



Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Departamento de Física

Fellipe dos Santos Campêlo Rêgo

Medidas de Espalhamento Raman em cristais de α -glicina a baixas temperaturas

Fortaleza – Ce

15 de Fevereiro de 2013

Fellipe dos Santos Campêlo Rêgo

Departamento de Física
Centro de Ciências
Universidade Federal do Ceará

Medidas de Espalhamento Raman em cristais de α -glicina
a baixas temperaturas

Monografia apresentada à
coordenação de física para
obtenção do Grau de Bacharel pela
Universidade Federal do Ceará

Orientador :

Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior

Fortaleza – CE
15 de Fevereiro de 2013

Dedicatória

Aos Meus Pais.

Agradecimentos

A toda minha família por todo o apoio que me deram desde o início de meus estudos, em especial ao meu pai, Francisco José Campêlo Rêgo e a minha mãe, Elinarda Moura dos Santos, por todos os esforços por eles realizados para minha formação acadêmica e pessoal, e principalmente por terem me ensinado a buscar o que há de melhor e o que realmente importa na vida.

Aos meus irmãos, Helano dos Santos Campêlo Rêgo, Hylanna dos Santos Campêlo Rêgo e Delano dos Santos Campêlo Rêgo.

Ao professor Dr. José Alves de Lima Júnior pela dedicação em me orientar não apenas durante a realização deste trabalho, mas pelos últimos dois anos de trabalho.

Aos professores: Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire e Dr. Marcos Antônio Araújo Silva por terem aceitado participar da banca examinadora.

Ao professor Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho pelo incentivo e ajuda.

A minha querida Maria da Conceição M. Ferreira por todo o apoio e dedicação.

Ao amigo Antônio Joel R. de Castro por toda a ajuda durante o curso de graduação.

Aos companheiros de graduação Thiago Moura, Enedilton Pereira, Andre Borba, Rafael Viana, Estênio Sales, Vanderlei Aguiar, Antônio Vinnie, Marcos costa, Ermando Alencar, Andreij Gadelha, Arilo Araújo e Cristiano Pereira.

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

Agradeço ao Criador pela vida e saúde que me proporcionou chegar até aqui.

Muito Obrigado.

“Um pouco de ciência nos afasta de Deus.

Muito, nos aproxima.”

Louis Pasteur

Resumo

A glicina ($C_2H_5NO_2$) é, dentre os 20 aminoácidos protéicos, o único aminoácido aquiral. Em condições normais de pressão e temperatura ela apresenta três formas polimórficas: α , β e λ . Neste trabalho foram crescidos, pelo método da evaporação lenta do solvente, cristais de α -glicina que depois de terem tido sua estrutura confirmada por medidas de difração de raios-X foram investigados através de medidas de espectroscopias Raman. As primeiras medidas de espectroscopia Raman foram realizadas à temperatura ambiente e a partir destas foi feita uma classificação dos modos normais de vibração com base em trabalhos da própria α -glicina e de outros aminoácidos. Em seguida foram realizadas medidas a baixas temperaturas a fim de se estudar a estabilidade cristalina da amostra. As alterações nos espectros indicam que as moléculas de α -glicina sofram uma mudança de conformação em baixas temperaturas.

Abstract

Glycine ($C_2H_5NO_2$) is the only protein amino acid aquiral. At normal conditions of temperature and pressure there are three polymorphic forms: α , β and λ . In this work were grown single crystals of α -glycine by the slow evaporation method. To confirm the structure were performed X-ray diffraction experiments. At room temperature it was recorded the Raman spectra in order to classify tentatively the vibrational modes of the crystal. Additionally low-temperature measurements were also performed to investigate the stability of the crystalline structure of α -glycine. Modifications in the spectra show that the α -glycine molecules underwent conformational changes at low temperature.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1. Introdução	14
2. Fundamentos Teóricos	16
2.1 Abordagem Clássica do Efeito Raman	19
2.2 Espectroscopia Vibracional	22
2.2.1 Modos Normais de Vibração.....	23
2.2.2 Classificação das Vibrações.....	24
2.2.3 As Regiões do Espectro eletromagnético.....	26
2.2.4 Aplicações da Espectroscopia Vibracional em Cristais.....	28
2.2.5 Tipos Fundamentais de rede.....	29
2.2.6 Vibração em uma Rede Cristalina.....	32
3. Aminoácidos	33
3.1 Glicina.....	36
3.2 Revisão Bibliográfica sobre glicina.....	36
4. Procedimento Experimental	38
4.1 As Amostras de α -glicina.....	38
4.1.1 Medidas de Difração de raios X.....	38
4.2 Medidas de Espectroscopia Raman.....	39
4.2.1 Descrição dos equipamentos utilizados nas medidas de espectroscopia Raman à temperatura ambiente.....	39
4.2.2 Descrição dos equipamentos utilizados nas medidas de espectroscopia Raman à baixas temperaturas.....	40
5. A α-Glicina à temperatura ambiente	41
5.1 Estrutura da α -glicina.....	41
5.2 Teoria de grupos para o cristal de α -Glicina.....	42
5.3 Classificação dos modos à temperatura ambiente.....	42
6. A α-Glicina à baixas temperaturas	46

7. Conclusões e perspectivas	51
7.1 Conclusões.....	51
7.2 Perspectivas.....	51
Referências	52

Lista de Figuras

1	Espalhamento elástico e inelástico de uma radiação	17
2	Representação esquemática do espalhamento Raman Stokes	17
3	Representação esquemática do espalhamento Rayleigh	18
4	Representação esquemática do espalhamento Raman anti-Stokes	18
5	Representação esquemática de espectros Rayleigh e de espectros Raman Stokes e Anti-Stokes	19
6	Representação de variação de energia entre dois níveis	26
7	Estiramento simétrico	24
8	Estiramento assimétrico	25
9	Torção, variação em torno do átomo central	25
10	Variação angular tipo wagging	25
11	Rocking	25
12	Twisting	26
13	Scissoring	26
14	Regiões do espectro eletromagnético	27
15	a) Mostra uma célula unitária bidimensional;b) Mostra uma rede forma cristalina formada por uma célula primitiva tridimensional	28
16	Redes de Bravais bidimensionais	29
17	Redes de Bravais	30
18	Estrutura cúbica simples	31
19	Estrutura cúbica de face centrada	31
20	Estrutura cúbica de corpo centrado	31
21	Representação de estereoisômeros (L e D)	33
22	Cristal α -Glicina crescido pelo método de evaporação lenta	38
23	Espectrômetro utilizado nas medidas Raman	39

24	Conformação da molécula isolada de α -Glicina em (a) e na estrutura cristalina projetada ao longo do eixo a em (b)	41
25	Gráfico obtido dos modos vibracionais da α -Glicina na região de 50 cm^{-1} a 3200 cm^{-1}	45
26	Espectros Raman de α -Glicina em função da temperatura na região dos modos de rede em (a) e o ajuste da frequência em função da temperatura em (b)	46
27	Evolução dos espectros Raman da α -Glicina em função da temperatura para a região entre 300 cm^{-1} e 600 cm^{-1}	47
28	Evolução dos espectros Raman da α -Glicina em função da temperatura para a região entre 1300 cm^{-1} e 1700 cm^{-1}	48
29	Espectros Raman de α -Glicina em função da temperatura na região dos modos de rede; Ajuste da frequência em função da temperatura	49

Lista de Tabelas

1. Os 14 tipos de redes cristalinas tridimensionais	30
2. Características das redes Cúbicas	32
3. Propriedades, nomes, abreviações e Estrutura R dos 20 aminoácidos proteicos	34
4. Classificação dos Modos Normais de vibração da α -Glicina	43

1. Introdução

Um aminoácido é uma molécula orgânica que contém um grupo amina e um grupo carboxila, e uma cadeia lateral que é específica para cada aminoácido. Estes são constituídos pelos elementos; carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio e em alguns casos enxofre. São moléculas que podem se comportar como ácido ou como base, chamadas anfóteras, liberando nesta ordem H ou OH em uma reação. Se a reação for entre dois aminoácidos o grupo amina de um libera um H (Hidrogênio) se ligando ao grupo carboxílico do outro que libera um OH (Hidróxilo) formando um peptídeo mais H₂O.

A forma mais importante dos aminoácidos é a α , que forma as proteínas, tem, geralmente, como estrutura um carbono central, o qual se designa por carbono α (alfa), ao qual se ligam os quatro grupos; o grupo amina (NH₂), grupo carboxílico (COOH), hidrogênio (H) e uma cadeia característica de cada aminoácido.

