. Neste trabalho estudou-se o comportamento vibracional da L-valina-d8 (99,8 átomo % D) através da técnica de espectroscopia Raman. Inicialmente revisitou-se o assinalamento de todos os modos vibracionais ativos no Raman, comparando-se com um estudo previamente realizado. Em particular foram identificadas diversas bandas associadas a vibrações do tipo estiramento do  $\text{NH}_3^+$  e estiramento do  $\text{CH}_3$ , entre outros, que são observadas na região entre 2000 e 2400  $\text{cm}^{-1}$ . Na segunda parte do trabalho foi realizado um estudo via espalhamento Raman dos modos vibracionais do cristal no intervalo de temperatura entre 100 e 300 K. Sabe-se da literatura que a L-valina hidrogenada apresenta uma transição de fase em torno de 110 K. Uma vez que nos cristais deuterados as ligações de hidrogênio via o efeito Ubbelohde tendem a ser mais fracas, uma análise comparativa entre as amostras hidrogenada e deuterada se faz necessário. Em particular, num estudo realizado na L-alanina descobriu-se que a deuteração induz a formação de uma nova fase em baixas temperaturas. No caso da L-valina, pelo menos no intervalo de temperatura investigado, não foi possível observar nenhuma mudança nos espectros Raman que pudessem ser associadas a uma transição de fase estrutural. De fato, tanto na região dos modos externos, quanto na região dos modos internos nenhuma grande modificação é verificada. Isso implica que a estrutura da L-valina-d8 é estável no intervalo de 100-300 K. Uma discussão acerca da diferença do comportamento a baixas temperaturas dos cristais de L-valina e de L-alanina nas formas hidrogenadas e deuteradas é também fornecida no presente trabalho.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, vibrações moleculares, L-valina deuterada, baixas temperaturas



## ABSTRACT

Deuteration allows the identification of several species of vibrations, through the comparison of vibrational spectra of the deuterated and hydrogenated samples. In this work we base studied the vibrational properties of L-valine-d8 (99,8 % atom % D) through the Raman spectroscopy technique. At first, the assignment of all Raman active vibrational modes of L-valine was revisited, and a comparison with a previous work was done. In particular, several bands associated to stretching of  $\text{NH}_3^+$  and stretching of  $\text{CH}_3$ , among others, which are observed in the interval  $2000 - 2400 \text{ cm}^{-1}$  were assigned. In the second part of the work, again using Raman spectroscopy, it was studied the vibrational modes of the crystal in the temperature range  $100 - 300 \text{ K}$ . It is known from literature that hydrogenated L-valine undergoes a phase transition at about  $110 \text{ K}$ . It is also known that in deuterated crystals hydrogen bands - through Ubbelohde effect - tend to be less strange and, as a consequence, a comparative analyses between the deuterated and hydrogenated samples is very important. In a previous work on L-alanine it was observed that deuteration induces a new phase at low temperatures. In the investigation on L-valine, at least in the temperature range studied, it was not possible to note any change in the Raman spectra which could be associated to a structural phase transition. Both in the external modes region any great change is verified. As a consequence, we can infer that L-valine-d8 is stable between  $100$  and  $300 \text{ K}$ . A discussion about the difference behaviors at low temperatures of L-valine and L-alanine (both deuterated and hydrogenated) is also furnished in the present work.

Keywords: Raman Spectroscopy, molecular vibrations, L-valine deuterated, low temperatures

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema representativo da distribuição de coordenadas para cada átomo. No total são necessárias 12 coordenadas para descrição do movimento.....	3
Figura 2.2: Representação de uma molécula diatômica.....	5
Figura 2.3: Diagrama de energia potencial para o oscilador harmônico.....	10
Figura 2.4: Esquema representativo de uma molécula triatômica linear.....	14
Figura 2.5: Representação dos modos normais de vibração da molécula de CO <sub>2</sub> .....	18
Figura 2.6: Modos de vibração para uma molécula do tipo A <sub>3</sub> .....	26
Figura 2.7: Espalhamento da luz incidente.....	29
Figura 2.8: Espectro Raman de CCl <sub>4</sub> .....	28
Figura 2.9: Esquema geral representando o espalhamento da luz.....	31
Figura 3.1: Esquema dos principais componentes do aparato experimental de um laboratório de espectroscopia Raman para baixas temperaturas.....	33
Figura 3.2: Aparato básico do espectrômetro por transformada de Fourier.....	33
Figura 3.3: Espectrômetro T64000 (fabricante Horiba Jobin Yvon).....	34
Figura 4.1: Espectro FT-Raman da L-valina deuterada (d <sub>8</sub> ) obtido à temperatura ambiente.....	37
Figura 4.2: Espectro FT - Raman da L - valina deuterada (d <sub>8</sub> ) obtido à temperatura ambiente no intervalo entre 50 e 600 cm <sup>-1</sup> .....	37
Figura 4.3: Espectro FT-Raman da L-valina deuterada (d <sub>8</sub> ) obtido à temperatura ambiente no intervalo entre 600 e 1150 cm <sup>-1</sup> .....	40
Figura 4.4: FT-Raman da L-valina deuterada (d <sub>8</sub> ) obtido à temperatura ambiente no intervalo entre 1150 e 1700 cm <sup>-1</sup> .....	42
Figura 4.5: Espectro FT-Raman da L-valina deuterada (d <sub>8</sub> ) obtido à temperatura ambiente no intervalo entre 2000 e 2300 cm <sup>-1</sup> .....	43

Figura 4.6: Espectros Raman da L-valina deuterada no intervalo de 50 a 250 $\text{cm}^{-1}$ para temperatura entre 100 e 300 K.....	47
Figura 4.7: Gráfico da frequência <i>versus</i> temperatura para os modos observados na região entre 50 a 250 $\text{cm}^{-1}$ .....	48
Figura 4.8: Espectros Raman da L-valina deuterada no intervalo de 200 a 700 $\text{cm}^{-1}$ para temperatura entre 100 e 300 K.....	49
Figura 4.9: Gráfico da frequência <i>versus</i> temperatura para os modos observados na região entre 200 a 700 $\text{cm}^{-1}$ .....	49
Figura 4.10: Espectros Raman da L-valina deuterada no intervalo de 700 a 1300 $\text{cm}^{-1}$ para temperatura entre 100 e 300 K.....	50
Figura 4.11: Gráfico da frequência <i>versus</i> temperatura para os modos observados na região entre 700 a 1300 $\text{cm}^{-1}$ .....	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Coordenadas cartesianas para cada modo vibracional.....	24
Tabela 4.1: Principais bandas Raman observadas no espectro da L-valina deuterada e classificação tentativa dos modos de vibração baseado na Ref.[24].....	45
Tabela 4.1: Principais bandas Raman observadas no espectro da L-valina deuterada e classificação tentativa dos modos de vibração baseado na Ref.[24] (Continuação).....	46
Tabela 4.2: Tabela relacionando os modos de vibração e os respectivos $d\omega/dt$ .....	53
Tabela 4.2 (Continuação): Tabela relacionando os modos de vibração e os respectivos $d\omega/dt$ .....	53

## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
SÚMARIO	xii
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 ASPECTOS TEÓRICOS</b> .....	<b>3</b>
2.1 VIBRAÇÕES MOLECULARES.....	3
2.1.1 Pequenas oscilações.....	4
2.1.2 Vibrações de moléculas diatômicas.....	5
2.1.3 Vibrações de moléculas poliatômicas.....	11
2.2 EFEITO RAMAN.....	24
2.2.1 Espalhamento Raman.....	25
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>32</b>
3.1 MEDIDAS DE ESPALHAMENTO RAMAN.....	32
3.1.1 Equipamentos utilizados nas medições de espalhamento Raman a temperatura ambiente ( <i>FTIR-Raman</i> ).....	33
3.1.2 Equipamentos utilizados em medidas Raman a baixas temperatura.....	34
3.1.3 A amostra.....	34
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>35</b>
4.1 ESPALHAMENTO RAMAN EM CRISTAIS DE L – VALINA.....	35
4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN À TEMPERATURA AMBIENTE.....	36

4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	46
<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>57</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>59</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem aumentado o interesse nas propriedades vibracionais de cristais de aminoácidos e, em conseqüência, a quantidade de trabalhos publicados na literatura. Este interesse é conseqüência do fato dos aminoácidos serem algumas das mais simples substâncias orgânicas cujos cristais formam ligações de hidrogênio quando no estado sólido. As ligações de hidrogênio, como é bem conhecido, desempenham um papel fundamental em diversos processos biológicos, em especial na forma como algumas enzimas atuam nos organismos vivos. Em outras palavras, as ligações de hidrogênio são fundamentais para a ocorrência de vários processos bioquímicos relacionados à vida [1].

Entender, então, como ocorrem as ligações de hidrogênio, como elas podem ser destruídas ou apenas como elas podem ser modificadas, é um objeto de investigação bastante interessante. A distorção de uma ligação de hidrogênio pode ser conseguida tanto modificando o ambiente cristalino da molécula quanto mudando as condições termodinâmicas do cristal.

Uma das maneiras de modificar as ligações de hidrogênio é através da deuteração, isto é, substituindo-se alguns átomos de hidrogênio por deutério. Este processo vem sendo realizado há várias décadas, embora originalmente os estudos tivessem apenas o intuito de verificar mudanças nas dimensões das referidas ligações [2-5]. Assim, Ubbelohde e outros colaboradores fizeram um estudo comparativo em centenas de materiais para descobrir como a deuteração modifica as dimensões das ligações de hidrogênio [6]. Descobriu-se que de uma forma geral quando se deutera uma substância as dimensões da ligação de hidrogênio tornam-se maiores, sendo esse fenômeno atualmente conhecido como *efeito Ubbelohde*.

Uma outra questão, mais recente, diz respeito à influência das modificações no tamanho das ligações de hidrogênio sobre a estabilidade de uma determinada estrutura cristalina. Isto porque em cristais moleculares que apresentam ligações de hidrogênio, geralmente são elas que são as principais responsáveis pela estabilidade de toda a estrutura cristal.

No que diz respeito aos cristais de aminoácidos alguns poucos estudos sobre o efeito da deuteração foram realizados até o momento. Por exemplo, uma investigação levada a cabo na L-alanina com cristais hidrogenados, parcial e totalmente deutерados permitiu a realização da identificação de todos os modos normais de vibração do material [7]. Posteriormente, ainda

na alanina, descobriu-se que a deuteração total, ou seja, a substituição de todos os átomos de hidrogênio da molécula por deutério induz a ocorrência de uma transição de fase estrutural a baixas temperaturas [8, 9]. Esta nova fase foi entendida como resultado da mudança de estabilidade da estrutura cristalina pela modificação nas dimensões das ligações de hidrogênio, embora a variação das dimensões pela deuteração não sejam tão grandes no caso da L-alanina.

O objetivo desta Dissertação é realizar um estudo de espectroscopia raman na L-valina d8, ou seja, a L-valina parcialmente deuturada, uma vez que dos 11 átomos de hidrogênio existentes na molécula, oito deles foram trocados por deutérios. Com este material investigam-se dois pontos principais. O primeiro trata do assinalamento dos modos normais de vibração da L-valina, revisitando-se assim o trabalho de Sabino [10], que já investigara este mesmo aspecto. O segundo ponto diz respeito ao comportamento vibracional da L-valina deuturada sob condições de baixas temperaturas. Num estudo anterior descobriu-se que a L-valina hidrogenada, isto é, a L-valina sem nenhum átomo de hidrogênio substituído por deutério, quando resfriada, sofre uma transição de fase em torno de 110 K [11]. Fazendo-se um estudo dos modos vibracionais da L-valina deuturada a baixas temperaturas, qual seria o comportamento revelado por uma tal investigação? Isto é o que se procurará também responder neste trabalho.

Esta Dissertação está dividida da seguinte maneira. O capítulo 1 é composto por esta breve introdução. O capítulo 2 trata dos aspectos teóricos onde é feita uma discussão detalhada sobre os modos normais de vibração em um material e sobre o significado do espalhamento Raman, que é o efeito físico utilizado neste estudo. O capítulo 3 trata dos aspectos experimentais, ou seja, da descrição das amostras usadas neste estudo e no aparato experimental para realizar as medidas de espalhamento Raman. O capítulo 4 refere-se aos resultados e à discussão e interpretação dos mesmos. Nele são apresentados o espectro Raman da L-valina deuturada e um assinalamento dos modos normais de vibração. Depois é feita a análise dos modos normais de vibração do material quando a temperatura é baixada de 300 K até cerca de 100 K, quando também uma comparação com o resultado da L-valina hidrogenada é realizado. Finalmente, no capítulo 5 são fornecidas as conclusões e as perspectivas de trabalhos futuros.



## 2. ASPECTOS TEÓRICOS

### 2.1. VIBRAÇÕES MOLECULARES

Moléculas são compostas por átomos os quais possuem uma determinada massa e são vinculados uns aos outros por ligações químicas com características elásticas. Com isso, estes realizam movimentos periódicos, ou seja, realizam movimentos vibracionais para certos graus de liberdade. O movimento relativo de todos os átomos de uma molécula pode ser considerado como uma superposição de modos normais de vibração, de forma que todos os átomos vibrem em fase e com a mesma frequência. Para descrever o movimento de vibração das moléculas faremos a escolha de trabalharmos com o sistema de coordenadas Cartesiano, no qual,  $x_k$ ,  $y_k$  e  $z_k$  determinam a posição de cada átomo nesse sistema de referência. Portanto, considerando uma molécula formada por  $N$  átomos precisaremos de  $3N$  coordenadas para descrever o movimento, haverá  $3N$  graus de liberdade correspondentes.

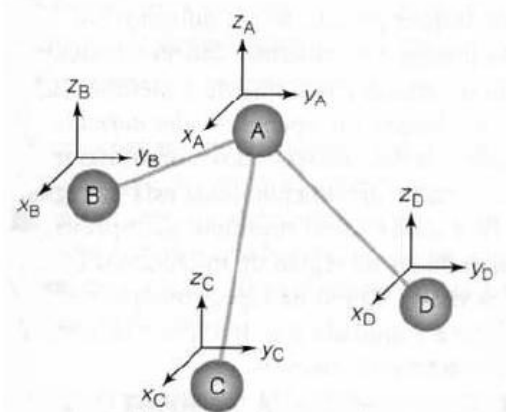


Figura 2.1: Esquema representativo da distribuição de coordenadas para cada átomo. No total são necessárias 12 coordenadas para descrição do movimento [12]

Porém, para o estudo das vibrações moleculares não estamos interessados no movimento translacional do sistema como um todo, ou seja, podemos descartar o movimento de translação do centro de massa da molécula (três coordenadas translacionais). Além disso, para moléculas não lineares, mais três graus de liberdade, correspondentes ao movimento de rotação da molécula, podem ser desprezados. Então,  $3N - 6$  coordenadas definem o movimento relativo dos átomos para uma orientação fixa do sistema como um todo, em outras palavras, o sistema possui  $3N - 6$  modos normais de vibração. No caso de moléculas lineares duas coordenadas são suficientes para fixar uma orientação, considerando os núcleos como

pontuais não temos rotação no eixo da molécula o que implica na existência de  $3N - 5$  modos normais de vibração.

Para exemplificar o que foi discutido acima, consideremos uma molécula triatômica XYZ. Para o caso em que essa molécula é não linear as posições relativas dos átomos são dadas pelas distâncias internucleares, XY, YZ, XZ; isto significa que existem **3** ( $3N - 6 = 3$ ) modos normais de vibração. Se a molécula for linear as posições relativas serão dadas pelas distâncias XY e YZ e dois ângulos, um ângulo XYZ e o ângulo formado pelo plano XYZ no deslocamento dos átomos. Teremos com isso **4** ( $3N - 5 = 4$ ) modos normais definindo a vibração molecular.

### 2.1.1. Pequenas oscilações

Uma forma simples para o estudo das vibrações moleculares é considerar os átomos constituintes da molécula como sendo massas pontuais ligadas por molas de massas desprezíveis, sendo estas correspondentes às ligações químicas. Trataremos do caso em que os átomos realizam oscilações do tipo harmônicas, para isso, devemos considerar que estes sofram pequenos desvios em relação à posição de equilíbrio.

A importância no fato de considerarmos pequenas oscilações está na expressão da energia potencial do sistema. De uma forma geral, seja a função energia potencial  $V = V(x_1, x_2, \dots)$ , considerando que a função  $V$  passe por um mínimo no ponto  $(x_{01}, x_{02}, \dots)$ , temos

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x_k}\right)_0 = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_k \partial x_j}\right)_0 > 0$$

Expandindo a função energia potencial numa série de Taylor em torno da posição de equilíbrio  $(x_{01}, x_{02}, \dots)$ , teremos:

$$V = V_0 + \sum_k \left(\frac{\partial V}{\partial x_k}\right)_0 (x_k - x_{0k}) + \frac{1}{2!} \sum_k \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_k \partial x_j}\right)_0 (x_k - x_{0k})(x_j - x_{0j}) + \dots$$

No ponto de equilíbrio a função energia potencial obedece à condição de mínimo definida acima e como  $V_0$  independe das coordenadas, este não contribui com o problema vibracional, com isso, podemos fazer  $V_0 = 0$ . Os termos cúbicos e de maior ordem são difíceis de serem

determinados, pois possuem componentes com valores muito pequenos. Sendo assim, uma aproximação aceitável para o potencial de partículas movimentando-se como osciladores harmônicos será

$$V = \frac{1}{2!} \sum_k \sum_j \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_k \partial x_j} \right)_0 (x_k - x_{0k})(x_j - x_{0j})$$

Fazendo a substituição  $q_k = x_k - x_{0k}$ , na equação acima, teremos:

$$V = \frac{1}{2!} \sum_k \sum_j \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_k \partial x_j} \right)_0 (q_k)(q_j) \quad (2.1)$$

### 2.1.2. Vibrações de moléculas diatômicas

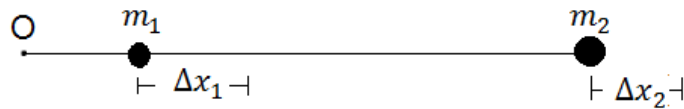


Figura 2.2: Representação de uma molécula diatômica

Consideremos uma molécula diatômica formada por duas massas pontuais  $m_1$  e  $m_2$  (massas dos átomos) ligadas por uma mola (representando a ligação química molecular) cuja constante de força é dada por  $k$ .