Na natureza existem aminoácidos que podem “girar” a luz tanto para a esquerda como para a direita, que são os chamados Levógeros (L) e Destrógeros (D), respectivamente, Sendo os de tipo (L) muito mais abundantes e os únicos encontrados em proteínas.

O comportamento físico de cristais orgânicos vem despertando bastante interesse nos últimos anos, devido principalmente à possibilidade de aplicação destes materiais em diversos ramos da tecnologia. Entre estes cristais destacam-se aqueles dos aminoácidos, que além de serem materiais com potencial em aplicações tecnológicas, como em ótica não linear, e ainda na farmacologia.

Os efeitos resultantes da interação de radiações eletromagnéticas com a matéria mostram evidências do comportamento microscópico. Estas observações nos levam a sugerir modelos que permitam compreender ou prever as propriedades do material em estudo, em destaque as ligações que estabilizam o cristal.

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo sobre as propriedades vibracionais do cristal de α -Glicina, através de espectroscopia Raman, à pressão constante, e com variações de temperatura entre 15K e 300K.

Além desta introdução este trabalho está dividido em mais seis capítulos. No capítulo 2 são abordados alguns fundamentos teóricos sobre efeito Raman e espectroscopia vibracional. No capítulo 3 comentamos sobre aminoácidos e fazemos uma retrospectiva de alguns trabalhos realizados na α -glicina. O procedimento experimental é descrito no capítulo 4. Apresentamos, no capítulo 5, as características estruturais e vibracionais da α -glicina à temperatura ambiente. Os resultados obtidos nas medidas Raman em baixas temperaturas são comentados no capítulo 6. Por fim, no capítulo 7 faz-se uma conclusão do trabalho e traçam-se metas para trabalhos futuros.

2. Fundamentos teóricos

As técnicas destinadas ao estudo das interações de radiações eletromagnéticas com a matéria são definidas como espectroscopia, para este trabalho utilizaremos uma técnica específica, que é a espectroscopia Raman.

A descoberta do efeito Raman é atribuída ao físico indiano Chandrasekhara Raman [1], que por este trabalho recebeu o prêmio Nobel de Física em 1930. Este efeito é de grande importância, pois fornece informações sobre os estados quânticos moleculares, isso devido à dispersão inelástica da luz, a qual ocorre quando fótons são espalhados ao colidirem com as moléculas do material em estudo.

A radiação eletromagnética e a matéria podem interagir de várias formas, dentre eles serão citados quatro mecanismos básicos no qual isso pode ocorrer que são Absorção, Emissão espontânea, Emissão estimulada e Espalhamento.

No primeiro caso, a absorção, o sistema em estudo retira um fóton do campo de radiação.

Na emissão espontânea o sistema em estudo emite um fóton sem interferência de um agente externo, com exceção apenas dos estados metaestáveis.

O terceiro, emissão estimulada, ocorre quando na presença de radiação o sistema já se encontra em um estado excitado e é estimulado a perder mais um fóton, tendo este as mesmas condições do fóton de entrada.

O espalhamento ocorre quando o sistema sofre a colisão de um fóton, mas este não é absorvido e sim espalhado, podendo este espalhamento ser elástico, onde a mudança de frequência da radiação é nula, fenômeno denominado espalhamento elástico ou Rayleigh. Ou inelástico, onde há uma diferença na frequência da radiação espalhada, que se dá devido há diferença entre os dois estados vibracionais, sendo que as frequências vibracionais são obtidas pela diferença das radiações incidente e espalhada, desta forma ocorre transferência de energia entre o fóton e o sistema.

O efeito Raman se baseia neste último caso, espalhamento inelástico, o qual se mostra da seguinte forma: quando um feixe de luz monocromático atravessa uma substância transparente parte de sua radiação será dispersa, sendo que a maior parte da

radiação dispersada apresenta a mesma frequência da radiação incidente, mas uma pequena parte apresenta uma frequência superior ou inferior relativa ao feixe incidente. Isso se dá devido às colisões inelásticas entre os fótons e as moléculas do material em estudo, provocando uma alteração nos níveis de energia vibracionais e rotacionais das moléculas, um aumento ou uma diminuição da frequência se traduz como uma perda ou ganho de energia molecular.

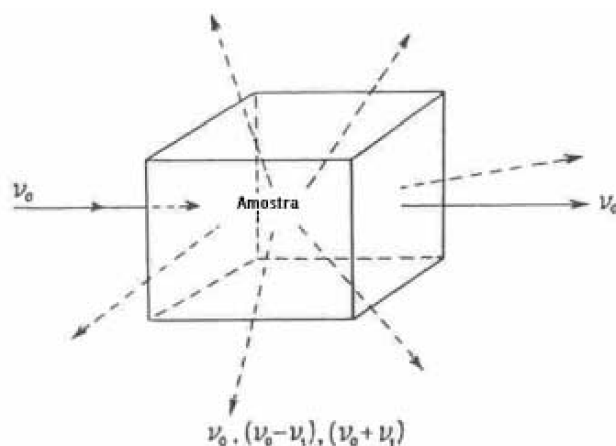


Figura 1: Espalhamento elástico e inelástico de uma radiação.

No espalhamento Raman Stokes a molécula em seu estado fundamental sofre colisão de um fóton cuja energia é $h\nu_0$, passando assim para um estado intermediário, que pode ser ou não um estado estacionário da molécula, logo após decai para um estado vibracionalmente excitado, com energia e_0 , assim o fóton espalhado terá uma energia $h\nu_0 - e_0$ que é menor que a energia do fóton incidente.

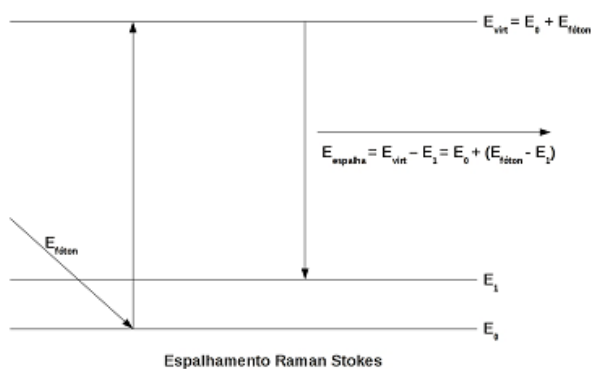


Figura 2: Representação esquemática do espalhamento Raman Stokes

No espalhamento Rayleigh o fóton colide com a molécula, este é espalhado sem modificação alguma em sua frequência e a molécula após a interação volta a seu nível de energia inicial, antes da colisão.

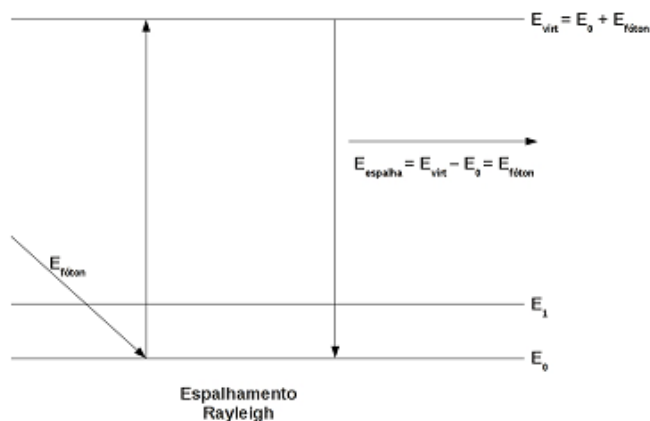


Figura 3: Representação esquemática do espalhamento Rayleigh.

No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton interage com a molécula que já se encontra em um estado excitado, após a colisão esta decai para o estado fundamental. Assim a diferença é cedida ao fóton, que será espalhado com energia $h\nu_0 + \epsilon_0$.