Utilizando o sistema de eixos cartesianos para localizar os átomos de massas  $m_1$  e  $m_2$ , designaremos por  $x_{01}$  e  $x_{02}$ , respectivamente, as posições de equilíbrio destes.

Quando a molécula está vibrando, os átomos de massas  $m_1$  e  $m_2$  sofrem pequenos deslocamentos  $\Delta x_1$  e  $\Delta x_2$ , respectivamente, em relação à posição de equilíbrio. Com isso, as energias cinética e potencial do sistema podem ser expressas segundo as equações:

$$V = \frac{1}{2} k (\Delta x_1 - \Delta x_2)^2 \quad \text{e} \quad T = \frac{1}{2} (m_1 \dot{\Delta x}_1^2 + m_2 \dot{\Delta x}_2^2) \quad (2.2)$$

A idéia fundamental aqui é resolver o sistema originado pelas equações de Lagrange para as coordenadas  $\Delta x_1$  e  $\Delta x_2$  com o intuito de obtermos informações sobre o movimento

molecular. Desta forma, para simplificar faremos a substituição  $q_1 = \Delta x_1$  e  $q_2 = \Delta x_2$ , na equação 2.2, resultando

$$V = \frac{1}{2}k(q_1 - q_2)^2 \quad \text{e} \quad T = \frac{1}{2}(m_1\dot{q}_1^2 + m_2\dot{q}_2^2) \quad (2.3)$$

A Lagrangiana para um sistema cuja região de atuação seja a da mecânica Newtoniana é definida por

$$L = T - V \quad (2.4)$$

Substituindo a equação 2.3 na 2.4, a função Lagrangiana toma a forma

$$L = \frac{1}{2}(m_1\dot{q}_1^2 + m_2\dot{q}_2^2) - \frac{1}{2}k(q_2 - q_1)^2 \quad (2.5)$$

Pela equação de Lagrange para as coordenadas  $q_k$ 's, com  $k = 1$  ou  $2$ .

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right] - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0$$

Substituindo a função Lagrangiana (Equação 2.5) nesta, resulta nas seguintes equações diferenciais

$$m_1\ddot{q}_1 - k(q_2 - q_1) = 0 \quad (2.6)$$

$$m_2\ddot{q}_2 + k(q_2 - q_1) = 0$$

As equações acima formam um sistema de equações homogêneas de segunda ordem, supondo como soluções desse sistema as expressões  $q_1 = A_1 \cos(2\pi vt + \varphi)$  e  $q_2 = A_2 \cos(2\pi vt + \varphi)$ , teremos:

$$-4\pi^2 v^2 m_1 A_1 - k(A_2 - A_1) = 0 \quad (2.7)$$

$$-4\pi^2 v^2 m_2 A_2 + k(A_2 - A_1) = 0$$

Reescrevendo segundo os termos  $A_2$  e  $A_1$ :

$$\begin{aligned}(4\pi^2 v^2 m_1 - k)A_1 + kA_2 &= 0 \\ kA_1 + (4\pi^2 v^2 m_2 - k)A_2 &= 0\end{aligned}\tag{2.8}$$

As expressões acima formam um sistema de equações lineares homogêneas, para este ter solução, diferente da trivial  $A_2 = A_1 = 0$ , o determinante dos coeficientes das amplitudes deve ser nulo, ou seja:

$$\begin{vmatrix} 4\pi^2 v^2 m_1 - k & k \\ k & 4\pi^2 v^2 m_2 - k \end{vmatrix} = 0$$

O presente determinante, denominado determinante da equação secular, nos permite chegar ao seguinte resultado:

$$\begin{aligned}4\pi^2 v^2 [(4\pi^2 v^2 m_1 m_2 - (m_1 + m_2)k)] &= 0 \\ \Rightarrow \\ \frac{4\pi^2 v^2}{(m_1 + m_2)} \left[ \frac{4\pi^2 v^2 m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} - k \right] &= 0\end{aligned}\tag{2.9}$$

Definindo  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  como a massa reduzida do sistema em estudo, pode-se escrever:

$$\frac{4\pi^2 v^2}{(m_1 + m_2)} [4\pi^2 v^2 \mu - k] = 0$$

A equação acima fornece as raízes:

$$v_1 = 0$$

$$v_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

A primeira frequência de vibração,  $v_1 = 0$ , corresponde ao fato de termos um simples movimento de translação, isto é, os dois átomos movendo-se como um corpo rígido. Substituindo a primeira frequência na equação 2.8, resulta:  $A_1 = A_2 = A$ , e as expressões para  $q_1$  e  $q_2$  tornam-se

$$q_1 = q_2 = A \cos \varphi = \text{constante}$$

Que corresponde a um simples movimento de translação do centro de massa da molécula já que os átomos deslocam-se com mesma magnitude.

Substituindo a segunda destas frequências,  $v_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ , na equação 2.8:

$$\left[ -\frac{k}{\mu} m_1 + k \right] A_1 - k A_2 = 0$$

$$\left[ -\frac{k}{\mu} m_2 + k \right] A_2 - k A_1 = 0$$

Somando membro a membro e fazendo algumas manipulações algébricas teremos:  $-(k/\mu)(m_1 A_1 + m_2 A_2) = 0$  ou  $A_1/A_2 = -m_2/m_1$ , que nos leva ao resultado,  $q_1/q_2 = -m_2/m_1$ . Mostrando que as partículas realizam movimento oscilatório em sentidos opostos e com amplitudes inversamente proporcionais às suas massas.

Segundo o modelo clássico do oscilador harmônico para moléculas diatômicas, a energia total do sistema é dada por

$$E = T + V$$

⇒

$$E = \frac{1}{2} (m_1 \dot{q}_1^2 + m_2 \dot{q}_2^2) + \frac{1}{2} k (q_1 - q_2)^2$$

Pelas funções  $q_1 = -A_2 \frac{m_2}{m_1} \cos(2\pi vt + \varphi)$  e  $q_2 = A_2 \cos(2\pi vt + \varphi)$  e fazendo  $A = m_1 A_1$ , obtemos

$$E = 2\pi^2 v^2 A^2 \mu \sin^2(2\pi vt + \varphi) + 2\pi^2 v^2 A^2 \mu \cos^2(2\pi vt + \varphi)$$

$\Rightarrow$

$$E = 2\pi^2 v^2 A^2 \mu = \text{constante}$$

Classicamente a amplitude de vibração harmônica pode possuir qualquer valor dentro de uma distribuição contínua de energia. Porém, a mecânica quântica restringe os possíveis valores de energia para quantidades discretas, ou seja, os osciladores podem estar apenas em estados de energia bem definidos.

Conforme os conceitos da mecânica quântica, o comportamento vibracional de uma molécula diatômica pode ser estudado como o movimento de uma partícula de massa  $\mu$  ( $\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$ ) cujo potencial é expresso pela equação

$$V = k \frac{q^2}{2}$$

Redigindo a equação de Schrödinger para uma molécula diatômica levando em consideração a forma do potencial acima citado

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E - k \frac{q^2}{2} \right) \psi = 0$$

O conjunto de autovalores de energia para essa equação é dado por:

$$E_n = hv \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

sendo  $v$  o valor da frequência do oscilador harmônico clássico e  $v$  é denominado de número quântico vibracional, este pode assumir o valor de qualquer número inteiro e positivo. As

autofunções correspondentes ao conjunto de soluções para o movimento oscilatório em questão serão

$$\psi_n = \frac{(\alpha/\pi)^{1/4}}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\alpha q^2/2} H_n(\sqrt{\alpha}q)$$

onde as funções  $H_n(\sqrt{\alpha}q)$  são denominadas de polinômios de Hermite e quanto aos  $\alpha$ 's estes foram definidos por  $\alpha = 2\pi\sqrt{\mu k/h}$ .

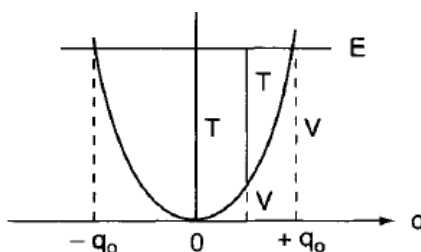


Figura 2.3: Diagrama de energia potencial para o oscilador harmônico [14]

Classicamente a energia total do sistema torna-se nula quando  $q$  vai à zero. Contudo, o estado de mais baixa energia ( $n = 0$ ), tomando como base a teoria quântica, é diferente de zero e tem energia  $h\nu/2$ . Este resultado vai de acordo com o princípio da incerteza, já que as grandezas energia ( $E$ ) e posição ( $q$ ) são incompatíveis, ou seja, elas não podem ser perfeitamente determinadas (o que acontece no tratamento clássico). Além disso, como citado anteriormente, a energia total do sistema varia continuamente no modelo clássico enquanto que para a mecânica quântica a variação de energia acontece em unidades de  $h\nu$ . Com base na mecânica clássica, as oscilações ficam confinadas em uma parábola (figura 2.3), enquanto que quanticamente existe uma probabilidade de encontrarmos valores de  $q$  fora da parábola.

### 2.1.3. Vibrações de moléculas poliatômicas

No estudo das vibrações de moléculas diatômicas, o movimento vibracional ocorria unicamente ao longo da ligação química entre os átomos, ou seja, para esse tipo de molécula existia apenas o movimento de estiramento da ligação. Porém, para moléculas poliatômicas, a situação é um pouco mais complicada, pois cada átomo realiza um movimento oscilatório



próprio. Contudo, podemos tratar essas vibrações como uma superposição de modos normais de vibração que levam a um conjunto de equações independentes umas das outras.



Figura 2.4: Esquema representativo de uma molécula triatômica linear

Para tornar mais claro o entendimento sobre modos normais de vibração, consideremos o exemplo de uma molécula triatômica, linear e simétrica, iremos analisar os modos longitudinais de vibração desta. Utilizando o modelo de massas pontuais indicado na figura 3, sendo  $x_{01}$ ,  $x_{02}$  e  $x_{03}$  as posições de equilíbrio dos átomos de massas  $m_1$ ,  $m_2$  e  $m_3$ , respectivamente. Para pequenas oscilações, a energia potencial do sistema pode ser escrita por:

$$V = \frac{1}{2}k(\Delta x_1 - \Delta x_2)^2 + \frac{1}{2}k(\Delta x_3 - \Delta x_2)^2 \quad (2.10)$$

Fazendo a substituição  $q_1 = \Delta x_1$ ,  $q_2 = \Delta x_2$  e  $q_3 = \Delta x_3$ , para os deslocamentos infinitesimais em relação à posição de equilíbrio, a equação da energia potencial torna-se:

$$V = \frac{1}{2}k(q_1 - q_2)^2 + \frac{1}{2}k(q_3 - q_2)^2 \quad (2.11)$$

Para um sistema formado por três partículas a energia cinética tem a forma

$$T = \frac{1}{2}(m_1\dot{q}_1^2 + m_2\dot{q}_2^2 + m_3\dot{q}_3^2) \quad (2.12)$$

Contudo, uma molécula triatômica, simétrica e linear deve ter em suas extremidades átomos idênticos, logo,  $m_1 = m_3 = m$  e  $m_2 = M$ , a lagrangiana do sistema pode ser escrita por:

$$L = \frac{1}{2}m(\dot{q}_1^2 + \dot{q}_3^2) + \frac{1}{2}M\dot{q}_2^2 - \frac{1}{2}k[(q_1 - q_2)^2 + (q_3 - q_2)^2] \quad (2.13)$$

Conforme o procedido para uma molécula diatômica, utilizaremos a equação de Lagrange com o intuito de obtermos o determinante da equação secular resultante das equações do movimento e a partir dessa obtermos as frequências de vibração. Sendo assim:

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right] - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0$$

onde  $k = 1, 2$  ou  $3$ .

Substituindo a equação 2.13 na equação do movimento de Lagrange obtemos o sistema de três equações dado por:

$$m\ddot{q}_1 + kq_1 - kq_2 = 0,$$

$$M\ddot{q}_2 - kq_1 + 2kq_2 - kq_3 = 0 \quad (2.14)$$

$$m\ddot{q}_3 - kq_2 + kq_3 = 0.$$

Procurando uma solução do tipo  $q_k = A_k e^{(2\pi t)i}$ , as equações anteriores levam ao resultado

$$(k - m4\pi^2 v^2)A_1 - kA_2 = 0,$$

$$kA_1 - (2k - M4\pi^2 v^2)A_2 + kA_3 = 0, \quad (2.15)$$

$$kA_2 - (k - m4\pi^2 v^2)A_3 = 0.$$

Para que o sistema dos coeficientes das amplitudes possua solução distinta da trivial,  $A_1 = A_2 = A_3 = 0$ , devemos ter

$$\begin{vmatrix} k - 4\pi^2 v^2 m & -k & 0 \\ k & -(2k - 4\pi^2 v^2 M) & k \\ 0 & k & -(k - 4\pi^2 v^2 m) \end{vmatrix} = 0$$

Resolvendo o determinante acima, obtém-se

$$4\pi^2 v^2 (k - 4\pi^2 v^2 m)(4\pi^2 v^2 mM - 2km - kM) = 0$$

As possíveis raízes da equação acima são

$$v_1 = 0,$$

$$v_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}},$$

$$v_3 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m} \left(1 + \frac{2m}{M}\right)}.$$

Para entendermos o significado de cada uma destes valores precisamos encontrar relações entre as amplitudes de cada átomo constituinte da molécula. Desta forma, partindo da frequência,  $v_1 = 0$ , a equação 2.15 torna-se

$$kA_1 - kA_2 = 0$$

$$-kA_1 + 2kA_2 - kA_3 = 0$$

⇒

$$A_1 = A_2$$

$$A_2 = A_3.$$

Do resultado acima conclui - se que,  $A_1 = A_2 = A_3 = A$ . A expressão para as coordenadas  $q_k$ 's fica:

$$q_k = A$$

Neste caso os átomos realizam movimento puramente translacional, ou seja, não existe movimento relativo entre estes e a molécula se move equivalente a um corpo rígido.

Para a frequência,  $\nu_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ , resulta da equação 2.15

$$A_2 = 0$$

$$A_1 = -A_3.$$

Semelhante ao que tivemos para uma molécula diatômica, o resultado acima mostra que o átomo de massa  $M$  permanece fixo enquanto os átomos de massa  $m$  realizam movimento oscilatório se deslocando em direções opostas.

Analisando a frequência,  $\nu_3 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m} \left(1 + \frac{2m}{M}\right)}$ , temos

$$A_2 = -\frac{2m}{M} A_3$$

$$A_1 = \frac{4m^2}{M^2} A_3$$

Neste caso os átomos de massa  $m$  se movem em sentido oposto ao de massa  $M$ .

Contudo, as moléculas podem apresentar outros modos de vibração além dos longitudinais. Considerando o exemplo da molécula de  $\text{CO}_2$  (Figura 2.5), suponhamos que as ligações C – O sofram, simultaneamente, um estiramento, com isso as massas passam a oscilar em movimento de ida e volta, com frequência  $\nu_1$ , ao longo da direção da ligação. Este pode ser entendido como um dos modos normais de vibração denominado de modo simétrico. Agora, iremos considerar que uma ligação C – O seja esticada e a outra comprimida. Dessa forma, o sistema passa a oscilar com um novo modo normal de vibração, cuja frequência é dada por  $\nu_2$ , denominado de modo assimétrico. Finalmente, consideremos as três massas se movendo numa direção perpendicular, de forma simultânea. Este é um terceiro modo normal de vibração denominado de bidegenerado, pois neste caso, temos dois movimentos distintos que possuem a mesma frequência  $\nu_3$  (este modo é geralmente denominado de dobramento, que é uma tradução livre da palavra inglesa *bending*).

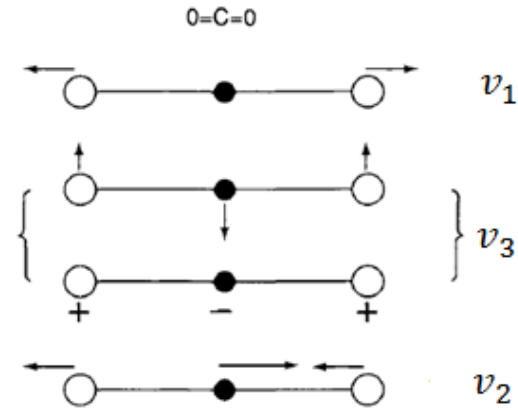


Figura 2.5: Representação dos modos normais de vibração da molécula de  $\text{CO}_2$  [14 - Modificada]

O sistema vibracional de moléculas poliatômicas pode ser descrito com base no conceito de coordenadas internas, já que este possibilita descrever a configuração das moléculas independentemente da posição destas no espaço. Impondo a condição de que o centro de massa da molécula permaneça fixo na origem do sistema de coordenadas cartesianas e que os eixos de rotação girem junto com a molécula, ou seja, que o momento angular seja nulo, desconsideramos os movimentos de translação e de rotação e podemos definir as  $3N - 6$  (ou  $3N - 5$  no caso de moléculas lineares) coordenadas internas.