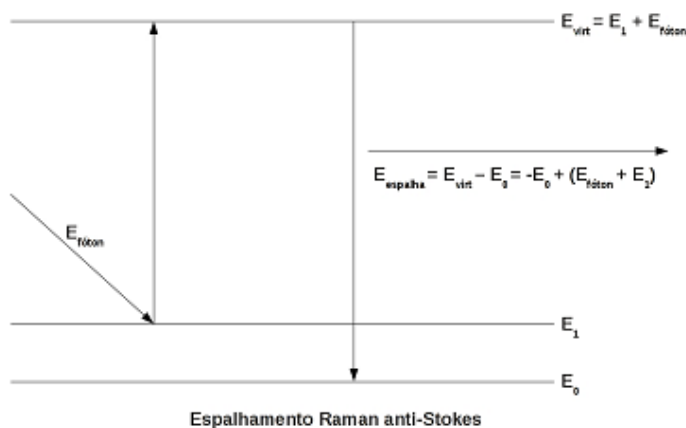


Figura 4: Representação esquemática do espalhamento Raman anti-Stokes.

É importante destacar que o espalhamento Raman ocorre juntamente com o espalhamento Rayleigh. Entretanto, apenas 10^{-3} de toda luz espalhada pertence aos espalhamentos Raman Stokes e Anti-Stokes, todo o resto é destinado ao espalhamento Rayleigh, devido a essas proporções o efeito Raman só foi percebido muito depois da descoberta do espalhamento Rayleigh.

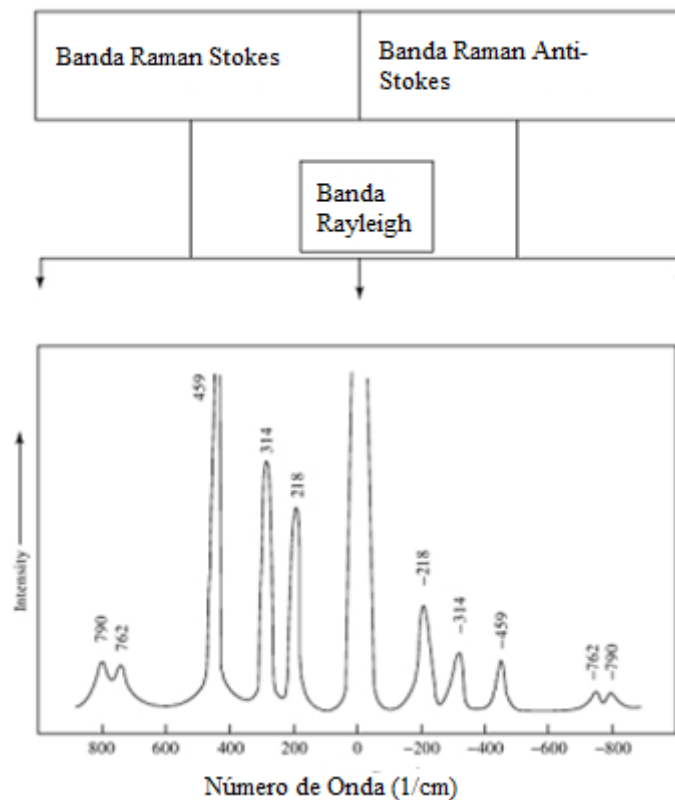


Figura 5: Representação esquemática de espectros Rayleigh e de espectros Raman Stokes e Anti-Stokes.

Os espectros Raman podem indicar também se um modo vibracional é totalmente simétrico ou não. Pode-se fazer isso através da medida do fator de despolarização de uma banda Raman. Isto consiste em se medir o espectro Raman com radiação plano-polarizada, de duas formas, primeiro com o vetor campo elétrico paralelo à direção de observação e depois com o mesmo perpendicular à direção de observação.

2.1 Abordagem clássica do efeito Raman

No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente, o que o diferencia do infravermelho, onde é considerada a variação do momento dipolar intrínseco com a vibração. É o equivalente a uma interação do campo eletromagnético da radiação com o campo elétrico produzido pelo movimento eletrônico.

Quando uma molécula é exposta a uma região, a qual possui um campo elétrico oscilante \vec{E} , observa-se uma ligeira separação entre os núcleos e os elétrons, pois o

núcleo é empurrado no sentido do campo, enquanto que os elétrons são atraídos em um sentido contrário ao campo, de modo a se criar um momento de dipolo induzido \vec{P} . Sendo que este dipolo adquirirá a mesma frequência de oscilação da radiação incidente.

Sabendo que o momento de dipolo induzido é proporcional à intensidade do campo elétrico que o afeta, desde que não seja forte demais, podemos escrever:

$$P = \alpha E \quad (2.1)$$

Sendo α chamado de tensor de polarizabilidade, seu valor depende da molécula em questão, e E o módulo do campo elétrico da radiação incidente.

Moléculas frequentemente se polarizam mais facilmente em certa direção do que em outras, e isso deve ser levado em conta para a obtenção do momento de dipolo induzido. Com isso o momento de dipolo induzido pode estar ou não paralelo ao campo elétrico, para este caso o campo elétrico em certa direção irá induzir um momento de dipolo em várias direções, logo se pode escrever (2.1) como:

$$\begin{cases} P_1 = \alpha_{11}E_1 + \alpha_{12}E_2 + \alpha_{13}E_3 \\ P_2 = \alpha_{21}E_1 + \alpha_{22}E_2 + \alpha_{23}E_3 \\ P_3 = \alpha_{31}E_1 + \alpha_{32}E_2 + \alpha_{33}E_3 \end{cases} \quad (2.2)$$

onde os α_i 's representam os elementos do tensor de polarizabilidade.

ou ainda como:

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Podemos ainda escrever a polarizabilidade de uma forma mais compacta, como:

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j \quad (2.4)$$

A oscilação de uma molécula provoca a variação da magnitude do tensor de polarizabilidade, já que este é diretamente proporcional ao comprimento da ligação.

Pode-se ainda expandir este tensor, utilizando como parâmetro uma coordenada normal associada aos modos normais de frequência ν , daí tem-se:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 + \dots, \quad (2.5)$$

onde α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0$ é a taxa de variação de α com respeito a coordenada q , medida na posição de equilíbrio.

Assumindo uma oscilação harmônica para a coordenada normal, pode-se escrever:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu t), \quad (2.6)$$

onde, ν é a frequência vibracional.

Como o campo também oscila de forma harmônica pode-se escrever:

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

onde ν_0 é a frequência de radiação incidente, Logo, substituindo (2.7) em (2.1) tem-se:

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (2.8)$$

Dessa forma, utilizando as equações (2.5); (2.6) e (2.7), pode-se escrever (2.1) da seguinte forma:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu t) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.9)$$

Utilizando $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ pode-se escrever a equação acima de forma a se observar os termos que pertencem aos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes, termos de ordens mais altas serão desprezados, logo;

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \cos[(2\pi(\nu_0 + \nu)t] + \cos[(2\pi(\nu_0 - \nu)t] \quad (2.10)$$

Com isso pode-se ver que o primeiro termo, tem apenas a frequência ν_0 , que é a frequência incidente, portanto este se refere ao espalhamento Rayleigh, o segundo termo contém $(\nu + \nu_0)$ pertencendo portanto ao espalhamento anti-Stokes e por fim o terceiro termo contém $(\nu - \nu_0)$ se referindo ao espalhamento ao espalhamento Raman Stokes.

2.2 Espectroscopia Vibracional

A espectroscopia Raman mede a variação vibracional de uma molécula, quando esta está sob a interação de uma onda eletromagnética.

As vibrações moleculares são devidas aos movimentos dos átomos ao longo do tempo, que originam alongamentos das ligações moleculares e deformações angulares. Podem-se decompor estes movimentos em modos normais de vibração associados a níveis de energia.

A energia total de uma molécula será a soma da energia eletrônica, vibracional e rotacional, sendo a última apenas no caso de moléculas em forma gasosa, isso não considerando a energia devida aos movimentos translacionais, dessa forma tem-se:

$$E_{total} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}, \quad (2.11)$$

Para este caso a energia de uma molécula se deve aos diferentes movimentos em seu interior, sabe-se que a energia, ΔE , é função do comprimento de onda, λ , através da equação:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.12)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da radiação eletromagnética no mesmo meio em que o comprimento de onda foi medido, pode-se relacionar c e λ através da frequência de radiação ν , através da equação:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.13)$$

Dessa a equação (2.12) pode ser escrita como:

$$\Delta E = h\nu, \quad (2.14)$$

A variação entre dois níveis de energia molecular é numericamente igual à frequência de radiação, desta forma pode-se escrever:

$$\frac{\Delta E}{h} = \nu \quad (2.15)$$

Ou ainda:

$$\Delta E = E^{(1)} - E^{(2)} = h\nu \quad (2.16)$$

Ou seja, a molécula absorve ΔE quando é excitada de uma energia E_1 para uma E_2 e emite quando volta de E_2 para E_1 . Como o representado no esquema abaixo:

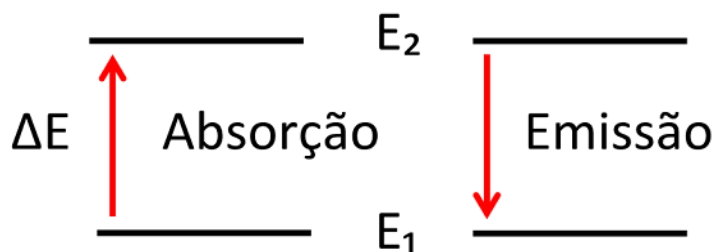


Figura 6: Representação de variação de energia entre dois níveis [2].