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^N m_k \Delta x_k &= 0, \\ \sum_{k=1}^N m_k \Delta y_k &= 0, \\ \sum_{k=1}^N m_k \Delta z_k &= 0. \end{aligned} \quad (i)$$

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^N m_k (y_{0k} \Delta z_k - z_{0k} \Delta y_k) &= 0, \\ \sum_{k=1}^N m_k (z_{0k} \Delta x_k - x_{0k} \Delta z_k) &= 0, \\ \sum_{k=1}^N m_k (x_{0k} \Delta y_k - y_{0k} \Delta x_k) &= 0. \end{aligned} \quad (ii)$$

A energia cinética de uma molécula formada por  $N$  átomos pode ser escrita em termos das coordenadas cartesianas por:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N m_j \left[ \left( \frac{d\Delta x_j}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\Delta y_j}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\Delta z_j}{dt} \right)^2 \right]$$

Explicitando alguns termos na equação da energia cinética

$$T = \frac{1}{2} \left[ \left( \sqrt{m_1} \frac{d\Delta x_1}{dt} \right)^2 + \left( \sqrt{m_1} \frac{d\Delta y_1}{dt} \right)^2 + \left( \sqrt{m_1} \frac{d\Delta z_1}{dt} \right)^2 \right] \\ + \frac{1}{2} \left[ \left( \sqrt{m_2} \frac{d\Delta x_2}{dt} \right)^2 + \left( \sqrt{m_2} \frac{d\Delta y_2}{dt} \right)^2 + \left( \sqrt{m_2} \frac{d\Delta z_2}{dt} \right)^2 \right] + \dots$$

Reescrevendo a equação acima em termos das coordenadas,  $q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1$ , etc. Teremos:

$$T = \frac{1}{2} [(\dot{q}_1)^2 + (\dot{q}_2)^2 + (\dot{q}_3)^2] + \frac{1}{2} [(\dot{q}_4)^2 + (\dot{q}_5)^2 + (\dot{q}_6)^2] + \dots \\ \Rightarrow \\ T = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N} [\dot{q}_j^2] \quad (2.16)$$

De acordo com a equação 2.1, é possível escrevermos para a energia potencial da molécula

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} f_{kj}(q_k)(q_j) \quad (2.17)$$

O coeficiente  $f_{kj}$  que aparece na expressão acima trata-se da constante de força cuja dimensão possui a unidade inversa da massa,  $(massa)^{-1}$ , pela escolha que fizemos ao definirmos as coordenadas  $q_k$ 's.

Derivando a expressão da energia cinética em relação à velocidade  $\dot{q}_k$ , obtemos o momento linear associado à coordenada  $q_k$

$$p_k = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} = \dot{q}_k$$

Utilizando a função lagrangiana,  $L = T - V$ , e derivando a mesma com respeito à  $q_k$ , é possível escrevermos:

$$p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}$$

Segundo a equação de Lagrange para as coordenadas  $q_k$  resulta:

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right] - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0 \Rightarrow \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right] = \dot{p}_k = \frac{\partial L}{\partial q_k}$$

$$\dot{p}_k = \frac{\partial L}{\partial q_k}$$

Diferenciando a função supracitada (Lagrangiana)  $L(q_k, \dot{q}_k)$  e escrevendo o resultado, em termos, do momento linear associado à coordenada  $q_k$

$$dL = \sum_{k=1}^{3N} \left( \frac{\partial L}{\partial q_k} dq_k + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} d\dot{q}_k \right) = \sum_{k=1}^{3N} (\dot{p}_k dq_k + p_k d\dot{q}_k)$$

$$dL = \sum_{k=1}^{3N} (\dot{p}_k dq_k + p_k d\dot{q}_k) \quad (2.18)$$

Contudo, obtendo a igualdade

$$d \sum_{k=1}^{3N} (p_k q_k) = \sum_{k=1}^{3N} (\dot{q}_k dp_k + p_k \dot{q}_k)$$

e subtraindo membro a membro com a equação 2.18

$$d \sum_{k=1}^{3N} (p_k \dot{q}_k) - dL = \sum_{k=1}^{3N} (\dot{q}_k dp_k + p_k d\dot{q}_k - \dot{p}_k dq_k - p_k d\dot{q}_k)$$

$\Rightarrow$

$$d \left( \sum_{k=1}^{3N} p_k \dot{q}_k - L \right) = \sum_{k=1}^{3N} (\dot{q}_k dp_k - \dot{p}_k dq_k) \quad (2.19)$$

Definindo a Hamiltoniana,  $H(q, p)$ , do sistema como sendo a função tal que

$$H = \sum_{k=1}^{3N} p_k \dot{q}_k - L$$

e substituindo na equação 2.19, resulta

$$dH = \sum_{k=1}^{3N} (\dot{q}_k dp_k - \dot{p}_k dq_k) \quad (2.20)$$

Como a função hamiltoniana depende apenas das coordenadas da posição e momento linear, obtemos

$$dH = \sum_{k=1}^{3N} \left( \frac{\partial H}{\partial q_k} dq_k + \frac{\partial H}{\partial p_k} dp_k \right)$$

Uma comparação com a equação 2.20 leva-nos ao seguinte resultado

$$q_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad (2.21)$$

$$-\dot{p}_k = \frac{\partial H}{\partial q_k}$$



Estas são as chamadas equações de Hamilton. Quando esta função independe do tempo ela é a própria energia total do sistema, ou seja,  $H = T + V$ .

Contudo, impomos a condição que a molécula não poderia transladar e nem realizar movimento de rotação, logo, a energia cinética em termos dos momentos lineares é escrita sob a forma:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-(5)6} \sum_{j=1}^{3N-(5)6} g_{kj} p_k p_j$$

A partir desta expressão e da energia potencial, a hamiltoniana torna-se:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-(5)6} \sum_{j=1}^{3N-(5)6} g_{kj} p_k p_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-(5)6} \sum_{j=1}^{3N-(5)6} f_{kj} q_k q_j$$

Efetuando as derivações a partir das equações do movimento definidas anteriormente, equação 2.21,

$$\dot{q}_k = \sum_j^{3N-(5)6} g_{kj} p_j$$

$$\dot{p}_k = - \sum_j^{3N-(5)6} f_{kj} q_j$$

Tendo em vista que,  $g_{kj} = g_{jk}$  e  $f_{kj} = f_{jk}$ , de forma que  $g_{kj} p_k p_j = g_{jk} p_j p_k$  e  $f_{kj}(q_k)(q_j) = f_{jk}(q_j)(q_k)$ . Fazendo a derivada da equação de  $\dot{q}_l$  em relação ao tempo e substituindo o valor de  $\dot{p}_k$ :

$$\ddot{q}_l = - \sum_{j=1}^{3N-(5)6} \sum_{k=1}^{3N-(5)6} g_{lj} f_{jk} q_k$$

⇒

$$\ddot{q}_l + \sum_{j=1}^{3N-(5)6} \sum_{k=1}^{3N-(5)6} g_{lj} f_{jk} q_k = 0$$

A equação acima é uma equação homogênea de segunda ordem cuja solução pode ser da forma:

$$q_l = A_l \cos(2\pi vt + \varphi)$$

Substituindo a expressão de  $q_l$  na equação., teremos:

$$-(2\pi v)^2 A_l = - \sum_j^{3N-(5)6} \sum_k^{3N-(5)6} g_{lj} f_{jk} A_k$$

com  $l = 1, 2, \dots, 3N - 6$ .

Escrevendo o sistema acima em termos do delta de Kronecker

$$\sum_k^{3N-(5)6} \left( \sum_j^{3N-(5)6} g_{lj} f_{jk} - \delta_{lk} \lambda \right) A_k = 0$$

onde  $l = 1, 2, \dots, 3N - 6$ . e  $\lambda = (2\pi v)^2$ .

O determinante secular deve ser nulo para que o sistema acima tenha solução diferente da trivial, então:

$$\begin{vmatrix} \sum_{j=1}^{3N-(5)6} g_{1j} f_{j1} - \lambda & \cdots & \sum_{j=1}^{3N-(5)6} g_{1j} f_{j(3N-6)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{j=1}^{3N-(5)6} g_{(3N-6)j} f_{j1} & \cdots & \sum_{j=1}^{3N-(5)6} g_{(3N-6)j} f_{j(3N-6)} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

A solução do determinante secular fornece as  $3N - 6$  raízes  $\lambda$ , que nos permitem encontrar o valor das frequências vibracionais. Porém, como as equações são homogêneas, não é possível determinar os valores individuais das amplitudes, contudo pode-se encontrar seus valores relativos.

Tomando um valor  $\lambda = \varepsilon$ , a partir da equação.

$$\sum_k^{3N-(5)6} \left( \sum_j^{3N-(5)6} g_{lj} f_{jk} - \delta_{lk} \varepsilon \right) A_{k\varepsilon} = 0$$

Dessa forma obtemos o conjunto das amplitudes  $A_{1\varepsilon}, A_{2\varepsilon}, \dots, A_{(3N-6)\varepsilon}$ , que determina o  $\varepsilon$ -ésimo modo normal de vibração. O conjunto de soluções para essas amplitudes é dado pelas equações da forma:

$$q_{l\varepsilon} = A_{l\varepsilon} \cos(2\pi v_\varepsilon t + \varphi_\varepsilon)$$

onde  $l = 1, 2, \dots, 3N - 6$ .

O mesmo procedimento pode ser utilizado para obter as outras soluções para as outras raízes da equação secular, fornecendo  $3N - 6$  conjuntos de  $3N - 6$  soluções arbitrárias de modos normais de vibração. Introduzindo o fator de normalização  $N_\varepsilon$  das amplitudes, os  $q_{l\varepsilon}$ 's ficam

$$q_{l\varepsilon} = B_{l\varepsilon} \cos(2\pi v_\varepsilon t + \varphi_\varepsilon)$$

onde  $B_{l\varepsilon} = N_\varepsilon A_{l\varepsilon}$ , que nos fornece o valor das amplitudes normalizadas.

Sob essas considerações, uma solução geral para a equação. é uma combinação linear de soluções particulares  $q_{l\varepsilon}$  tal que:

$$q_l = \sum_\varepsilon Q_{0\varepsilon} q_{l\varepsilon} = \sum_\varepsilon Q_{0\varepsilon} B_{l\varepsilon} \cos(2\pi v_\varepsilon t + \varphi_\varepsilon) = \sum_\varepsilon B_{l\varepsilon} Q_\varepsilon$$

sendo  $Q_\varepsilon = Q_{0\varepsilon} \cos(2\pi v_\varepsilon t + \varphi_\varepsilon)$  definidas como as coordenadas normais de vibração correspondentes as frequências  $v_\varepsilon$ .

As expressões para as energias cinética e potencial em termos das coordenadas normais de vibração são dadas por:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\varepsilon=1}^{3N-(5)6} \dot{Q}_{\varepsilon}^2$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\varepsilon=1}^{3N-(5)6} \lambda_{\varepsilon} Q_{\varepsilon}^2$$

A hamiltoniana em termos das coordenadas  $Q_{\varepsilon}$ 's fica

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\varepsilon=1}^{3N-(5)6} (\dot{Q}_{\varepsilon}^2 + \lambda_{\varepsilon} Q_{\varepsilon}^2)$$

Podendo ser interpretada como a soma das energias totais de cada coordenada normal que realiza movimento oscilatório harmônico de forma independente das outras.

Contudo, pela equação. vem que:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-(5)6} \sum_{j=1}^{3N-(5)6} f_{kj}(q_k)(q_j) = \frac{1}{2} \sum_{\varepsilon} \sum_{k=1}^{3N-(5)6} \sum_{j=1}^{3N-(5)6} f_{kj} B_{k\varepsilon} B_{j\varepsilon} Q_{\varepsilon}^2 = \frac{1}{2} \sum_{\varepsilon=1}^{3N-(5)6} \lambda_{\varepsilon} Q_{\varepsilon}^2$$

Desta maneira obtém-se:

$$\lambda_{\varepsilon} = \sum_{k=1}^{3N-(5)6} \sum_{j=1}^{3N-(5)6} f_{kj} B_{k\varepsilon} B_{j\varepsilon} = N_{\varepsilon}^2 \sum_{k=1}^{3N-(5)6} \sum_{j=1}^{3N-(5)6} f_{kj} A_{k\varepsilon} A_{j\varepsilon}$$

Com isto é possível encontrar o fator de normalização para todas as frequências vibracionais.

Um exemplo interessante de aplicação das condições *i* e *ii* é o de uma molécula triatômica, não linear e simétrica cujas ligações químicas formam um triângulo equilátero, como indicado na figura 2.6.

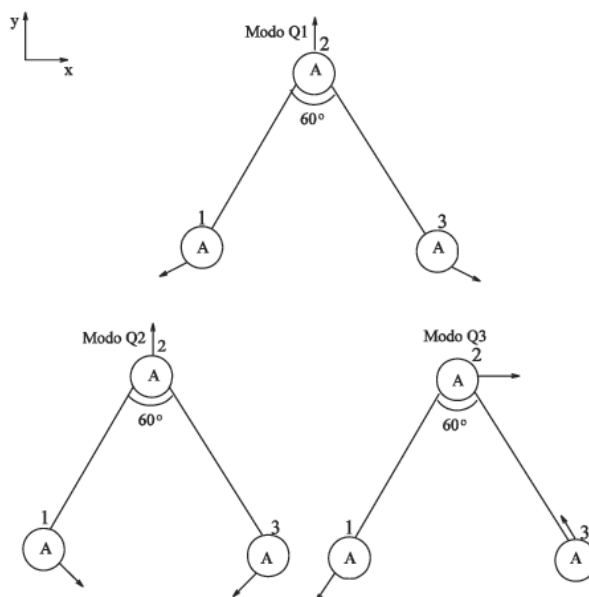


Figura 2.6: Modos de vibração para uma molécula do tipo  $A_3$  [15]

Para o primeiro modo normal de vibração  $Q_1$  as coordenadas cartesianas de deslocamento serão descritas pelas equações:  $\Delta x_1 = -(A \sin \pi/3)Q_1$ ,  $\Delta y_1 = -(A \cos \pi/3)Q_1$ ,  $\Delta y_2 = AQ_1$ ,  $\Delta x_3 = (A \sin \pi/3)Q_1$  e  $\Delta y_3 = -(A \cos \pi/3)Q_1$ . Levando em conta que os átomos são idênticos a energia cinética do sistema será escrita como:

$$m(\Delta \dot{x}_1^2 + \Delta \dot{y}_1^2 + \Delta \dot{y}_2^2 + \Delta \dot{x}_3^2 + \Delta \dot{y}_3^2) = \dot{Q}_1^2$$

Substituindo as expressões para os deslocamentos em coordenadas cartesianas obtemos, para a amplitude de oscilação

$$A = \sqrt{\frac{1}{3m}}$$

O segundo modo vibracional terá como deslocamentos as componentes:  $\Delta x_1 = (B \sin \pi/3)Q_2$ ,  $\Delta y_1 = -(B \cos \pi/3)Q_2$ ,  $\Delta y_2 = BQ_2$ ,  $\Delta x_3 = -(B \sin \pi/3)Q_2$  e  $\Delta y_3 = -(B \cos \pi/3)Q_2$ . A energia cinética do sistema fica:

$$m(\Delta \dot{x}_1^2 + \Delta \dot{y}_1^2 + \Delta \dot{y}_2^2 + \Delta \dot{x}_3^2 + \Delta \dot{y}_3^2) = \dot{Q}_2^2$$

Procedendo de maneira semelhante ao que fizemos acima, a amplitude de vibração para este modo será

$$B = \sqrt{\frac{1}{3m}}$$

O terceiro modo de vibração terá o mesmo valor de amplitude que os modos precedentes, logo, cada modo será definido por um conjunto de equações formado pelas coordenadas de deslocamento como indicado na tabela 1.

Tabela 1: Coordenadas cartesianas para cada modo vibracional

Modo $Q_1$	Modo $Q_2$	Modo $Q_3$
$\Delta x_1 = -\sqrt{\frac{1}{3m}}(\text{sen } \pi/3)Q_1$	$\Delta x_1 = \sqrt{\frac{1}{3m}}(\text{sen } \pi/3)Q_2$	$\Delta x_1 = \sqrt{\frac{1}{3m}}(\text{cos } \pi/3)Q_3$
$\Delta y_1 = -\sqrt{\frac{1}{3m}}(\text{cos } \pi/3)Q_1$	$\Delta y_1 = -\sqrt{\frac{1}{3m}}(\text{cos } \pi/3)Q_2$	$\Delta y_1 = -\sqrt{\frac{1}{3m}}(\text{sen } \pi/3)Q_3$
$\Delta y_2 = \sqrt{\frac{1}{3m}}Q_1$	$\Delta y_2 = \sqrt{\frac{1}{3m}}Q_2$	$\Delta y_2 = \sqrt{\frac{1}{3m}}Q_3$
$\Delta x_3 = \sqrt{\frac{1}{3m}}(\text{sen } \pi/3)Q_1$	$\Delta x_3 = -\sqrt{\frac{1}{3m}}(\text{sen } \pi/3)Q_2$	$\Delta x_3 = -\sqrt{\frac{1}{3m}}(\text{cos } \pi/3)Q_3$
$\Delta y_3 = -\sqrt{\frac{1}{3m}}(\text{cos } \pi/3)Q_1$	$\Delta y_3 = -\sqrt{\frac{1}{3m}}(\text{cos } \pi/3)Q_2$	$\Delta y_3 = -\sqrt{\frac{1}{3m}}(\text{sen } \pi/3)Q_3$

Conforme o esperado foram necessárias 15 coordenadas para descrever o movimento dos átomos que formam a molécula de maneira que movimentos de translação e rotação da molécula foram desconsiderados.