2.2.1 Modos normais de vibração

Os átomos em uma molécula estão em contínuo movimento, mesmo para baixas temperaturas, o que significa que eles podem se movimentar em certas direções. Se em um sistema há N átomos com nenhum vínculo entre si, ou seja, livres para se movimentarem em três dimensões, para esta configuração diz-se que o sistema tem $3N$ graus de liberdade, três graus para cada átomo. Estes $3N$ graus de liberdade continuaram ainda a existir mesmo que os átomos estejam ligados formando uma molécula, contudo têm-se três graus para a translação do centro de massa da molécula, e caso esta seja não linear têm-se também três graus para a rotação desta, em torno de três eixos perpendiculares. Com isso sobram $(3n-6)$ graus de liberdade para as vibrações, para moléculas lineares não se tem rotação em torno do eixo inter nuclear, logo este número se reduz a $(3n-5)$.

Um modo normal de vibração é aquele em que cada átomo realiza uma oscilação harmônica simples em torno de sua posição de equilíbrio e isso não afeta o centro de gravidade da molécula.

Pode aparecer em um espectro outras frequências, além daquelas normais de vibração, e estas frequências adicionais podem ser explicadas devido a dois fatores; sobretons, que são frequências múltiplas inteiras das normais, e bandas de combinação, que são combinações das bandas de frequências normais com as múltiplas das mesmas. Entretanto, a intensidade destas bandas é menor quando comparada a intensidade das frequências normais de vibração.

2.2.2 Classificação das Vibrações

Podem-se classificar as vibrações em uma molécula em três tipos principais:

- Vibrações de estiramento são formadas devidas variações infinitesimais das distâncias inter nucleares, podendo ser simétricas ou assimétricas.
- Vibrações de deformação no plano molecular ou vibrações de deformação dos ângulos de ligação, novamente podem ser simétricas ou assimétricas.
- Vibração de deformação angular fora do plano molecular, para este caso ocorre variação infinitesimal dos ângulos de ligação ou das distâncias inter nucleares.

Os tipos de movimento são descritos abaixo:

Estiramento (simétrico e assimétrico)

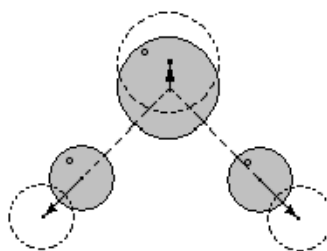


Figura 7: estiramento simétrico [3].

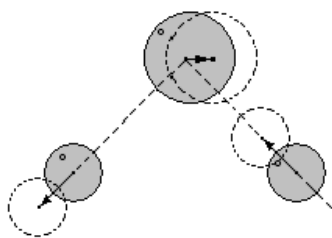


Figura 8: Estiramento antissimétrico [3].

Torção

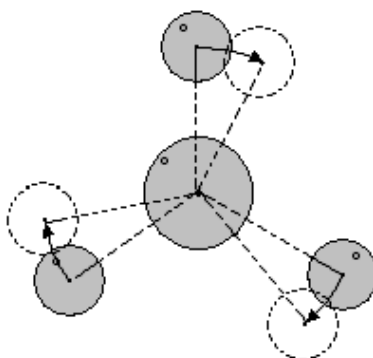


Figura 9: Torção, variação em torno do átomo central [3].

Nos dobramentos os ângulos variam e seus tipos são:

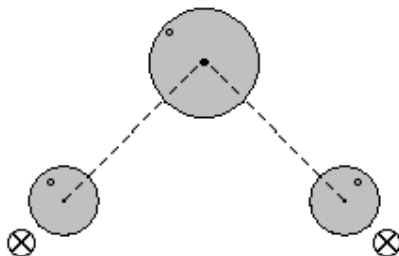


Figura 10: Variação angular tipo *wagging* [3].

Rocking

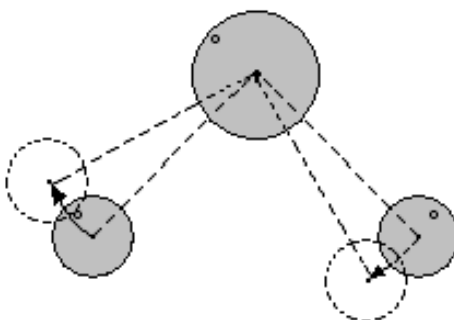
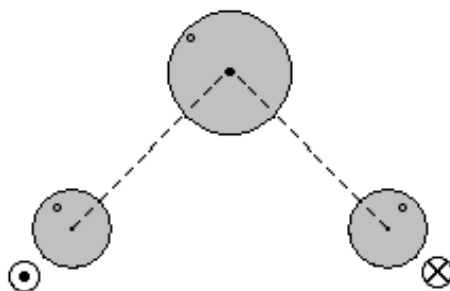
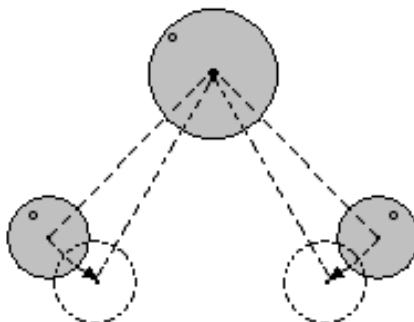


Figura 11: *Rocking* [3].

TwistingFigura 12: *Twisting* [3].*Scissoring*Figura 13: *scissoring* [3].

Existem outras vibrações além das descritas acima, mas no presente trabalho optou-se por citar as principais.

2.2.3 As regiões do espectro eletromagnético

O espectro eletromagnético é contínuo de energia irradiante e é dividido em regiões, associadas a diferentes frequências. A figura 14 resume estas regiões, embora não seja muito precisa, pois a frequência exata necessária para certa variação de energia é selecionada pelas moléculas da fonte de energia contínua disponível, e por isso, é pouco provável uma única frequência ser verificada. Geralmente para caracterizar a molécula em estudo, utilizam-se as várias frequências envolvidas no processo de interação entre a radiação e a matéria.

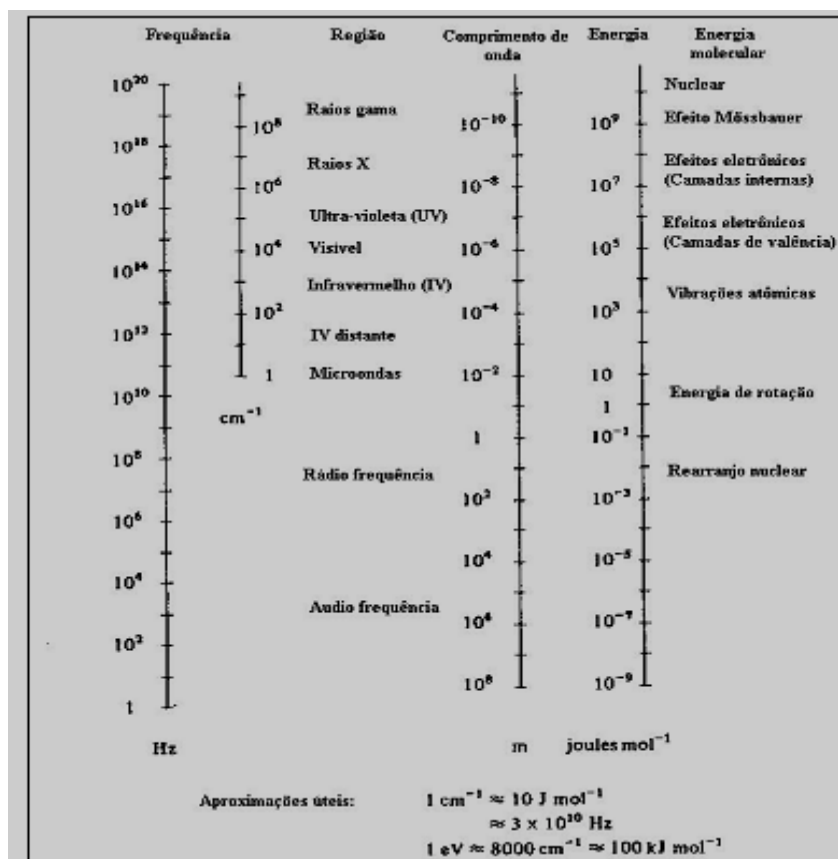


Figura 14: Regiões do espectro eletromagnético.

A tabela acima mostra as diversas regiões do espectro eletromagnético, assim como, permite classificar a espectroscopia molecular de acordo com os processos envolvidos, por exemplo, para energias acima de $3 \cdot 10^3 \text{ Hz}$, a troca de energia envolve o rearranjo das partículas, neste caso tem-se a região de raios γ .

Para o intervalo de $3 \cdot 10^{14}$ a $3 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$ as trocas envolvem transferência de elétrons da camada de valência de um orbital a outro, neste caso, a região compreende o visível e o ultravioleta. Já para o intervalo de $3 \cdot 10^{16}$ a $3 \cdot 10^{18} \text{ Hz}$ a transferência de energia apenas envolve elétrons internos da molécula, é a região de raios X.

Pode-se ainda citar na tabela acima a região de radio frequência e a região de micro-ondas. Embora não esteja explícito na tabela o espalhamento Raman ocorre nas regiões do visível e ultravioleta e fornece informações sobre os níveis vibracionais e rotacionais de uma molécula em estudo.

2.2.4 Aplicação da espectroscopia vibracional em cristais.

Um cristal é um sólido no qual seus constituintes estão organizados em um padrão tridimensional bem definido que se repete formando sua estrutura. A partir desta definição é necessário introduzir o conceito de célula unitária, que é a menor porção do cristal que ainda conserva suas propriedades originais, a qual pode ser definida a partir dos parâmetros da rede cristalina, ou seja, a célula unitária é formada por três vetores não coplanares e os respectivos ângulos entre esses vetores, onde seus módulos são parâmetros da rede cristalina. A figura abaixo ilustra células unitárias bidimensionais em (a) e tridimensionais em (b).

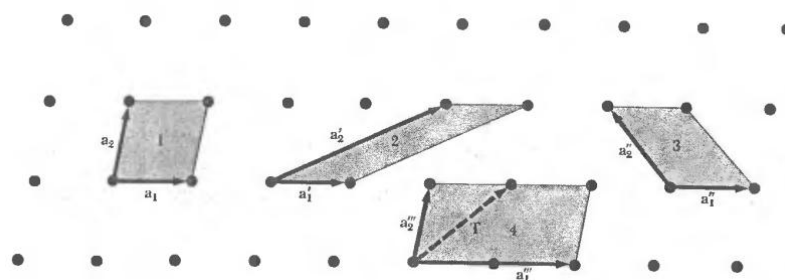


Figura 15 a) Mostra uma célula unitária bidimensional [4].

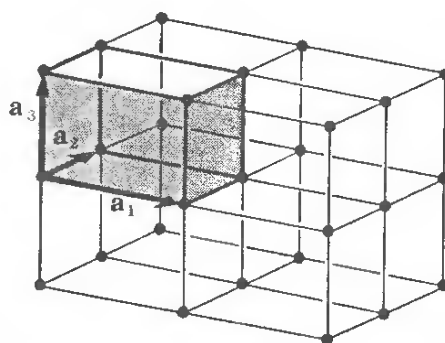


Figura 15 b) Mostra uma rede forma cristalina formada por uma célula primitiva tridimensional [4].

Célula primitiva é o volume do espaço que quando transladado através dos vetores das redes de Bravais preenche todo o espaço sem se superpor, podem-se ter bases diferentes para uma célula primitiva, mas o número de

átomos em uma base e em uma célula é o mesmo para uma mesma estrutura cristalina. Esta célula é capaz de preencher todo o espaço através da repetição de operações de translação.

2.2.5 Tipos Fundamentais de rede

Em duas dimensões existem cinco tipos diferentes de redes, que são a rede oblíqua e quatro redes especiais que são chamadas de redes de Bravais, as quais são mostradas na figura abaixo.

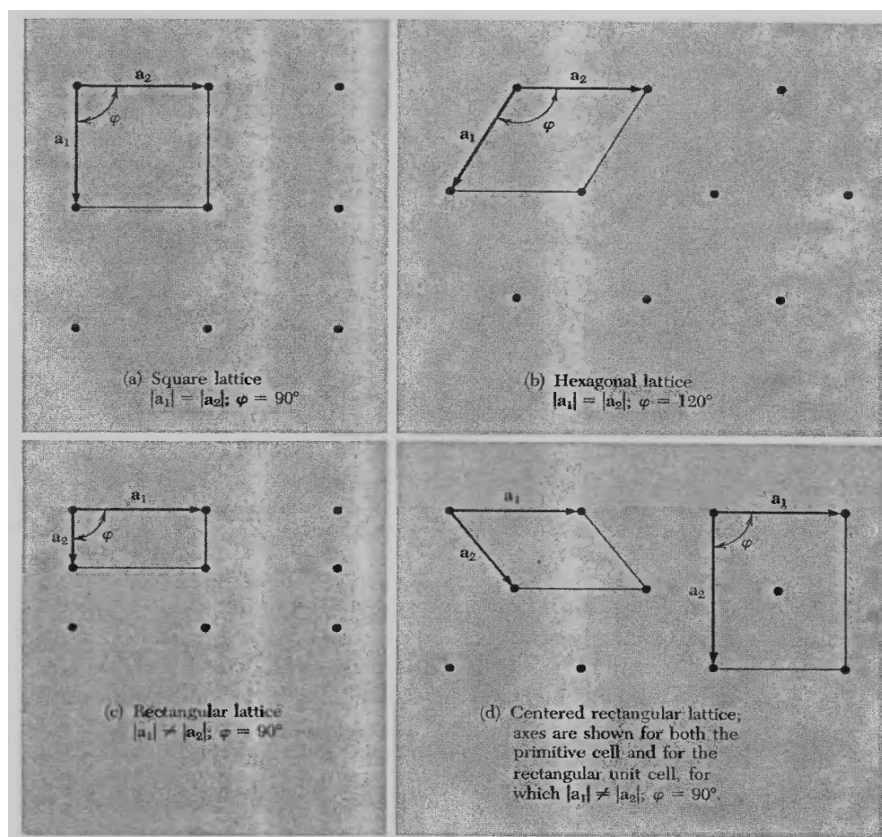


Figura 16: Redes de Bravais bidimensionais [4].

Para o caso tridimensional existem 14 diferentes tipos de rede, uma chamada de rede geral e treze redes especiais, a geral é conhecida como triclinica.

As redes citadas acima foram agrupadas em sete sistemas que são: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, cúbico, tetragonal, hexagonal e trigonal. As condições para os eixos e ângulos das células especiais são mostradas na tabela abaixo.

Tabela 1: Os 14 tipos de redes cristalinas tridimensionais.

Sistemas	Número de redes	Restrições para os ângulos e eixos das células convencionais
Triclínico	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrombico	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

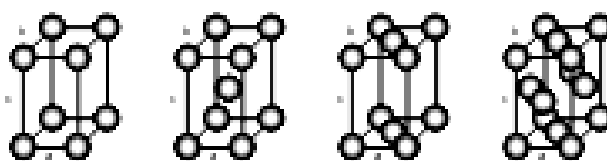


Cúbica



Monoclínica

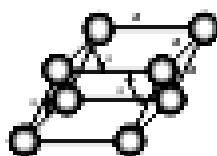
Tetragonal



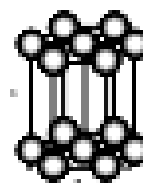
Ortorrômbica



Triclínica



Romboédrica



Hexagonal

Figura 17: Redes de Bravais.

Podem-se citar alguns exemplos de estruturas cristalinas, tomando como base as três redes cúbicas, Têm-se então:

Cúbica simples: Estrutura adotada por poucos elementos, pois não é favorável do ponto de vista energético para substâncias simples. Fator de empacotamento igual a 0,52.