## 2.2. EFEITO RAMAN

Em 1928, o físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman juntamente com K.S. Krishnan, observaram que quando um feixe de luz atravessava um certo composto químico transparente, uma pequena parte da luz era desviada em relação ao feixe de luz incidente. O Efeito Raman foi inicialmente previsto por Smekal [16] por volta de 1923, este analisou o fenômeno de espalhamento da luz para um sistema de dois níveis energéticos quantizados e

observou, no espectro espalhado, a existência de bandas laterais. Coube a Raman e Krishnan [17], em 1928, observarem pela primeira vez o efeito. No mesmo ano Landesberg e Maldestam [18] observaram o mesmo efeito em cristais de quartzo. Raman realizou uma série de experimentos a partir dos quais estudou a radiação espalhada por amostras líquidas, gasosas e sólidas transparentes. Para a obtenção dos espectros, Raman utilizou a radiação de arcos de mercúrio para excitação das amostras em análise, estas emitiam linhas indesejadas, o que se fazia necessário a utilização de filtros para o isolamento das linhas de interesse (254, 435 ou 546 nm). Porém certos compostos absorviam fortemente estas linhas ou eram decompostos fotoquimicamente por elas, dificultando a obtenção dos espectros. Raman observou que algumas linhas e bandas apresentavam-se deslocadas em comparação com o espectro original e que essas linhas dependiam da amostra utilizada no processo de espalhamento. Tomando como base suas experiências Raman concluiu que os deslocamentos sofridos pelas bandas eram frequências de vibração dos átomos constituintes da molécula e que tais frequências dependiam das ligações químicas e da geometria destas.

### 2.2.1. Espalhamento Raman

O espalhamento da luz pode ser entendido como a mudança de direção sofrida por esta quando uma onda eletromagnética encontra um obstáculo ou um meio não-homogêneo. Como a onda eletromagnética interage com o meio, as órbitas dos elétrons que constituem a molécula são perturbadas periodicamente com a mesma frequência  $\nu_0$  do campo elétrico da onda incidente. A oscilação ou perturbação na “nuvem de elétrons” resulta numa separação periódica das cargas no interior das moléculas, produzindo o que denominamos de momento de dipolo induzido. Este é manifestado como uma fonte de radiação eletromagnética, resultando no espalhamento da luz. A maior parte da luz espalhada é emitida com a mesma frequência  $\nu_0$  da luz incidente, processo esse característico do espalhamento elástico da luz denominado de espalhamento Rayleigh. Contudo, parte da luz espalhada pode apresentar frequências acima ou abaixo da frequência incidente, o que caracteriza o espalhamento inelástico da luz denominado de espalhamento Raman anti-Stokes ou Stokes, respectivamente.

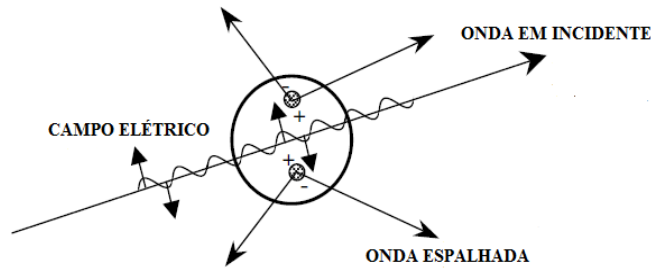


Figura 2.7: Espalhamento da luz incidente [20]

Classicamente o efeito Raman pode ser explicado pelo fato de que uma onda eletromagnética induz um momento de dipolo nas moléculas que constituem o material interagente. Isto faz com que os elétrons vibrem com a frequência da radiação incidente. O momento de dipolo induzido no material é dado por:

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (2.22)$$

sendo  $\vec{\alpha}$  o tensor polarizabilidade e  $\vec{E}$  o campo elétrico da onda incidente. Em caráter geral, a polarização e o campo elétrico podem ter diferentes direções de forma que, por exemplo, em um sistema de eixos cartesiano, a componente  $x$  da polarização não depende apenas da componente  $x$  do campo elétrico, mas pode também depender das componentes  $y$  e  $z$  do mesmo. Desta forma:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (2.23)$$

Simplificando o sistema de equações 2.23 para forma matricial, obtemos:

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



onde os  $\alpha_{ij}$  são os coeficientes do tensor polarizabilidade elétrica. A polarizabilidade é uma propriedade do material que depende da estrutura molecular e dos vínculos relacionados. Para entender a consequência da interação da radiação com a matéria, consideremos uma expansão em série de Taylor com relação aos modos normais de vibração:

$$\alpha_{ij} \approx (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (2.24)$$

Para o modo normal de vibração tal que  $Q_k = Q_{k0} \cos(2\pi\nu_k t + \varphi)$  e um campo elétrico incidente  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ , a polarização elétrica pode ser escrita por:

$$P_i = \sum_j \left[ (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{k0} \cos(2\pi\nu_k t + \varphi) \right] E_{0j} \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.25)$$

$\Rightarrow$

$$P_i = \sum_j \left[ (\alpha_{ij})_0 E_{0j} \cos(2\pi\nu_0 t) + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_{0j} Q_{k0} \cos(2\pi\nu_k t + \varphi) \cos(2\pi\nu_0 t) \right]$$

O produto de duas funções cosseno pode ser escrito segundo a soma:

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

Fazendo  $a = 2\pi\nu_k t + \varphi$  e  $b = 2\pi\nu_0 t$ , a equação () resulta

$$\begin{aligned} P_i &= \sum_j (\alpha_{ij})_0 E_{0j} \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_{0j} Q_{k0} [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_k)t + \varphi) \\ &+ \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_k)t + \varphi)] \end{aligned}$$

Desta maneira, o momento de dipolo induzido oscila com frequência  $\nu_0$  correspondente ao espalhamento Rayleigh, e frequências  $\nu_0 \pm \nu_k$  correspondentes ao espalhamento Raman anti-Stokes e Stokes, respectivamente.

Contudo observa-se que, considerando a aproximação feita, o efeito Raman só será observado se e somente se pelo menos uma das componentes  $\alpha_{ij}$  da polarizabilidade variar com o pequeno deslocamento  $Q_k$  em relação à posição de equilíbrio. Ou seja,

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0$$

Pela teoria clássica, o espectro Raman deveria apresentar simetria, em relação à linha Rayleigh, entre as bandas de frequência mais baixa (Stokes)  $\nu_0 - \nu_k$  e as de frequência mais alta (anti-Stokes)  $\nu_0 + \nu_k$ . Porém, o que se observa é que a linha Stokes é mais intensa do que a anti-Stokes.

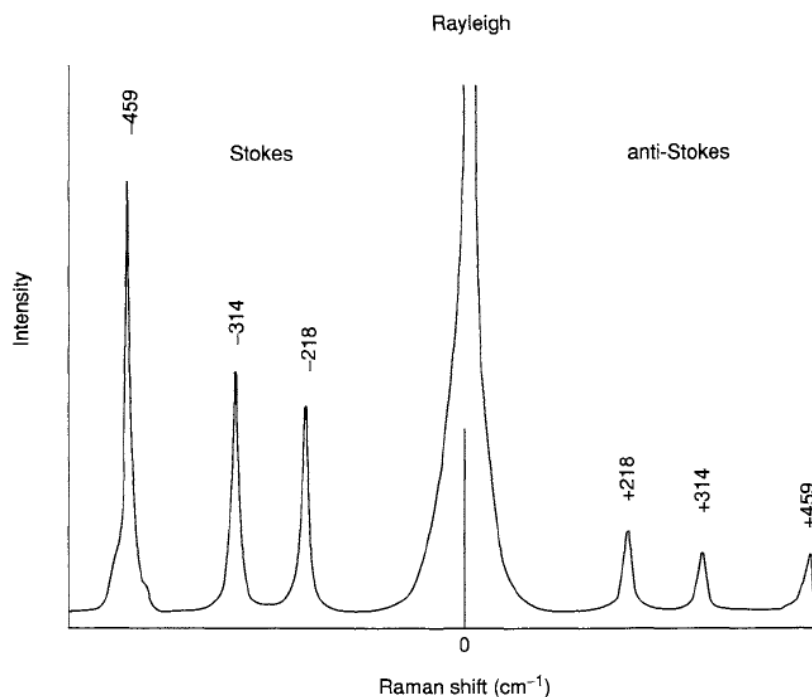


Figura 2.8: Espectro Raman de CCl<sub>4</sub> [14]

Segundo o tratamento quântico para o espalhamento Raman, quando um fóton incide sobre a molécula, os níveis de energia desta sofrem uma perturbação, de forma que a

molécula passa para um estado intermediário (ou virtual) e então decai para um estado vibracional excitado.

A intensidade da luz espalhada depende do momento de transição induzido, na transição entre dois estados  $m \rightarrow n$  teremos

$$\int \varphi_m \vec{P} \varphi_n dt$$

$$\int \varphi_m \alpha \vec{E} \varphi_n dt$$

Estamos interessados apenas na parte independente do tempo na expressão do campo elétrico, logo

$$(P_{0x})_{mn} = E_{0x} \int \alpha_{xx} \varphi_m \varphi_n dt + E_{0y} \int \alpha_{xy} \varphi_m \varphi_n dt + E_{0z} \int \alpha_{xz} \varphi_m \varphi_n dt$$

$$(P_{0y})_{mn} = E_{0x} \int \alpha_{yx} \varphi_m \varphi_n dt + E_{0y} \int \alpha_{yy} \varphi_m \varphi_n dt + E_{0z} \int \alpha_{yz} \varphi_m \varphi_n dt$$

$$(P_{0z})_{mn} = E_{0x} \int \alpha_{zx} \varphi_m \varphi_n dt + E_{0y} \int \alpha_{zy} \varphi_m \varphi_n dt + E_{0z} \int \alpha_{zz} \varphi_m \varphi_n dt$$

Aqui as integrais

$$(\alpha_{xx})_{mn} = \int \alpha_{xx} \varphi_m \varphi_n dt, (\alpha_{xy})_{mn} = \int \alpha_{xy} \varphi_m \varphi_n dt, \dots$$

representam as seis componentes da matriz de transição do tensor polarizabilidade. Os elementos da diagonal ( $m = n$ ) da matriz  $\alpha$  correspondem ao espalhamento Rayleigh, os outros elementos ( $m \neq n$ ) que formam a matriz estão ligados ao efeito do espalhamento inelástico da luz.

As integrais acima podem ser resumidas segundo a expressão

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \varphi_m \alpha_{ij} \varphi_n dt$$

onde  $i$  e  $j$  são iguais a  $x, y$  ou  $z$ . Para que ocorra atividade raman pelo menos uma dessas seis integrais deve ser não nula.

Partindo da expansão e substituindo esta na integral acima,

$$\alpha_{ij} \approx (\alpha_{ij})_0 \int \varphi_m \varphi_n dt + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \varphi_m Q_k \varphi_n dt$$

$\Rightarrow$

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \varphi_m \varphi_n dt + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \varphi_m Q_k \varphi_n dt$$

Pela ortogonalidade entre os estados  $\varphi_m$  e  $\varphi_n$  a primeira integral a direita da igualdade será sempre nula para  $m \neq n$  (espalhamento Raman Stokes ou anti – Stokes). Caso  $m = n$  o primeiro termo corresponderá ao espalhamento elástico da luz (espalhamento Rayleigh). Para haver atividade Raman as seguintes condições devem ser satisfeitas:

- (i)  $\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0$ . Pelo menos uma das componentes  $\alpha_{ij}$  da polarizabilidade deve variar com o pequeno deslocamento  $Q_k$  em relação à posição de equilíbrio.
- (ii)  $\int \varphi_m Q_k \varphi_n dt \neq 0$ . Esta integral será diferente de zero quando as funções de onda tiverem paridades distintas.

Com base numa descrição quântica o espalhamento Raman envolve transições entre um estado eletrônico e um estado virtual. Por exemplo, no espalhamento Raman Stokes quando um fóton com energia  $h\nu_0$  colide com a molécula, estando esta no estado fundamental, a mesma passa para um estado virtual e em seguida decai para um estado excitado de forma que o fóton espalhado tem energia menor do que o inicial. O inverso ocorre para o espalhamento Raman anti-Stokes, quando o fóton colide com a molécula esta já se encontra em um estado excitado de maneira que após a interação a molécula decai para o estado fundamental resultando no espalhamento de um fóton com energia maior que o inicial. Quanto ao espalhamento Rayleigh, ao final da colisão entre o fóton e a molécula esta retorna ao estado de energia inicial e o fóton é espalhado com a mesma energia que tinha antes da colisão.

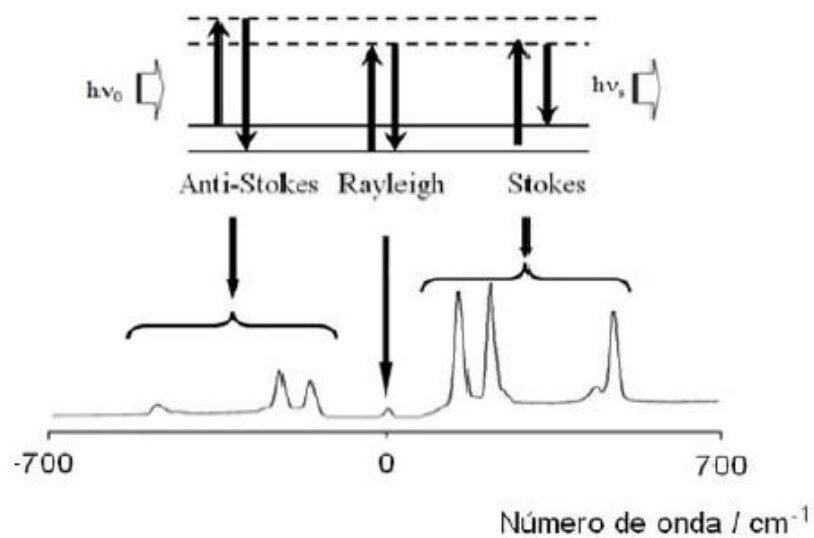


Figura 2.9: Esquema geral representando o espalhamento da luz [21]

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. MEDIDAS DE ESPALHAMENTO RAMAN

Medidas de espalhamento Raman por transformada de Fourier (medidas à temperatura ambiente) foram realizadas utilizando-se o equipamento FT-Raman Bruker Vertex 70 com módulo Ram II.

O espectrômetro T64000 da Jobin Yvon, conjuntamente com um criostato, foi utilizado em medidas de espalhamento Raman para temperaturas no intervalo entre 100 e 300 K.

A amostra originalmente em pó foi modificada tomando a forma de um comprimido, para isso utilizou - se uma pequena prensa com concavidade cilíndrica e posta sobre uma base que compõe o criostato onde foi submetida a variações de temperatura. Para uma maior precisão nas medidas de temperatura uma quantidade adequada da amostra foi trabalhada de forma que fosse possível obter uma uniformidade na distribuição da temperatura no material em estudo. De fato, o equilíbrio térmico é atingido com maior rapidez em uma amostra menor. Como o filamento de cobre tem a função de ao mesmo tempo aquecer e medir a temperatura e tendo em vista que a temperatura medida não é apenas a da superfície de contato deste com a amostra, mas sim da totalidade da amostra dado o rápido equilíbrio térmico atingido por esta.

Para a luz incidente (laser) atingir a amostra, o criostato é composto por janelas transparentes por onde esta luz passa e é espalhada ao interagir com a amostra. A luz espalhada sofre uma decomposição numa rede de difração e em seguida é detectada através de uma CCD (*Charge Coupled Device*). Um computador acoplado ao espectrômetro registra os dados espectroscópicos do experimento e faz o controle das medidas.

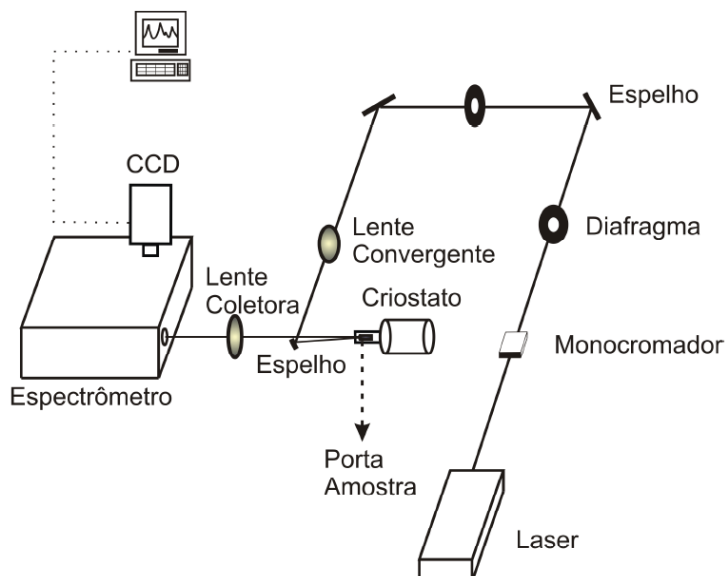


Figura 3.1: Esquema dos principais componentes dos principais componentes do aparato experimental de um laboratório de espectroscopia Raman para baixas temperaturas [26]

### 3.1.1. Equipamentos utilizados nas medições de espalhamento Raman à temperatura ambiente (*FT-Raman*)

Medidas de espalhamento Raman por transformada de Fourier foram realizadas utilizando-se o espectrômetro FTIR com modulação Ram II, equipamento da Bruker Optics (Vertex 70). Os resultados foram visualizados no programa OPUS, o qual possui um conjunto de programas uteis em vários tipos de aplicações. A figura. Mostra um aparato básico do espectrômetro por transformada de Fourier.