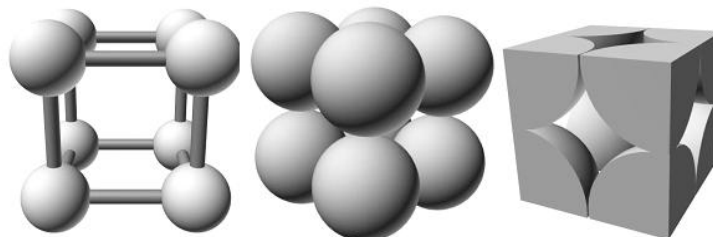


Figura 18: Estrutura cúbica simples.

Cúbica de face centrada: Esse é um tipo de estrutura que ao contrário da cúbica simples, apresenta empacotamento máximo, por isso é bastante fácil encontrar elementos com essa estrutura. Fator de Empacotamento igual a 0,74.

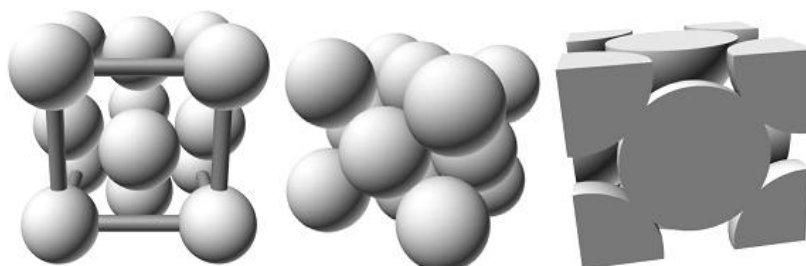


Figura 19: Estrutura cúbica de face centrada.

Cúbica de corpo centrado: Nessa estrutura há dois átomos por célula unitária e cada átomo dos vértices é dividido com oito células unitárias, apresenta empacotamento maior que a cúbica simples, mas não tão alto quanto o de face centrada. Fator de empacotamento igual a 0,68.

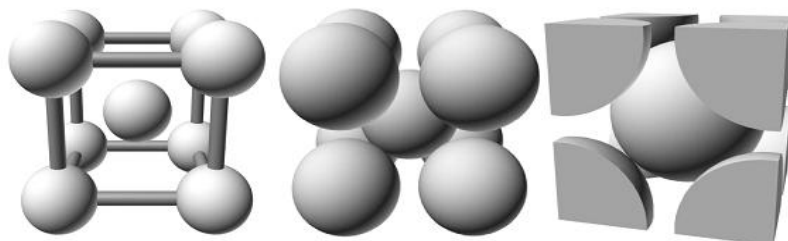


Figura 20: Estrutura cúbica de corpo centrado.

Tabela 2: Características das redes Cúbicas [4].

	Simplex	Corpo centrado	Face centrada
Volume da célula convencional	a^3	a^3	a^3
Pontos de rede por célula	1	2	4
Volume da célula primitiva	a^3	$\frac{1}{2}a^3$	$\frac{1}{4}a^3$
Pontos de rede por unidade de volume	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Número de primeiros vizinhos	6	8	12
Distância entre primeiros vizinhos	a	$3^{1/2}a/2 = 0.866a$	$a/2^{1/2} = 0.707a$
Número de segundos vizinhos	12	6	6
Distância entre os segundos vizinhos	$2^{1/2}a$	a	a
Fração de Empacotamento	$\frac{1}{6}\pi$ $= 0.524$	$\frac{1}{8}\pi\sqrt{3}$ $= 0.680$	$\frac{1}{6}\pi\sqrt{2}$ $= 0.740$

2.2.6 Vibração em uma rede cristalina

Em um cristal os átomos estão ligados, com isso a vibração de cada um deles em particular influencia a dinâmica dos seus vizinhos. Sabendo-se que o arranjo em uma rede cristalina se apresenta de forma periódica, então os movimentos dos modos vibracionais corresponderão a ondas de deslocamento que se propagam pelo cristal.

A interação entre as vibrações da rede e a radiação eletromagnética incidente só é possível se essas vibrações tiverem comprimento de onda semelhante ao das radiações. Sabe-se que uma célula unitária em um cristal apresenta dimensão de 10 Å a 100 Å, então só haverá interação para longos comprimentos de onda.

Pode-se descrever a vibração da rede cristalina em termos do vetor de onda, \mathbf{k} , onde a direção de propagação desta é a mesma do vetor descrito, e $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$. Logo, para se obter a relação de dispersão basta relacionar frequência e comprimento de onda, e isso pode ser analisado através da curva de dispersão.

Em cristais de aminoácidos as bandas de número de onda até aproximadamente 200 cm^{-1} estão relacionados aos modos de rede, ou seja, aos modos externos da rede cristalina. Essas bandas são originárias das vibrações das moléculas em torno do centro de massa destas, rotações, ou a translações restritas entre elas. Em uma rede cristalina as bandas de maiores números de onda estão associadas aos modos de vibração das unidades moleculares e estes, como já foi dito, podem ser classificados em diversos tipos de vibrações.

3 AMINOÁCIDOS

Um aminoácido é uma molécula orgânica que contém um grupo amina e um grupo carboxila, e uma cadeia lateral que é específica para cada aminoácido, além de um hidrogênio.

Os elementos chave de um aminoácido são carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. São moléculas anfóteras, se comportando como ácido ou como base liberando nesta ordem hidrogênio (H) ou hidroxila (OH) em uma reação. Nos últimos anos tem sido crescente o número de trabalhos na literatura envolvendo aminoácidos. Este aumento se dá não só porque eles são de fundamental importância aos seres vivos, já que formam as proteínas, e por constituírem um sistema físico interessantíssimo formado por ligações de hidrogênio, que serve de base para simulações e medidas experimentais, mas também por ser um assunto de caráter interdisciplinar atraindo o interesse de pesquisadores de diversas áreas como Física, Biologia, Farmacologia e Química.

Em alguns aminoácidos os quatro grupos citados acima se ligam a um carbono, chamado carbono α , dando origem aos α -aminoácidos que são a forma mais importante destes, pois formam as proteínas. Os α -aminoácidos são quirais e se organizam formando um arranjo tetraédrico. No estado cristalino as moléculas formam entre si ligações de hidrogênio e interações de van der Waals.

A forma tetraédrica obtida acima faz com que os 4 grupos distintos ligados ao carbono α possam ocupar dois diferentes tipos de arranjos espaciais, que são chamados de enantiômeros ou estereoisômeros, sendo um a imagem invertida do outro.

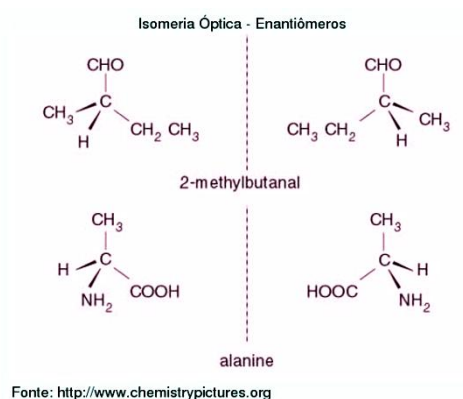

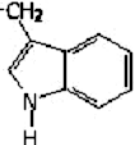
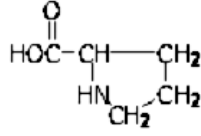



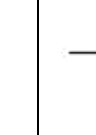
Figura 21: Representação de estereoisômeros (L e D). [5]

Desta forma podem-se classificar os estereoisômeros de acordo com a configuração absoluta dos grupos ligados ao carbono α tendo como referência a configuração do gliceraldeído, menor açúcar que contém um carbono assimétrico. Com isso os aminoácidos que tiverem configuração relacionado com o L-gliceraldeído são denominados L-Aminoácidos e os que tiverem configuração relacionado com o D-gliceraldeído são chamados D-Aminoácidos.

É importante destacar que apenas os aminoácidos L formam as proteínas. A tabela abaixo mostra a relação dos 20 aminoácidos protéicos com seus respectivos radicais.

Tabela 3: Propriedades, nomes, abreviações e Estrutura R dos 20 aminoácidos proteicos.