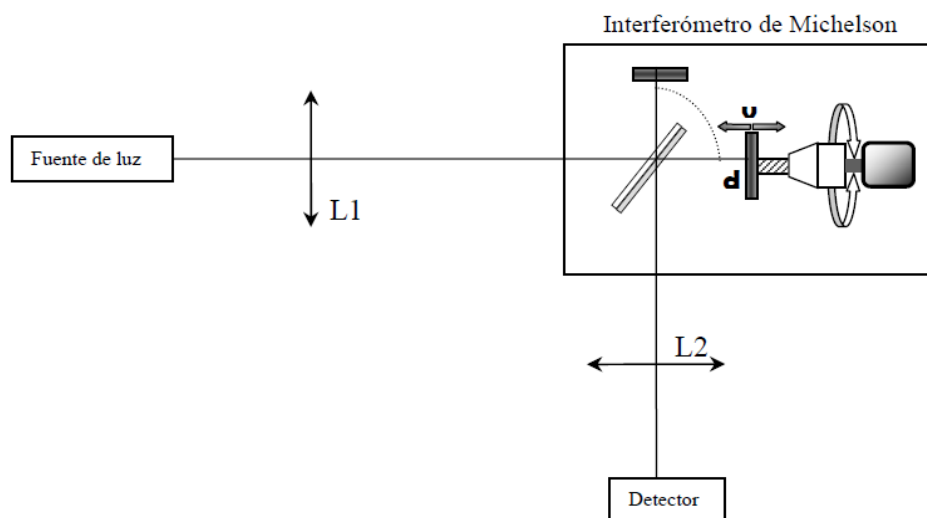


Figura 3.2: Aparato básico do espectrômetro por transformada de Fourier [27]

### 3.1.2. Equipamentos utilizados em medidas Raman a baixas temperaturas

O sistema de micro-Raman foi utilizado com um laser de argônio incidindo na linha 514,5 nm para excitação da amostra. Como indicado na figura 3.1 o feixe incidente passa por espelhos, prismas, lentes, polarizadores, diafragmas e rodadores de polarização. Este aparato trabalha conjuntamente com o espectrômetro T6400 da Jobin-Yvon, um detector CCD resfriado a nitrogênio líquido, uma câmera de vídeo conectada a um monitor e um microscópio da marca Olympus. O resfriamento deu-se pelo sistema de ciclo fechado a hélio e para o controle da variação de temperatura outro dispositivo foi associado ao sistema.



Figura 3.3: Espectrômetro T64000 (fabricante Horiba Jobin Yvon)

### 3.1.3. A amostra

A amostra deuterada de L-valina foi obtida da Cambridge Isotope Laboratory com substituição nominal de 99,8 átomos % de deutério na sua forma d8. Isto significa que dos 11 possíveis átomos de hidrogênio existentes na molécula de valina, 8 deles foram trocados por deutério. Em outras palavras, o cristal é parcialmente deuterado.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo iremos apresentar os resultados experimentais e discutir as suas implicações no entendimento das propriedades vibracionais de cristais de aminoácidos. Inicialmente faremos uma discussão sobre os modos normais de vibração do cristal à temperatura ambiente e, em seguida, faremos uma discussão sobre o efeito da variação de temperatura nesses modos normais de vibração.

### 4.1. ESPALHAMENTO RAMAN EM CRISTAIS DE L - VALINA

Nessa dissertação será feito um estudo do comportamento dos modos normais de vibração da L - valina deuterada. É importante destacar que o comportamento vibracional de quatro espécies de L-valina já foi investigado anteriormente. O primeiro deles foi a L-valina hidrogenada, cujos monocristais foram observados a baixas temperaturas,  $T < 300$  K. Num estudo realizado através de espectroscopia Raman [22] observou-se através do comportamento dos modos de baixa energia que a L - valina hidrogenada parece sofrer uma transição de fase em torno de 110 K. Tal comportamento difere do que foi observado em outros cristais de aminoácidos alifáticos, como a L - alanina e a L - isoleucina [23] que são estáveis em baixas temperaturas.

O segundo foi a L-valina hidrogenada que foi investigada a altas temperaturas e a altas pressões [25]. No que diz respeito ao comportamento do material a altas temperaturas, isto é, entre 300 e 423 K, a espectroscopia Raman não apresentou nenhuma modificação que possa ser associada a uma mudança estrutural sofrida pelo cristal. Na verdade, nem mesmo uma clara indicação que ocorra uma reorientação das moléculas na célula unitária do cristal de L-valina hidrogenada foi observada nesse estudo.

O terceiro comportamento diz respeito às propriedades vibracionais da L-valina hidrogenada com pressão, um estudo que foi realizado com uma célula de pressão até cerca de 6,9 GPa [25]. Dessa investigação observou-se que a pressão induziu mudanças extraordinárias na intensidade de bandas associadas a estiramentos C – H, que aumentam de um fator de 5 vezes em aproximadamente 3 GPa e decrescem em torno de 5,3 GPa. Descontinuidades observadas no número de onda em função da pressão são verificadas em praticamente todas

as regiões espectrais nas medidas de espalhamento Raman. Tais resultados indicam pelo menos uma transição de fase em torno de 3 GPa e uma outra mudança em torno de 5,3 GPa.

Finalmente, o quarto estudo foi realizado com uma amostra de L-valina deuterada submetida a condições de altas pressões [24]. Observe-se que todos os três estudos comentados nos parágrafos anteriores diziam respeito à L-valina hidrogenada. Este quarto estudo investiga a L-valina  $d_8$ , ou seja, a L-valina parcialmente deuterada. Utilizando-se o argônio como meio compressor, investigou-se o material no intervalo de pressão entre 0 e 12 GPa. Desse estudo concluiu-se que entre 0 e 1,3 GPa a L-valina deuterada sofre uma transição de fase, conforme informações fornecidas pelos espectros Raman na região dos modos externos. Posteriormente, entre 5 e 7 GPa, foram observadas mudanças nos espectros Raman que foram associadas a mudanças conformacionais das moléculas da L-valina na célula unitária. Para pressões entre 7 e 12 GPa, nenhuma mudança nos espectros Raman foram observadas que pudessem ser associadas a modificações conformacionais ou transições de fase estruturais.

#### 4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN À TEMPERATURA AMBIENTE

Nessa seção faremos uma discussão dos modos normais de vibração da L-valina deuterada tal como é visto através da espectroscopia Raman. Na verdade esta seção foi baseada num estudo realizado anteriormente [24]. Entretanto, antes de discutir as bandas Raman observadas à temperatura ambiente, será feita uma breve discussão do que é esperado ser observado em termos de número de modos normais de vibração do material baseado na teoria de grupos.

À temperatura ambiente a L-valina hidrogenada cristaliza-se numa estrutura monoclinica  $C_2^2$  com quatro moléculas por célula unitária, sendo os parâmetros da célula unitária dados por  $a = 9,71 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,27 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,06 \text{ \AA}$  e  $\beta = 90,8^\circ$  (Torri, 1970). Utilizando-se o método apresentado pela [30] mostra-se que a L-valina, possuindo 19 átomos por célula unitária e pertencente ao grupo espacial  $C_2^2$ . Ela possuirá 228 modos normais de vibração que podem ser divididos de acordo com as representações irredutíveis do grupo fator  $C_2$  como:

$$\Gamma = 114A + 114B \quad (4.1)$$

Como os modos acústicos são decompostos com  $A + 2B$ , então os modos óticos serão distribuídos novamente segundo a representação irreduzível do grupo fator  $C_2$  como:

$$\Gamma_{\text{ótico}} = 113A + 112B \quad (4.2)$$

A Figura 4.1 apresenta o espectro Raman da L-valina deuterada (L-valina d8) no intervalo entre 0 e  $3500 \text{ cm}^{-1}$  numa medida por espectroscopia Raman por transformada de Fourier. Para entender melhor o que significam os diversos picos, discutiremos este espectro separado em diversas regiões espectrais.

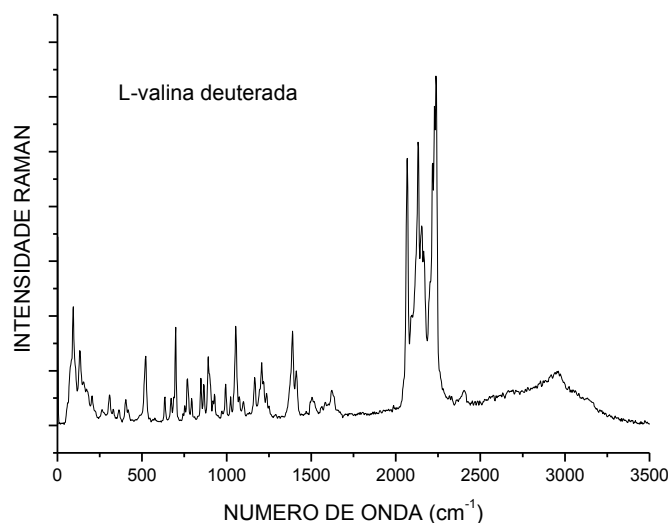


Figura 4.1: Espectro FT-Raman da L-valina deuterada ( $d_8$ ) obtido à temperatura ambiente.

A Figura 4.2 apresenta o espectro Raman da L-valina deuterada no intervalo de frequências entre  $50$  e  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Em materiais cristalinos, entre  $0$  e  $200 \text{ cm}^{-1}$  geralmente são observadas as bandas associadas aos chamados modos externos do material. Obviamente, nessa região espectral também poderão existir modos internos, embora seja mais raro. Uma maneira de separar os modos internos dos modos externos nessa região é dissolver policristais do material num líquido em que ele seja solúvel e registrar o espectro Raman da solução. A seguir registra-se o espectro Raman do policristal; comparando-se os dois espectros constata-se que as bandas que desapareceram no espectro da solução estão associadas aos modos externos. Essa técnica foi utilizada, por exemplo, para a identificação de modos externos do cristal de seselina [28]. No caso do cristal de L-valina deuterada, que é solúvel em água, para se fazer um estudo semelhante seria necessário a utilização de água pesada ( $D_2O$ ) para

dissolver o material, uma vez que se a L-valina deuterada fosse dissolvida em água comum ( $H_2O$ ), então ela perderia os deutérios. Assim, a metodologia utilizada anteriormente na seselina não será aqui utilizada.

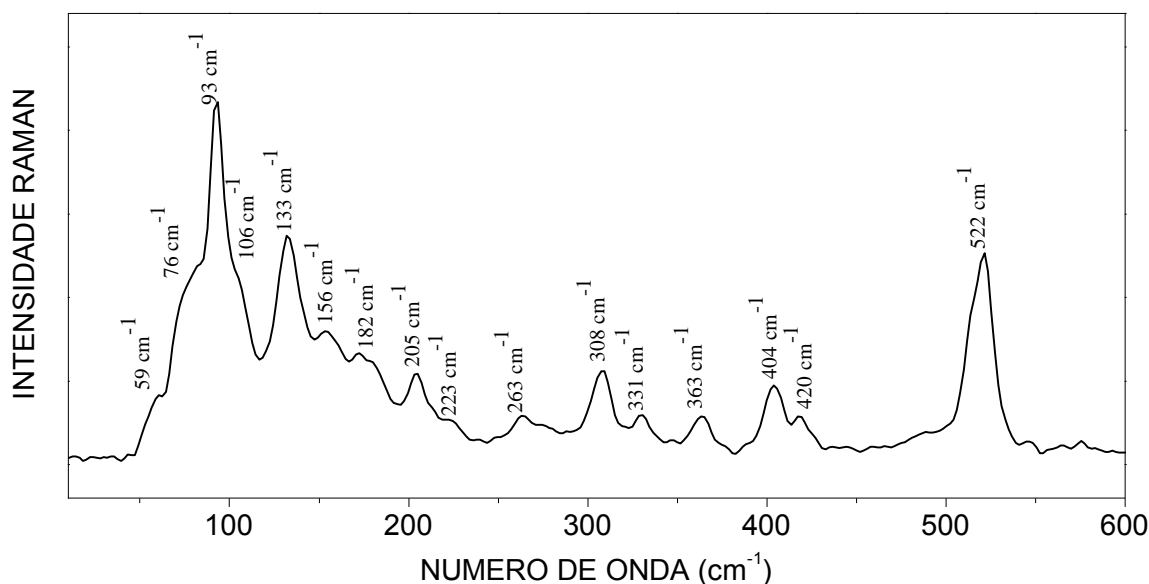


Figura 4.2: Espectro FT - Raman da L - valina deuterada ( $d_8$ ) obtido à temperatura ambiente no intervalo entre 50 e 600  $cm^{-1}$

Continuando a discussão pode-se imaginar que a maioria das bandas observadas na região espectral 0-200  $cm^{-1}$  esteja associada aos modos externos. Entretanto, também é possível que existam modos internos nessa região. Lembrando que a L-valina  $d_8$  pode ser expressa como  $C_5H_3D_8O_2N$ , são esperadas vibrações do tipo torção do tipo  $CO_2$ ,  $\tau(CO_2)$ , que deve estar associada à banda observada em 182  $cm^{-1}$ , e vibrações do tipo torção do tipo  $CD_3$ ,  $\tau(CD_3)$ , que deve estar associada com a banda observada em 156  $cm^{-1}$ ; na L-Alanina deuterada a vibração do tipo  $\tau(CD_3)$  foi observada em 154  $cm^{-1}$  [31].

A banda observada em aproximadamente 205  $cm^{-1}$  pode ser associada à vibração do tipo torção do CD,  $\tau(CD)$ . Levando-se em consideração o fato de que uma banda observada no cristal de L-alanina em 261  $cm^{-1}$  foi classificada como uma vibração do tipo deformação da estrutura NCC,  $\delta(NCC)$ , [31].

Uma banda de fácil identificação no espectro apresentado na Figura 4.2 é aquela observada em 522  $cm^{-1}$ . Por causa da assimetria, na verdade pode-se entender que se trata de um dubleto, sendo o mesmo associado a uma vibração do tipo *rocking* do  $CO_2$ ,  $r(CO_2)$ . Como já destacado no trabalho da Ref. [24] enquanto esta banda aparece como um dubleto na L-valina deuterada, na L-valina hidrogenada ela foi observada como um pico simples.

No estudo apresentado pela Ref. [24] comparou-se a região espectral entre 300 e 450  $\text{cm}^{-1}$  da Figura 4.2 com um espectro da L-valina hidrogenada na geometria de espalhamento  $z(yy)z$  [29]. Do referido estudo notou-se que os espectros da L-valina hidrogenada e da L-valina deuterada são bastante semelhantes na região 300-450  $\text{cm}^{-1}$ , com exceção de que enquanto em aproximadamente 415  $\text{cm}^{-1}$  existe um pico simétrico na amostra hidrogenada, na amostra deuterada existem dois picos. Isso pode ser interpretado como sendo devido à participação direta com unidades envolvendo átomos de hidrogênio. Conseqüentemente atribuiu-se à banda observada em 308  $\text{cm}^{-1}$  na L-valina deuterada a uma vibração do próprio esqueleto da molécula,  $\delta(\text{ske})$ . Por outro lado, a banda em 331  $\text{cm}^{-1}$  deve estar associada a uma vibração do tipo deformação da estrutura NCC,  $\delta(\text{NCC})$ . Isso tem uma semelhança com uma vibração observada na L-valina hidrogenada, que apresenta uma banda em 333  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas observadas entre 350 e 420  $\text{cm}^{-1}$  também foram associadas a vibrações do esqueleto da molécula,  $\delta(\text{ske})$ . Ainda conforme a Ref. [24] as bandas de baixas intensidades observadas em 475 e 497  $\text{cm}^{-1}$  também devem estar associadas a vibrações do tipo  $\delta(\text{ske})$  e  $\delta(\text{CCC})$ .

A Figura 4.3 apresenta o espectro FT-Raman da L-valina deuterada na região espectral entre 600 e 1150  $\text{cm}^{-1}$ . Muitas bandas ativas no Raman são observadas e aqui se faz um resumo da identificação já realizada na Ref. [24]. A banda observada em 635  $\text{cm}^{-1}$  teve a sua classificação realizada da seguinte forma, o que é comum no caso de identificação em amostras deuteradas. Sabe-se que no espectro da L-valina hidrogenada não existe nenhum modo ativo no Raman entre 600 e 650  $\text{cm}^{-1}$ , implicando que a banda em 635  $\text{cm}^{-1}$  deve estar associada a uma vibração envolvendo o deutério. Por outro lado, é conhecido que a frequência de oscilação num modelo simples num sistema massa-mola é descrito por  $\omega_H = \sqrt{k/m_H}$  para uma unidade envolvendo o hidrogênio e  $\omega_D = \sqrt{k/m_D}$  para uma unidade envolvendo o deutério, com  $k$  a mesma constante de mola. Dessa forma,  $\omega_H/\omega_D = \sqrt{m_D/m_H}$ , ou seja,  $\omega_H \sim 1,41 \omega_D$ . De uma maneira geral, a frequência de vibração de uma sub-unidade molecular envolvendo o hidrogênio será aproximadamente 1,41 vezes maior do que a mesma frequência envolvendo o deutério. A vibração em 635  $\text{cm}^{-1}$  observada na L-valina deuterada deveria corresponder a uma vibração em aproximadamente 890  $\text{cm}^{-1}$  na L-valina hidrogenada. De acordo com a Ref. [29] não foi observada nenhuma vibração em 890  $\text{cm}^{-1}$ , embora uma banda em 902  $\text{cm}^{-1}$  tenha sido classificada como um estiramento CC,  $\nu(\text{CC})$ . Uma vez que na L-valina deuterada também aparece uma banda em 903  $\text{cm}^{-1}$ , isto significa que a classificação 902  $\text{cm}^{-1}$  como  $\nu(\text{CC})$  na L-valina hidrogenada, de acordo com

Ref. [24] deve estar correta. Similarmente como a classificação da banda observada em  $903\text{ cm}^{-1}$  na L-valina deuterada como um estiramento CC,  $\nu(\text{CC})$ , também deve ser correta.

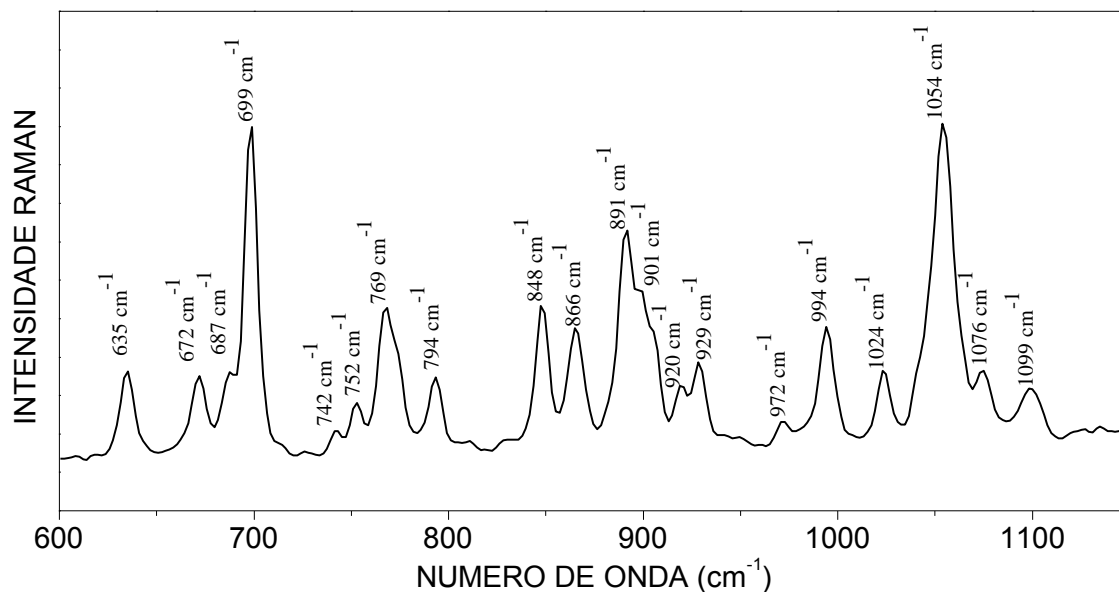


Figura 4.3: Espectro FT-Raman da L-valina deuterada (d8) obtido à temperatura ambiente no intervalo entre  $600$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$

A discussão anterior confirma que a banda em  $903\text{ cm}^{-1}$  corresponde a uma vibração de estiramento CC. Entretanto, ela não permitiu entender a origem da banda em  $635\text{ cm}^{-1}$ . Mas a análise dos espectros Raman da Ref. [22] mostrou a existência de duas bandas fracas em torno de  $890\text{ cm}^{-1}$  nas geometrias de espalhamento  $z(yy)z$  e  $z(yx)z$ . Estas bandas fracas seriam as equivalentes na amostra hidrogenada da banda em  $635\text{ cm}^{-1}$  obtida no caso da L-valina deuterada. Se a banda de fraca intensidade em  $890\text{ cm}^{-1}$  na L-valina hidrogenada é oriunda de uma vibração do tipo  $r(\text{CH}_3)$ , então poderemos concluir que a banda em  $635\text{ cm}^{-1}$  na L-valina deuterada está associada a uma vibração do tipo  $r(\text{CH}_3)$ .

A banda observada em  $672\text{ cm}^{-1}$  foi associada a uma vibração do tipo deformação do  $\text{CO}_2^-$ ,  $\delta(\text{CO}_2^-)$ , semelhantemente ao que é observado na L-valina hidrogenada, que possui uma vibração do mesmo tipo em  $666\text{ cm}^{-1}$ . A banda bem intensa em  $699\text{ cm}^{-1}$  foi associada a uma vibração envolvendo o deutério, pois não foi observado nenhum pico no espectro Raman da amostra hidrogenada com esta frequência. Acredita-se que uma das vibrações em torno de  $980\text{ cm}^{-1}$  na L-valina hidrogenada seja devida a um *rocking* do  $\text{CH}_2$ ,  $r(\text{CH}_2)$ , enquanto que a banda em  $698\text{ cm}^{-1}$  na L-valina deuterada estaria associada a uma vibração do tipo  $r(\text{CD}_2)$ .

Como sugerido por Sabino [24] as bandas da L-valina deuterada observadas no espectro Raman em  $746\text{-}752\text{ cm}^{-1}$  foram associadas ao  $w(\text{CO}_2)$ , uma vez que na L-valina hidrogenada uma banda em  $754\text{ cm}^{-1}$  fora associada a uma vibração do tipo *wagging* do  $\text{CO}_2$ ,  $w(\text{CO}_2)$ . São observadas bandas em  $769$  e  $794\text{ cm}^{-1}$ , as quais foram associadas a vibrações do tipo deformação do  $\text{CO}_2$ ,  $\delta(\text{CO}_2)$ , pois este tipo de vibração foi observado na amostra hidrogenada em  $778\text{ cm}^{-1}$  [11]. Uma banda em  $848\text{ cm}^{-1}$  no espectro da L-valina deuterada foi associada ao modo  $\nu(\text{CCN})$  enquanto que a banda em  $866\text{ cm}^{-1}$  foi associada a uma vibração do tipo *rocking* do  $\text{NH}_3^+$ ,  $r(\text{NH}_3)$ , conforme a Ref. [24]. Finalmente bandas entre  $900$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  são associadas a vibrações do tipo estiramento CC,  $\nu(\text{CC})$ .

Baseado no fato de que na L-valina hidrogenada existem bandas em  $1029$ ,  $1033$  e  $1068\text{ cm}^{-1}$  que foram associadas a vibrações  $\nu(\text{CN})$ , identificou-se as bandas em  $1024$  e  $1064\text{ cm}^{-1}$  a esse mesmo tipo de vibração. O pico localizado em  $1099\text{ cm}^{-1}$ , apresentando-se bem simétrico, mas com uma intensidade relativamente baixa não foi identificado no trabalho da Ref. [24].

A Figura 4.4 apresenta o espectro Raman da L-valina deuterada no intervalo de frequência entre  $1150$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$ . O pico observado em  $1127\text{ cm}^{-1}$ , de acordo com a Ref. [24] possivelmente está associado a uma vibração *rocking* do  $\text{NH}_3$ ,  $r(\text{NH}_3)$ . A sua baixa intensidade poderia ser explicada pela pequena quantidade de  $\text{NH}_3$  que está presente na amostra.

A banda em  $1166\text{ cm}^{-1}$  foi classificada tentativamente como devido a uma vibração do tipo  $\delta(\text{ND}_3)$ . De fato, como observado na Ref. [24] existe uma banda no espectro Raman da L-valina hidrogenada em  $1637\text{ cm}^{-1}$  que foi associada a uma deformação assimétrica do  $\text{NH}_3$ . Assim, uma vez que  $1166 \times 1,4 \sim 1632$ , um valor bastante próximo dos  $1637\text{ cm}^{-1}$ , podemos acreditar que de fato a banda em  $1166\text{ cm}^{-1}$  é associada a um  $\delta(\text{ND}_3)$ . Ainda na Figura 4.4 podemos observar as bandas localizadas em  $1220$ ,  $1236$  e  $1251\text{ cm}^{-1}$ . No espectro Raman da L-valina hidrogenada, não são observadas bandas Raman nessa região, o que sugeriu ao autor da Ref. [24] que as referidas bandas pudessem ser oriundas de vibrações envolvendo o deutério. Entretanto, uma classificação mais precisa não foi dada para estas bandas e, confirmando a dificuldade em sua identificação, deixaremos também essa lacuna na atribuição dos modos da L-valina deuterada.

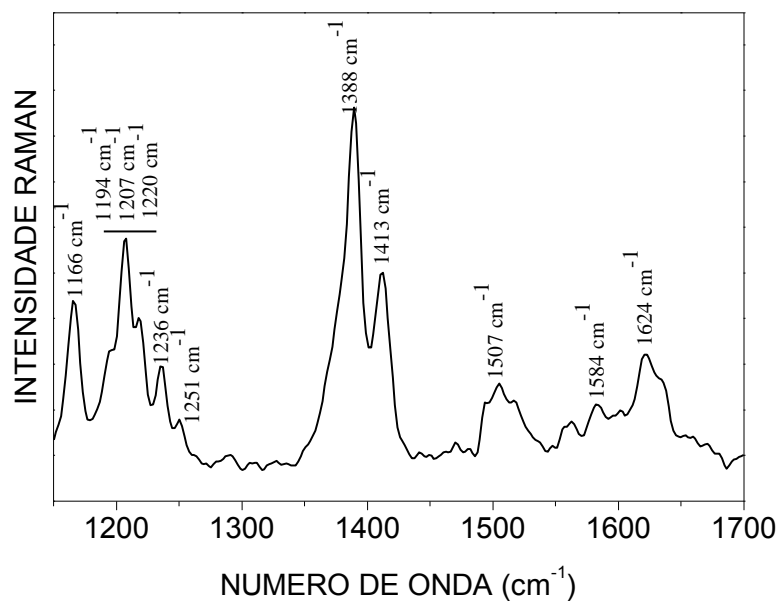


Figura 4.4: FT-Raman da L-valina deuturada (d8) obtido à temperatura ambiente no intervalo entre 1150 e 1700  $\text{cm}^{-1}$

As bandas mais intensas que aparecem na Figura 4.4 estão centralizadas em 1388 e 1413  $\text{cm}^{-1}$ . Conforme já notado na Ref. [24] no espectro Raman da L-valina hidrogenada [29] aparece uma banda intensa em 1393  $\text{cm}^{-1}$  com uma cauda em 1389  $\text{cm}^{-1}$ , com formato de linha muito semelhante, tendo sido associada a uma vibração do tipo  $\delta(\text{CH}_3)$ . Como se pode perceber do espectro da Figura 4.4 a banda em 1388  $\text{cm}^{-1}$  possui a mesma forma de linha da banda que na L-valina hidrogenada foi associada a uma vibração do tipo deformação do  $\text{CH}_3$ ,  $\delta(\text{CH}_3)$ . A L-valina  $\text{d}_8$  tem a composição química dada por  $(\text{CD}_3)_2\text{CDCD}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$ , o que mostra que os deutérios estariam ligados ao carbono e os hidrogênios ao grupo  $\text{NH}_3^+$ . Como visto acima, a amostra também possui hidrogênios ligados ao carbono, pois vibrações características do grupo  $\text{CH}_3$  foram observadas nos espectros Raman.

As bandas observadas em 1413 e 1498  $\text{cm}^{-1}$  foram associadas, respectivamente, a uma deformação do  $\text{CH}_3$ , e a uma deformação do  $\text{NH}_3$ . Já as bandas em 1560 e 1584  $\text{cm}^{-1}$ , foram associadas a vibrações de estiramento do  $\text{CO}_2$ . As bandas em 1620 – 1628  $\text{cm}^{-1}$  também podem ser associadas a vibrações do tipo estiramento do  $\text{CO}_2$ . Por outro lado, as bandas em 1560 e 1584  $\text{cm}^{-1}$  foram identificadas como estiramentos simétricos do  $\text{CO}_2$ ,  $\nu_a(\text{CO}_2)$ , e o duplete 1620 - 1628  $\text{cm}^{-1}$  como estiramento assimétrico do  $\text{CO}_2$ ,  $\nu_a(\text{CO}_2)$ , de acordo com a Ref. [24]. Nessa mesma referência afirma-se que as bandas observadas em 1643



e  $1662\text{ cm}^{-1}$  devem estar associadas a vibrações de dobramento (ou deformação) do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\delta(\text{NH}_3^+)$ ; entretanto, no espectro apresentado na Figura 4.4 estas duas bandas não são visíveis.

A Figura 4.5 apresenta um espectro Raman da L-valina deuterada na região espectral entre  $2000$  e  $2300\text{ cm}^{-1}$ , onde se destacam bandas associadas a vibrações de estiramentos das unidades CD,  $\text{CD}_3$ . Embora, à princípio, também fosse possível observar-se bandas associadas ao estiramento  $\text{ND}_3$ , conforme já comentado, não existe unidade  $\text{ND}_3$  na amostra estudada.

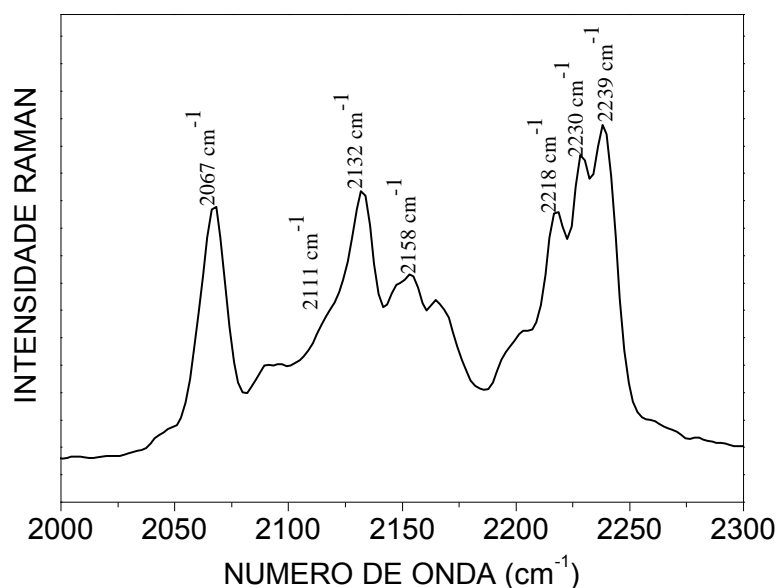


Figura 4.5: Espectro FT-Raman da L-valina deuterada (d8) obtido à temperatura ambiente no intervalo entre  $2000$  e  $2300\text{ cm}^{-1}$

Como notado na Ref. [24] o formato das bandas que aparecem no intervalo  $2000$  e  $2300\text{ cm}^{-1}$  no espectro Raman da L-valina deuterada possui semelhança com o espectro Raman da L-alanina completamente deuterada, onde foi possível realizar a identificação de bandas associadas a vibrações de estiramentos das unidades CD,  $\text{CD}_3$  e  $\text{ND}_3$ . Foram observadas bandas nas frequências de  $2067$ ,  $2111$ ,  $2132$ ,  $2158$ ,  $2218$ ,  $2230$  e  $2239\text{ cm}^{-1}$ , entre outros. Conforme ainda o trabalho da Ref. [24], a banda em  $2067\text{ cm}^{-1}$  deve estar associada a uma vibração de estiramento  $\text{CD}_3$ ,  $\nu(\text{CD}_3)$ . O mesmo autor identificou tentativamente a banda em  $2158\text{ cm}^{-1}$  como sendo devida a um estiramento CD,  $\nu(\text{CD})$ . Já uma vibração do tipo estiramento assimétrico do  $\text{CD}_3$ ,  $\nu(\text{CD}_3)$ , foi assinalado em  $2230\text{ cm}^{-1}$ . Tentativamente a banda em  $2132\text{ cm}^{-1}$  foi identificada como sendo devida a um estiramento simétrico do  $\text{CD}_3$ ,

$\nu_s(\text{CD}_3)$ . Um resumo das principais bandas observadas no espectro Raman da L-valina deuterada com sua classificação tentativa é dado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Principais bandas Raman observadas no espectro da L-valina deuterada e classificação tentativa dos modos de vibração baseado na Ref. [24].

Número de onda	Identificação	Número de onda	Identificação
57.7	Rede	928.8	$\nu(\text{CC})$
73	Rede	972.1	$\nu(\text{CC})$
81.2	Rede	995.0	$\nu(\text{CC})$
82.3	Rede	1023.2	$\nu(\text{CN})$
99	Rede	1054.1	$\nu(\text{CN})$
105.7	Rede	1075.3	$\nu(\text{CN})$
132.8	Rede	1099.5	-
155.0	rede / $\tau(\text{CD}_3)$	1126.8	$r(\text{NH}_3)$
175.6	rede / $\tau(\text{CO}_2)$	1165.6	$\delta(\text{ND}_3)$
205	$\tau(\text{CD})$	1207.3	$\delta(\text{ND}_3)$
220.4	$\gamma(\text{CD})$	1217.4	-
254.6	$\delta(\text{NCC})$	1236.1	-
263.8	$\delta(\text{NCC})$	1252.6	-
277.0	$\delta(\text{CCC})$	1266.0	$\delta(\text{CH})$
308.3	$\delta(\text{ske})$	1388	$\delta(\text{CH}_3)$
330.1	$\delta(\text{NCC})$	1413	$\delta(\text{CH}_3)$
339.4	$\delta(\text{ske})$	1498	$\delta_s(\text{NH}_3)$
364.3	$\delta(\text{ske})$	1506.9	$\delta_s(\text{NH}_3)$
403.1	$\delta(\text{ske})$	1519.5	-
417.2	$\delta(\text{ske})$	1560.4	$\nu_s(\text{CO}_2)$
475.6	$\delta(\text{ske})$	1584.0	$\nu_s(\text{CO}_2)$

Tabela 4.1: Principais bandas Raman observadas no espectro da L-valina deuterada e classificação tentativa dos modos de vibração baseado na [24]. (Continuação)

Número de onda	Identificação	Número de onda	Identificação
497.0	$\delta(\text{CCC})$	1620	$\nu_a(\text{CO}_2)$
521.1	$r(\text{CD}_2)$	1628	$\nu_a(\text{CO}_2)$
546.0	-	1643.4	$\delta_a(\text{NH}_3)$
635.1	$r(\text{CD}_3)$	1662.7	$\delta_a(\text{NH}_3)$
671.8	$\delta(\text{CO}_2)$	1732.0	-
698.5	$r(\text{CD}_2)$	2067	$\nu_s(\text{CD}_3)$
746.0	$w(\text{CO}_2)$	2111	-
752.6	$w(\text{CO}_2)$	2132	$\nu_s(\text{CD}_3)$
768.4	$\delta(\text{CO}_2)$	2158	$\nu(\text{CD})$
792.8	$\delta(\text{CO}_2)$	2218	-
847.7	$\nu(\text{CCN})$	2230	$\nu_a(\text{CD}_3)$
865.7	$r(\text{CD}_3)$	2239	-
892.4	$\nu(\text{CC})$	2957.9	$\nu(\text{NH}_3) / \nu(\text{CH})$
903.4	$\nu(\text{CC})$	3144.0	$\nu(\text{NH}_3) / \nu(\text{CH})$
920.2	$\nu(\text{CC})$		

#### 4.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Discutiremos agora a evolução dos espectros Raman para L-valina deuterada em função da temperatura. Tal evolução permite entender alguns aspectos quanto à dinâmica da substância com o parâmetro temperatura. A Figura 4.6 mostra o espectro Raman da L-valina deuterada na região espectral entre 50 e 250  $\text{cm}^{-1}$  para diversas temperaturas entre 300 e 100 K. Destaca-se que embora o equipamento pudesse chegar até temperaturas de 20 K, abaixo de 100 K o sinal ficou muito ruim por causa de uma luminescência. A origem desta luminescência é desconhecida.