Propriedades	Nomes	Abreviações	Estrutura de R
AA Neutros	Glicina	Gli	---- H
	Alanina	Ala	----- CH ₃
	Valina ^(E)	Val	---- CH(CH ₃) ₂
	Leucina ^(E)	Leu	-----CH ₂ CH(CH ₃) ₂
	Fenilalanina ^(E)	Phe	—CH ₂ — 
	Asparagina	Asn	---- CH ₂ CONH ₂
	Glutamina	Gln	---- CH ₂ CH ₂ CONH ₂
	Triptofano ^(E)	Trp	—CH ₂ — 
	Prolina	Pro	
	Serina	Ser	---- CH ₂ OH

	Treonina ^(E)	Thr	$\begin{array}{c} \text{---CHOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	Tirosina	Tyr	$\text{---CH}_2\text{---}$  ---OH
	Hidroxirolina	Hyp	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HOC---CH---CH}_2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{CH}_2\text{---OH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$
	Isoleucina ^(E)	Ile	$\begin{array}{c} \text{---CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	Cisteína	Cys	---- CH ₂ SH
	Cistina	Cys-Cys	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---S} \\ \\ \text{---CH}_2\text{---S} \end{array}$
	Metionina ^(E)	Met	---- CH ₂ CH ₂ SCH ₃
AA Básicos	Lisina ^(E)	Lis	--- CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂
	Arginina ^(E*)	Arg	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH---C---NH}_2 \end{array}$
	Histidina ^(E*)	His	$\text{---CH}_2\text{---}$ 
AA Ácidos	Ácido Aspártico	Asp	---- CH ₂ CO ₂ H
	Ácido Glutâmico	Glu	---- CH ₂ CH ₂ CO ₂ H

Onde AA: Aminoácidos; (E): AA Essenciais; (E*); AA Essenciais em fase de crescimento [6].

3.1 Glicina

A glicina é o mais simples dos aminoácidos, consistindo apenas em um grupo amina e um grupo carboxila ligados ao átomo de carbono. É encontrada em todos os fluidos e tecidos corporais em quantidades substanciais. Além de possuir propriedades anti-inflamatórias e cito protetoras, tal aminoácido também atua como um neurotransmissor inibitório, regulando a excitabilidade de neurônios do tronco cerebral e da medula espinhal.

3.2 Revisão bibliográfica sobre a glicina

A glicina é considerada o aminoácido mais simples uma vez que seu radical é constituído apenas pelo átomo de hidrogênio. Contudo, a “simplicidade” de sua fórmula molecular nem de longe reflete a complexidade que sua estrutura cristalina pode apresentar. À temperatura ambiente apresenta três formas polimórficas (α , β e γ), o maior número até então conhecido para os aminoácidos.

As formas α e β cristalizam-se na simetria monoclínica ($P2_1/n$ [7] e $P2_1$ [8], respectivamente, e a forma γ na simetria trigonal ($P3_1$) [9]. Na forma α os íons estão ligados em camadas duplas antiparalelas por ligações de hidrogênio e a interação entre as camadas é puramente de van der Waals. Já na forma β as camadas são simples e estão ligadas entre si por ligações de hidrogênio tridimensionais. No último conformero os zwitterions formam um arranjo tridimensional tipo hélices.

Por ter uma fórmula molecular simples a glicina é certamente um dos aminoácidos mais estudados. Medidas de espectroscopia Raman, IR e cálculos *ab initio* à temperatura ambiente já foram realizados e a classificação dos modos vibracionais é conhecida. [10-13].

A estabilidade das três formas polimórficas da glicina foi testada por medidas de altas pressões e os resultados obtidos mostram que este parâmetro age diferentemente nas três formas. Medidas de espectroscopia Raman indicam que a α -glicina mantém a simetria de sua estrutura até pelo menos 23 GPa [14]. A forma β sofre uma transição em 0,76 GPa [15]. Uma transição que se inicia em 1,9 GPa e termina em 4,3 GPa é observada na compressão da forma γ [16] e na descompressão uma outra forma distinta (forma ζ) é obtida em 0,6 GPa [17]. A γ -glicina completamente deuturada sofre uma transição que se inicia em 3,0 GPa e termina por volta de 6,0 GPa. Ela ainda sofre uma outra em torno de 15 GPa quando mantém-se estável até 21 GPa. Assim como na forma hidrogenada, nesta também foi observada uma nova fase após sua descompressão [18].

O cenário para a glicina em função da temperatura não é menos interessante que o descrito anteriormente. Uma transição de fase em 304 K foi proposta por Chilcott et al. [19] para explicar um comportamento anômalo das medidas elétricas realizadas na α -glicina. Contudo, medidas calorimétricas realizadas no intervalo de 5 a 500 K indicaram que este polimorfo é estável neste intervalo de temperatura [20]. A forma γ apresenta uma transição endotérmica irreversível em 440 K e uma reversível endotérmica em aproximadamente 5K [21]. Medidas de difração de raios-X mostraram que a transição em altas temperaturas da γ -glicina tratava-se de uma transição para a forma α . A forma β também transforma-se na forma α em altas temperaturas (~ 340 K) [22]. Em baixas temperaturas o comportamento deste polimorfo ainda não é completamente entendido. Medidas de difração de raios-X não obtiveram indícios de transição até 105K, enquanto que medidas térmicas indicam uma transição endotérmica reversível em 252 K.

4 Procedimento experimental

4.1 As Amostras de α -Glicina

Os cristais de α -glicina foram obtidos pelo método de evaporação lenta. Este método consiste em preparar a amostra utilizando para isso um becker com água destilado a qual foi misturado aos poucos o pó de α -glicina, após o soluto estar totalmente dissolvido, cobrimos o becker com uma película de plástico isolante e fizemos alguns furos para que o solvente, neste caso água destilada, pudesse evaporar e mantivemos essa amostra em um local refrigerado com aproximadamente 25°C, até que o solvente tivesse evaporado totalmente e isso ocorreu em 25 dias.

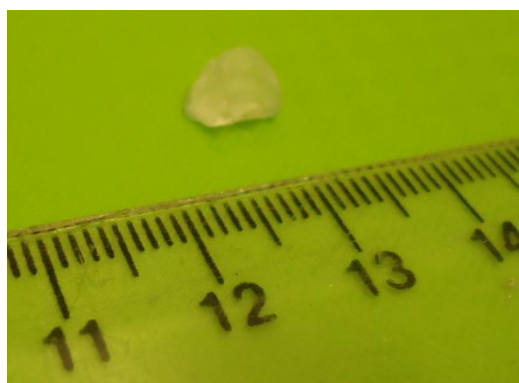


Figura 22 – Cristal α -glicina crescido pelo método de evaporação lenta.

4.1.1 Medidas de difração de raios -X

O cristal foi caracterizado pela técnica de difração de raio-X com o uso do difratômetro do Laboratório de raio-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

Este equipamento consiste em um tubo de raios X (Co) operado a 40 kV e 40mA. A difração de alta resolução é obtida com um monocromador híbrido de feixe de incidência, que consiste em um espelho e monocromador Ge produzindo um feixe paralelo e altamente monocromático, respectivamente. Os dados foram coletados com Pixcel, segunda geração de tecnologia analytical para detecção de estado sólido.

4.2 Medidas de espectroscopia Raman

4.2.1 Descrição experimental dos equipamentos utilizados nas medidas de espectroscopia Raman à temperatura ambiente

Para obtermos os espectros Raman utilizamos um sistema de micro - Raman usando a geometria de retroespalhamento. Nas medidas à temperatura ambiente utilizamos um laser de argônio da marca Coherent modelo 70c operando na linha 514,5 nm. Foi utilizado ainda um espectrômetro triplo da Jobin – Yvon modelo T 64000 trabalhando no modo triplocromador, um detetor CCD (coupled charge device) resfriado a nitrogênio líquido, uma câmara de vídeo acoplada a um monitor e um microscópio da marca Olympus com lentes de foco variável. As fendas foram ajustadas de modo a obtermos uma resolução de aproximadamente 2 cm^{-1} . A figura 23 ilustra o espectrômetro utilizado nas medidas de micro - Raman à temperatura ambiente.



Figura 23: Espectrômetro utilizado nas medidas Raman.

4.2.2 Descrição experimental dos equipamentos utilizados nas medidas de espectroscopia Raman a baixas temperaturas.

Para as medidas a baixas temperaturas, além dos equipamentos descritos anteriormente, utilizamos ainda um dedo frio, que consiste de uma câmara de vácuo onde é colocada a amostra. O vácuo foi realizado usando-se uma bomba, que consistia de um motor de propulsão que ao ser acionado retirava o ar contido no dedo frio. A refrigeração da câmara era feita por um sistema de ciclo fechado a hélio da Air Products Chemicals Inc. modelo 0-10000 HR, que bombeia este gás para a ponta do dedo frio permitindo que se atingissem temperaturas de até 11 K. O controle da temperatura foi feito por um controlador de temperatura da Lakeshore modelo 330. Na figura 23 também é possível observar a bomba de vácuo e o controlador de temperatura utilizados nas medidas Raman à baixas temperaturas.