Baixando-se a temperatura observa-se na Figura 4.6 que as bandas Raman vão ficando cada vez menos intensas, ou seja, a relação sinal ruído vai se tornando cada vez pior. Este resultado é o contrário do que seria esperado, ou seja, à medida que a amostra é resfriada a

relação sinal-ruído normalmente fica melhor. Portanto, claramente, o resultado aqui apresentado é bastante particular quando comparado com resultados obtidos em outros cristais de aminoácidos e mesmo com a L-alanina deuterada [8, 9]. De qualquer forma pode-se inferir que à medida que a temperatura é baixada as frequências de todas as bandas deslocam-se para mais altos valores, como é esperado.

A Figura 4.7 apresenta um gráfico das frequências Raman em função da temperatura no intervalo entre 100 e 300 K. Observa-se que as frequências apresentam um leve crescimento com a diminuição da temperatura. As linhas retas são ajustes lineares do tipo  $\omega(T) = \omega_0 + (d\omega/dT)T$  aos dados experimentais. Nota-se um comportamento bastante harmônico destes modos no intervalo de temperatura estudado.

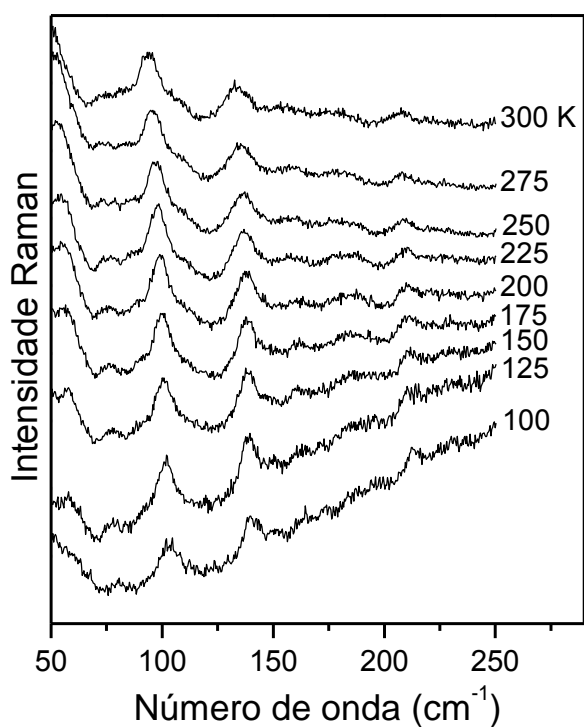


Figura 4.6: Espectros Raman da L-valina deuterada no intervalo de 50 a 250  $\text{cm}^{-1}$  para temperatura entre 100 e 300 K.

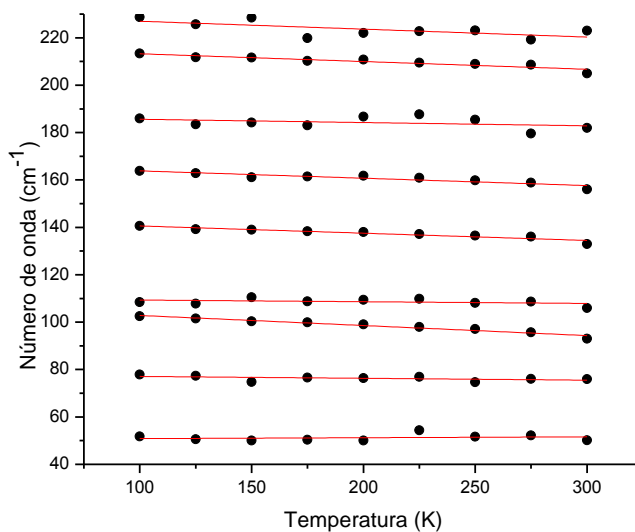


Figura 4.7: Gráfico da frequência *versus* temperatura para os modos observados na região entre 50 a 250  $\text{cm}^{-1}$ .

A Figura 4.8 apresenta os espectros Raman no intervalo de frequência entre 200 e 700  $\text{cm}^{-1}$  para diversas temperaturas entre 100 e 300 K num experimento de resfriamento da amostra. Observa-se também que na região acima de 250  $\text{cm}^{-1}$  todas as bandas vão diminuindo de intensidade à medida que a temperatura é diminuída, em flagrante contraste com o que acontece com a grande maioria dos espectros Raman dos materiais.

Na região acima de 300  $\text{cm}^{-1}$ , como visto na seção anterior, encontram-se bandas que estão associadas aos dobramentos do esqueleto da estrutura do aminoácido, bem como ao *rocking* do  $\text{CO}_2^-$ ,  $r(\text{CO}_2^-)$ . Como é possível observar, não há grandes modificações no intervalo de temperatura investigado. A frequência das bandas Raman em função da temperatura para o intervalo entre 200 e 700  $\text{cm}^{-1}$  é apresentada na Figura 4.9.

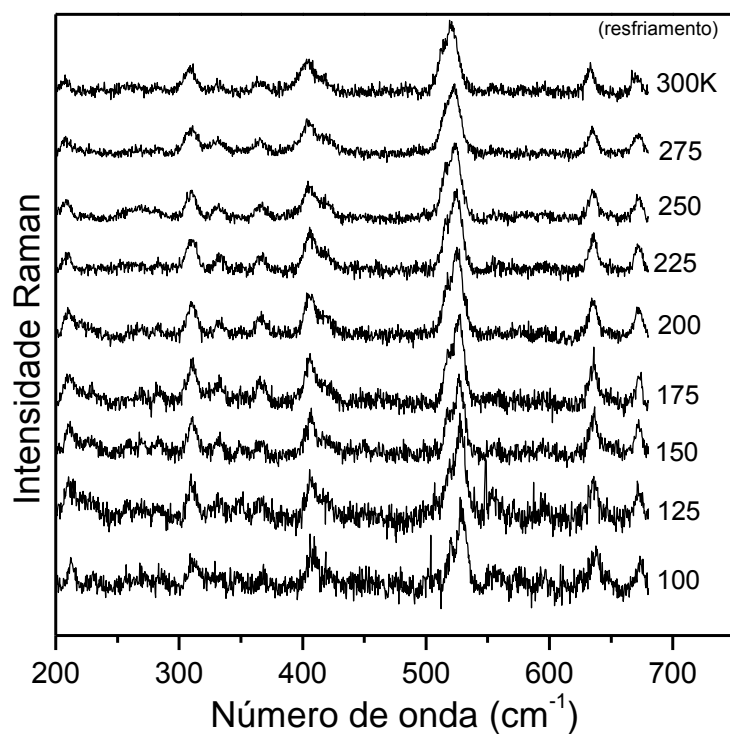


Figura 4.8: Espectros Raman da L-valina deuterada no intervalo de 200 a 700  $\text{cm}^{-1}$  para temperatura entre 100 e 300 K.

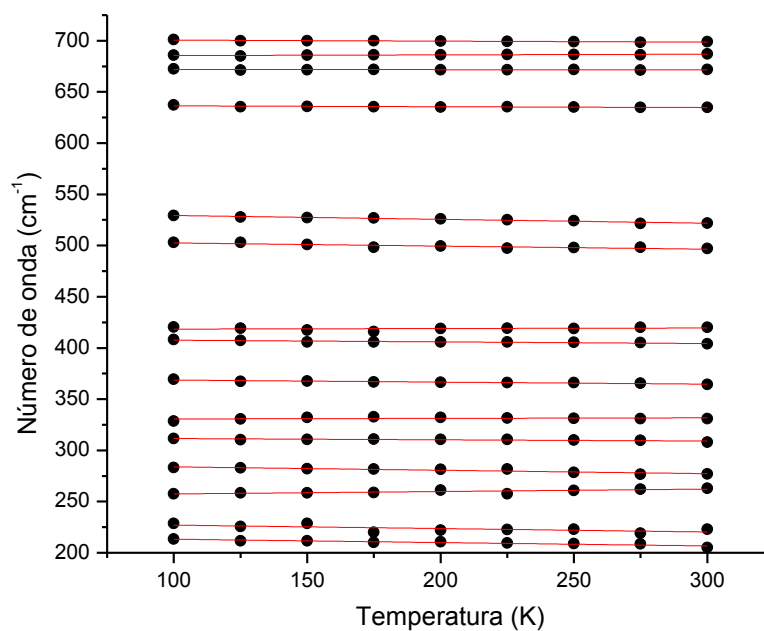


Figura 4.9: Gráfico da frequência *versus* temperatura para os modos observados na região entre 200 a 700  $\text{cm}^{-1}$ .

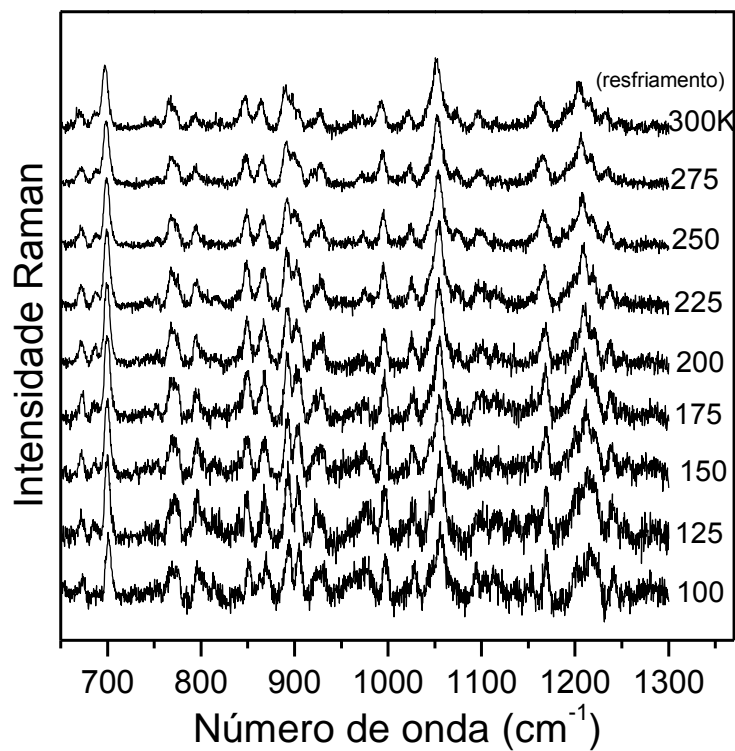


Figura 4.10: Espectros Raman da L-valina deuterada no intervalo de 700 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  para temperatura entre 100 e 300 K.

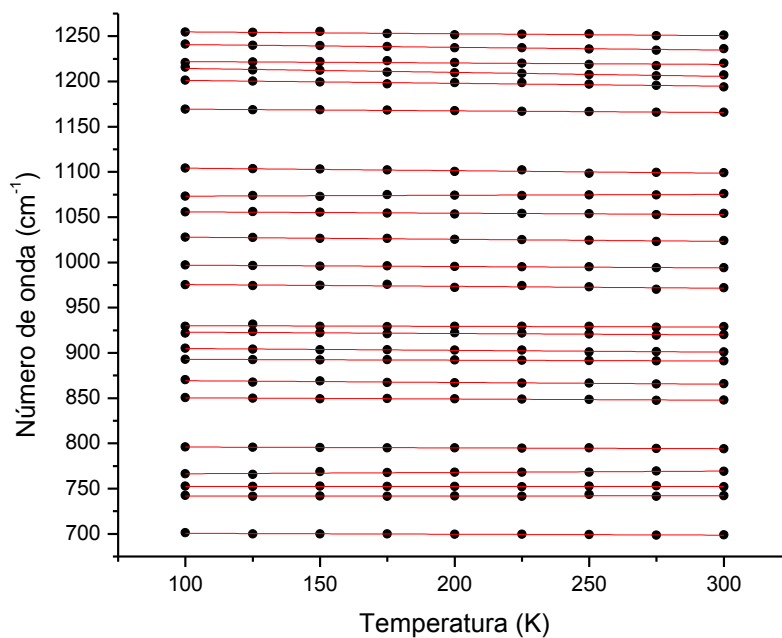


Figura 4.11: Gráfico da frequência *versus* temperatura para os modos observados na região entre 700 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ .



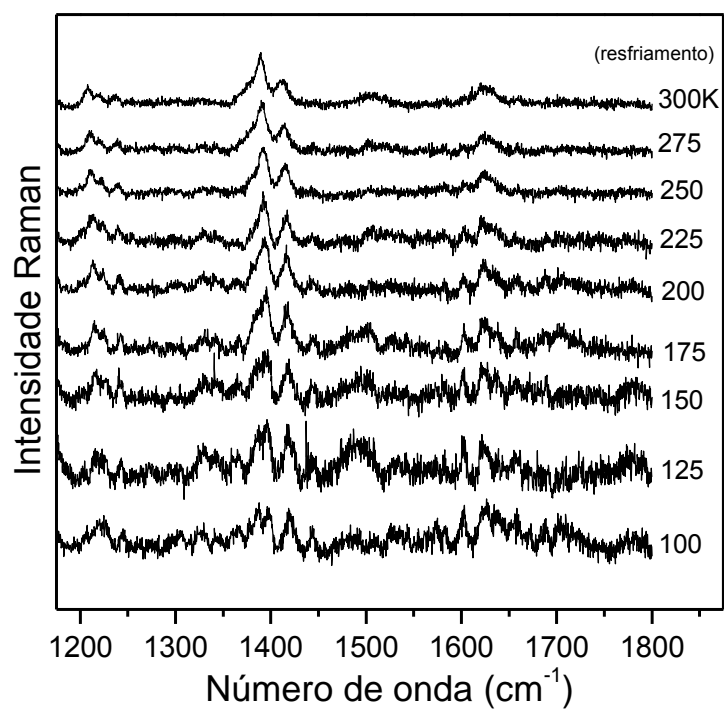


Figura 4.12: Espectros Raman da L-valina deuterada no intervalo de 1150 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  para temperatura entre 100 e 300 K.

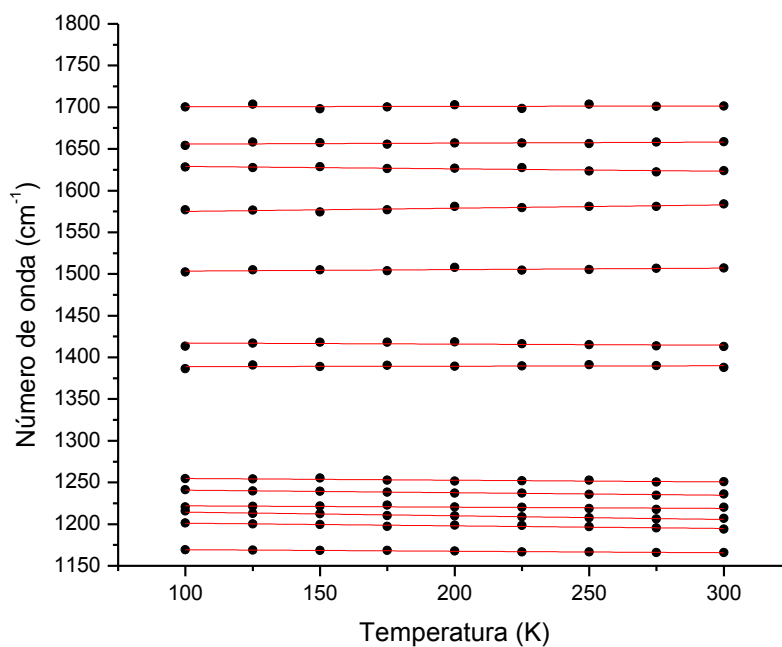


Figura 4.13: Gráfico da frequência *versus* temperatura para os modos observados na região entre 1150 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

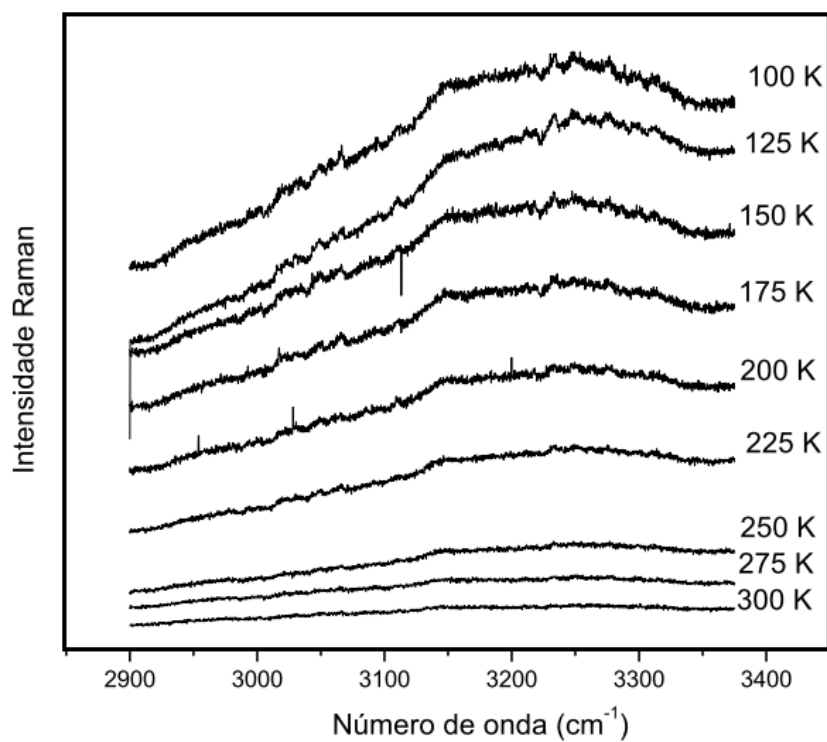


Figura 4.14: Espectros Raman da L-valina deuterada no intervalo de 2900 a 3350  $\text{cm}^{-1}$  para temperatura entre 100 e 300 K.

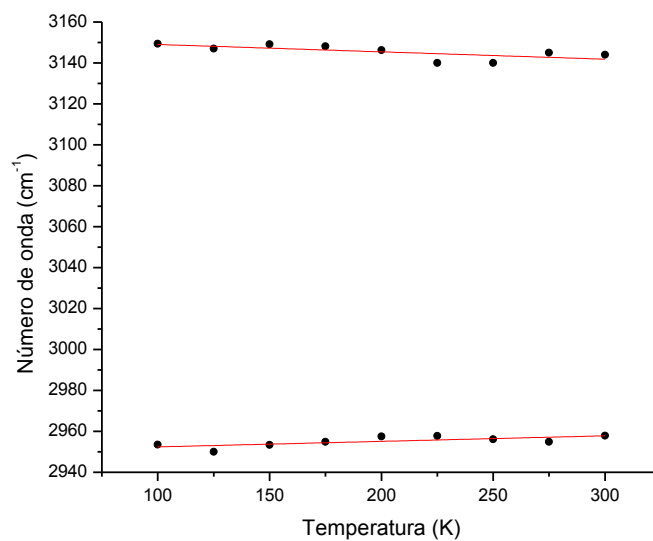


Figura 4.13: Gráfico da frequência *versus* temperatura para os modos observados na região entre 2900 a 3350  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 4.2: Tabela relacionando os modos de vibração e os respectivos  $d\omega/dT$ 

Modo de vibração	$d\omega/dT$
50,5	0,004
77,9	-0,008
107,1	-0,042
110,0	-0,007
143,7	-0,031
167,0	-0,031
187,0	-0,014
216,5	-0,033
230,3	-0,033
255,1	0,024
287,3	-0,033
312,8	-0,012
330,1	0,005
370,6	-0,019
409,2	-0,016
417,9	0,005
505,6	-0,030
533,2	-0,038
637,2	-0,008
672,0	-0,001
685,0	0,006
701,6	-0,009
741,8	5,53333E-4
752,6	-5,8E-4
765,0	0,015
796,0	-0,009
851,7	-0,013
871,2	-0,019
893,8	-0,009
906,8	-0,019
924,4	-0,014
930,9	-0,007
977,6	-0,020
998,4	-0,015

Tabela 4.2 (Continuação): Tabela relacionando os modos de vibração e os respectivos  $d\omega/dT$ 

Modo de vibração	$d\omega/dT$
1030,9	-0,023
1057,3	-0,015
1072,3	0,009
1106,9	-0,028
1171,2	-0,018
1204,3	-0,032
1218,8	-0,044
1223,5	-0,016
1243,8	-0,031
1256,8	-0,021
1388,4	0,005
1418,5	-0,013
1501,7	0,018
1571,2	0,039
1631,9	-0,029
1654,6	0,012
1700,1	0,005
2949,7	0,027
3152,6	-0,036

Os resultados anteriores mostram que a L-valina deuterada não sofre transição de fase quando a amostra é resfriada de 300 a 100 K. Por outro lado, como já relatado, a L-valina hidrogenada sofre uma transição de fase em  $T \sim 110$  K [29]. Esta transição de fase foi inferida por medidas de espalhamento Raman [29], além de medidas térmicas e medidas de espalhamento inelástico de nêutrons [34]. De fato, num estudo sobre o comportamento da capacidade térmica do material no intervalo entre 5 e 300 K [33], percebeu-se uma anomalia entre 50 e 150 K, sendo tal anomalia interpretada exatamente como uma confirmação da transição de fase observada próximo de 110 K. No estudo de espalhamento inelástico de nêutrons observou-se que um modo em  $120 \text{ cm}^{-1}$ , na temperatura de 120 K se separa em dois, quando comparado ao modo observado em 300 K, indicando mais uma vez a ocorrência da transição de fase [33].

Como existe uma transição na amostra hidrogenada e não é verificada na amostra deuterada significa que a deuteração da amostra de L-valina, na pior das hipóteses deslocou a transição de fase para temperaturas inferiores a 100 K. Há também a possibilidade da transição de fase ter sido, inclusive, inibida pela deuteração, mas esta é uma questão que deverá ser respondida por pesquisas futuras quando for possível cobrir-se o intervalo de temperatura entre 100 e 5 K.

Então vamos trabalhar com estas duas possibilidades, quais sejam que a temperatura da transição de fase foi deslocada para temperaturas inferiores a 100 K ou que a transição de fase foi inibida pela deuteração. Como explicar tais fenômenos?

Inicialmente recordemos os resultados obtidos com a L-alanina para tentar dar um suporte à discussão. O cristal de L-alanina hidrogenada não apresenta nenhuma mudança estrutural a baixas temperaturas como apontado por diversos estudos [34]. Entretanto, a L-alanina-CD<sub>4</sub> (C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) apresenta uma transição de fase em torno de 260 K conforme resultados de difração de nêutrons no pó do material. Além disso, observou-se que a L-alanina-ND<sub>3</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(ND<sub>3</sub><sup>+</sup>)CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) apresenta uma transição de fase em torno de 200 K e que a L-alanina-d<sub>7</sub> (C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>(ND<sub>3</sub><sup>+</sup>)CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) apresenta uma transição de fase em 170 K [35]. Lembra-se neste ponto que as ligações de hidrogênio na L-alanina ocorrem entre os prótons do grupo amônio de uma molécula e os oxigênios do grupo carboxílico de uma outra molécula. O que se observa destes resultados é que tanto ao se mudar os átomos que formam o esqueleto da estrutura quanto ao se mudar os átomos de uma das unidades participantes das ligações de hidrogênio (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), induz-se transição de fase em cristais de L-alanina-CD<sub>4</sub> e L-alanina ND<sub>3</sub>. É interessante ainda destacar que uma modificação que ocorre na L-alanina hidrogenada sob pressão, em 2,2 GPa [35], passa a ocorrer na L-alanina totalmente deuterada em um menor valor de pressão, no caso, em 1,5 GPa [37]. Tal resultado também foi interpretado como consequência das modificações nas dimensões das ligações de hidrogênio da estrutura cristalina da L-alanina por causa da substituição dos átomos de hidrogênio por deutérios.

Outro resultado que merece menção diz respeito aos estudos realizados nos cristais de taurina hidrogenado e nos cristais de taurina parcialmente deuterados [38]. Sabe-se que o cristal de taurina hidrogenado sofre uma transição de fase em aproximadamente 250 K, quando o mesmo é resfriado [36]. Fazendo-se um experimento de abaixamento de temperatura no cristal de taurina parcialmente deuterada, observa-se que a banda que sofre a modificação em 250 K no material hidrogenado, não sofre modificação nessa mesma temperatura. Em compensação observa-se uma anomalia em 120 K na banda equivalente no cristal de taurina parcialmente deuterado, o que eventualmente poderia ser associado a uma

transição de fase. Embora esta nova transição de fase no material parcialmente deuterado não tenha ainda sido confirmada por medidas de difração de raios-X, percebe-se mais uma vez que a deuteração altera o comportamento estrutural deste cristal orgânico.

Um tal quadro aponta para o fato de que a deuteração, pelo menos em alguns casos, modifica a estabilidade da estrutura cristalina fazendo com que o cristal, sob as mesmas condições termodinâmicas, passe a ter um outro comportamento. Em outras palavras, o efeito Ubbelohde, ou a modificação nas dimensões das ligações de hidrogênio, modifica o comportamento de um cristal quando o mesmo está sendo estudado sob condições diversas de temperatura e de pressão. Esta seria a explicação para o fato da transição de fase em 110 K na L-valina hydrogenada não ser visível num experimento realizado na L-valina deuterada, pelo menos no intervalo entre 100 e 300 K.

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho os modos normais de vibração da L-valina deuterada, L-valina d8, foram investigados pela técnica de espectroscopia Raman. Inicialmente foi feita a análise dos modos normais de vibração à temperatura ambiente no intervalo de frequência entre 30 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Desta análise foi possível fazer a classificação tentativa de todos os modos normais de vibração, comparando-se os dados do presente estudo com os dados da L-valina hidrogenada, L-valina-d<sub>0</sub>, já publicados na literatura.

Na segunda parte do trabalho foi feita a análise dos espectros Raman da L-valina deuterada no intervalo de temperatura entre 300 e 100 K. Tal estudo é interessante porque foi possível comparar os nossos resultados com os dados anteriormente obtidos na L-valina hidrogenada, que apresenta uma transição de fase em  $T = 110$  K. Os estudos desta Dissertação mostram claramente que entre 100 e 300 K, num experimento de resfriamento, a L-valina deuterada não apresenta nenhuma mudança nos espectros Raman que possa ser associada a alguma transição de fase estrutural, como acontece com a sua congênera, a L-valina hidrogenada. Embora com o presente estudo não seja possível dizer se a transição de fase a baixa temperatura (i) tenha sido inibida na L-valina deuterada, ou (ii) tenha sido deslocada para mais baixas temperaturas, uma vez que para temperaturas inferiores a 100 K não se estudou neste trabalho), pode-se afirmar que alguma modificação ocorreu. Esta modificação foi interpretada como consequência do fato de que num cristal deuterado as ligações de hidrogênio são mais longas e a estabilidade da estrutura fica modificada em relação ao cristal completamente hidrogenado. Este comportamento, sendo verdade, seria o segundo caso entre os cristais de aminoácidos, haja vista que também um tal comportamento já foi verificado com a L-alanina (no cristal hidrogenado não é observada mudança de fase a baixas temperaturas, enquanto que no cristal deuterado uma transição de fase é observada sob as mesmas condições termodinâmicas).

Assim, como perspectivas de trabalhos futuros temos inicialmente o estudo dos modos normais de vibração via o espalhamento Raman dos cristais de L-valina deuterada no intervalo de temperatura entre 5 e 100 K, que não foi investigado no presente estudo. Tal investigação teria o objetivo precípuo de verificar a ocorrência ou não da transição de fase a baixas temperaturas anteriormente verificada na L-valina hidrogenada. Isto poderá ser facilmente verificado observando-se principalmente os modos externos do material, uma vez que modificações nestes modos podem ser interpretados como mudança na simetria da célula unitária do material (como ocorre com a L-valina hidrogenada).

Um outro ponto que fica como perspectiva de trabalho futuro é a investigação do comportamento estrutural da L-valina deuterada e da L-valina hidrogenada no intervalo de temperatura entre 5 e 300 K via difração de raios-X. Tal perspectiva, juntamente com os dados de espalhamento Raman, permitirá a construção de um quadro completo sobre as características vibracionais e estruturais de um dos principais aminoácidos protéicos encontrado em praticamente todos os seres vivos. Os dados conjuntos de espectroscopia Raman e difração de raios-X poderão mostrar como ocorre a modificação em 110 K no cristal de L-valina hidrogenado e, eventualmente, uma modificação abaixo de 100 K no cristal de L-valina deuterado, o que permitirá comparar de uma maneira mais precisa as diferenças entre os dois materiais e o real papel desempenhado pelo efeito Ubbelohde neste caso específico.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Frauenfelder, H.; McMahon, B., *PNAS* 95, 4795 (1998).
- [2] Copie, V.; McDermott, A.E.; Beshah, K.; Williams, J.C.; Spijker-Assink, M.; R. Gebhard, Lugtenburg, J.; Herzfeld, J.; Griffin, R.G., *Biochemistry* 33 (1994) 3280–3286
- [3] Kinsey, R.A.; Kintanar, A. E.; Oldfield, J. *Biol. Chem.* 256 (1981) 9028–9036.
- [4] Barbar, E., *Pept. Sci.* 51 (1999) 191–207.
- [5] Boldyreva, E.V., Crystalline amino acids — a link between chemistry, materials science and biology, in: J.C.A. Boeyens, J.F. Ogilvie (Eds.), *Models, mysteries, and magic of molecules*, Springer, Netherlands, 2007, pp. 169–194.
- [6] Gallagher, K. J., Ubbelohde, A. R.; Woodward, I., *Acta Cryst.* 8, 561 (1955).
- [7] Susi, H.; Byler, D.M., *J. Mol. Struct.* 63, 1 (1980).
- [8] Souza, J. M., Espalhamento Raman em cristal de taurina parcialmente deuterado e de policristais de L-alanina parcial e totalmente deuterados em função da temperatura. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, 2005.
- [9] Sousa, J.M.; Freire, P.T.C.; Bordallo, H.N.; Argyriou, D.N., *J. Phys. Chem. B* 111, 5034 (2007).
- [10] Sabino, A.S., Espectroscopia Raman em cristais de L-valina deuterada e L-isoleucina sob pressão Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, 2010.
- [11] Lima, J.A.; Freire, P.T.C.; Lima, R.J.C.; Moreno, A.J.D.; Mendes Filho, J.; Melo, F.E.A., *J. Raman Spectrosc.* 36, 1076 (2005).

- [12] Disponível em:  
<<http://www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katialeal/didático/Capitulo4.pdf>>. Acessado em:  
10/01/2012
- [13] Sala, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. 2. ed. São Paulo: UNESP, 2008.
- [14] Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W. Introductory Raman Spectroscopy. 2. ed. Elsevier, 2003
- [15] Emilio, B.; Braga, J.P.; Belchior, J.C. *Coordenadas cartesianas moleculares a partir da geometria dos modos normais de vibração*. Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 702, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brasil
- [16] Smekal, A. *Naturwiss*, 11, p.873, 1923
- [17] Raman, C.V. *Indian J. Phys.*, 2, p. 387-398, 1928
- [18] Landesberg, G.; Mandelstam, *Naturwissenshaaften*, 16, 577; 772, 1928
- [19] Herzberg, G. *Spectra and Molecular Structure II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand Company, Inc., 1989
- [20] Hahn, D.W. *Raman Scattering*. Department of Mechanical and Aerospace Engineering. University of Florida, 2007
- [21] Faria, L.D. Entenda o que é espectroscopia Raman. Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química da USP
- [22] Lima, J; Alves, J. (2004) Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, *Propriedades Vibracionais de Cristais L-valina*

- [23] Sabino, A.S., G.P. De Sousa, C. Luz-lima, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, (2009) *Solid State Commun.* 149, 1553-1556
- [24] Sabino, Adelmo Santiago (2010) Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, *Espectroscopia Raman em cristais de L-valina deuterada e L-isoleucina sob pressão*)
- [25] Silva, João Hermínio (2007) Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, *Propriedades vibracionais de cristais de L-valina a altas temperaturas e a altas pressões*)
- [26] Moreira, A.F.L (2009) Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, *Espalhamento Raman em perovskitas duplas*
- [27] Rodicio, J.C (2005-2006) Departamento de Física Aplicada. *Trabajo Académico Dirigido*
- [28] Bento, R. R. F. (2003) Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, Dissertação de Mestrado: *Propriedades Vibracionais de Cristais de Seselina por Espectroscopias Raman e FT-Raman*
- [29] Lima Jr., J.A., P.T.C. Freire, R.J.C. Lima, A.J.D. Moreno, J. Mendes Filho, Melo, F.E.A. (2005) *J. Raman Spectrosc.*, **36**, 1076
- [30] Rousseau, D.L., R.P. Bauman, S.P.S. Porto (1981) *J.Raman Spectrosc.*, **10**, 253
- [31] Susi, H., M. Byler (1980) *J. Mol. Struct.*, **63**, 1
- [32] Torii, K., Y. Litaka (1970) *Acta Cryst. B*, **26**, 1317
- [33] J.H. da Silva, J A Lima Jr, P T C Freire, V Lemos, J Mendes Filho, F E A Melo, P S Pizani, J Fischer, B. Kemke; E. Kemmer; H N Bordallo, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 415404 (2009)

- [34] A.F. Vik, Y.I. Yuzyuk, M. Barthes, J.L. Sauvajol, *J. Raman Spectrosc.* **36**, 749 (2005)
- [35] J.M. de Souza, P.T.C. Freire, D.N. Argyriou, John A. Stride, M. Barthès, W. Kalceff, H.N. Bordallo, *ChemPhysChem* **10**, 3337 (2009)
- [36] A.M.R. Teixeira, P.T.C. Freire, A.J.D. Moreno, J.M. Sasaki, A.P. Ayala, J.M. Filho, F.E.A. Melo, *Solid State Commun.* **116**, 405 (2000)
- [37] R. O. Gonçalves, P. T. C. Freire, H. N. Bordallo, J. A. Lima Jr, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, D. N. Argyriou, R. J. C. Lima, *J. Raman Spectrosc.* **40**, 958 (2009)
- [38] J.M. de Souza, R.J.C. Lima, P.T.C. Freire, J.M. Sasaki, F.E.A. Melo, J.M. Filho, D.W. Jones. *Spectroch. Acta A* **61**, 1525 (2005)
- [39] R.J.C. Lima, P.T.C. Freire, J.M. Sasaki, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, R.L. Moreira, *J. Raman Spectrosc.* **32**: 751 (2001)