5 A α -glicina à temperatura ambiente

5.1 Estrutura da α -glicina

À temperatura ambiente a α -Glicina ($C_2H_5NO_2$), apresenta estrutura monoclinica com quatro moléculas por célula unitária. Os parâmetros de rede são: $a = 5,4\text{\AA}$, $b = 12,1\text{\AA}$, $c = 5,41\text{\AA}$ e $\beta = 111^\circ$, e seu grupo espacial é $P2_1/n$ (C_{2h}^5). A Figura abaixo mostra a molécula de α -glicina em (a) e a estrutura cristalina em (b).

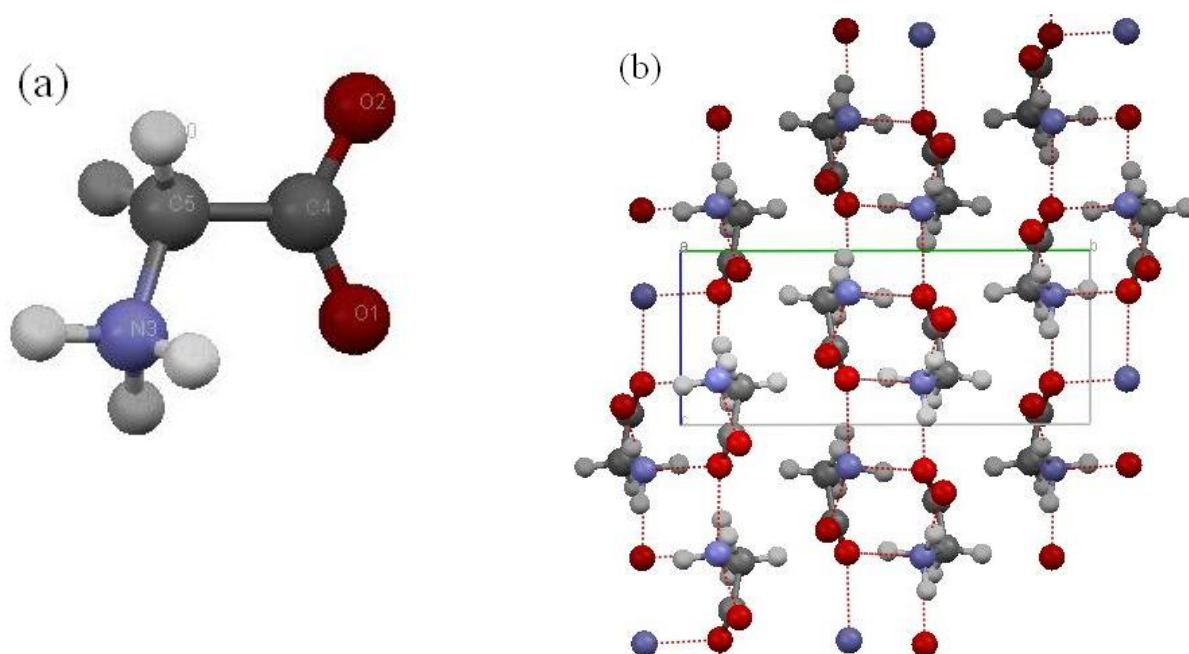


Figura 24: Conformação da molécula isolada de α -glicina em (a) e na estrutura cristalina projetada ao longo do eixo a em (b).

5.2 Teoria de grupos para o cristal de α -glicina

A α -glicina tem 10 átomos por molécula e pertence ao grupo espacial C_{2h}^5 com as moléculas ocupando sítios C_1 [7]. Da tabela 5A da referência [23] encontramos que na célula unitária cada sítio de simetria C_1 é ocupado por dois átomos $eC_1(4)$. Da tabela 5B temos que os dois átomos de cada sítio dividem seus doze modos entre as representações irreduzíveis do grupo pontual C_{2h} da seguinte forma: $3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$. Como existem 40 átomos por célula unitária, estes ocupam 10 sítios $C_1(4)$ e assim a representação total Γ decomposta em termos das representações irreduzíveis do grupo pontual C_{2h} será:

$$\Gamma = 10(3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u) = 30A_g + 30A_u + 30B_g + 30B_u$$

Da tabela 5E da ref. [23] aprende-se que os três modos de translação da célula unitária nas direções x, y e z, correspondentes aos modos acústicos são:

$$\Gamma_{acústico} = A_u + 2B_u$$

Então subtraindo os modos acústicos da representação Γ obteremos os modos óticos:

$$\Gamma_{óticos} = 30A_g + 29A_u + 30B_g + 28B_u$$

Ainda da referencia [23] vemos que os modos A_g e B_g são Raman ativos enquanto que os A_u e B_u são IR ativos.

5.3 Classificação dos modos Raman à temperatura ambiente

Um ponto importantíssimo na caracterização de materiais por meio de espectroscopia Raman é classificar as bandas observadas, isto é, associar a que vibração pertence determinada banda. Para a classificação dos modos de nossa amostra tomamos como base trabalhos prévios da α -glicina [11, 14, 24, 25]. A figura 25 mostra o espectro Raman da α -Glicina na região espectral entre 50 e 3200 cm^{-1} .

A região espectral entre 50 cm^{-1} e 180 cm^{-1} possui uma grande quantidade de bandas muito intensas, são originadas de vibrações da rede. Em 198 cm^{-1} classificamos um modo com torção do CO_2 , $t(\text{CO}_2)$. Entre 200 e 900 cm^{-1} encontram-se algumas vibrações associadas ao

esqueleto da estrutura ($\delta(\text{CCN}) - 356 \text{ cm}^{-1}$) bem como das unidades CO_2 ($r(\text{CO}_2) - 505 \text{ cm}^{-1}$) e NH_3 , ($t(\text{NH}_3) - 489 \text{ cm}^{-1}$). Entre 1000 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} destacamos as vibrações do NH_3 : *rocking* ($r(\text{NH}_3) - 1108 \text{ cm}^{-1}$) e deformação ($\delta(\text{NH}_3) - 1516 \text{ cm}^{-1}$); do CH_2 : *wagging* ($\omega(\text{CH}_2) - 1324 \text{ cm}^{-1}$) e *bending* $\delta(\text{CH}_2)$; e estiramento assimétrico do CO_2 ($v(\text{CO}_2) - 1568 \text{ cm}^{-1}$). Na região de mais alta energia foram observados três modos. Os modos em 2971 e 3007 cm^{-1} foram classificados como estiramentos simétrico e assimétrico do CH_2 , respectivamente e o ultimo em 3141 cm^{-1} foi classificados como estiramento do NH , $v(\text{NH})$. A tabela 4 apresenta os valores experimentais da frequência dos modos e a classificação dos mesmos.

Tabela 4. Classificação dos modos normais de vibração da α -glicina		
modo	Frequência experimental	Classificação
1	53	Modos da rede
2	75	
3	90	
4	102	
5	111	
6	165	
7	182	
8	198	$t(\text{CO}_2)$
9	359	$\delta(\text{CCN})$
10	489	$t(\text{NH}_3)$
11	505	$r(\text{CO}_2)$
12	602	$\omega(\text{CO}_2)$
13	697	$\rho(\text{CO}_2)$
14	893	$v(\text{CC})$
15	1034	$v(\text{CC})$
16	1108	$r(\text{NH}_3)$
17	1139	$r(\text{NH}_3)$
18	1315	$\text{tw}(\text{CO}_2)$
19	1324	$\omega(\text{CO}_2)$
20	1392	$v_s(\text{CO}_2)$
21	1411	$v_s(\text{CO}_2)$
22	1439	$\rho(\text{CH}_2)$
23	1455	$\rho(\text{CH}_2)$

24	1503	$\delta(\text{NH}_3)$
25	1516	$\delta_s(\text{NH}_3)$
26	1568	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$
27	1632	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
28	1669	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
29	2826	combinação
30	2897	combinação
31	2971	$\nu_s(\text{CH}_2)$
32	3007	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
33	3141	$\nu(\text{NH})$
t-torção, δ -deformação, ν -estiramento, ω -wagging, ρ -bending, τ -twisting, r-rocking, s-simétrico, as-assimétrico		

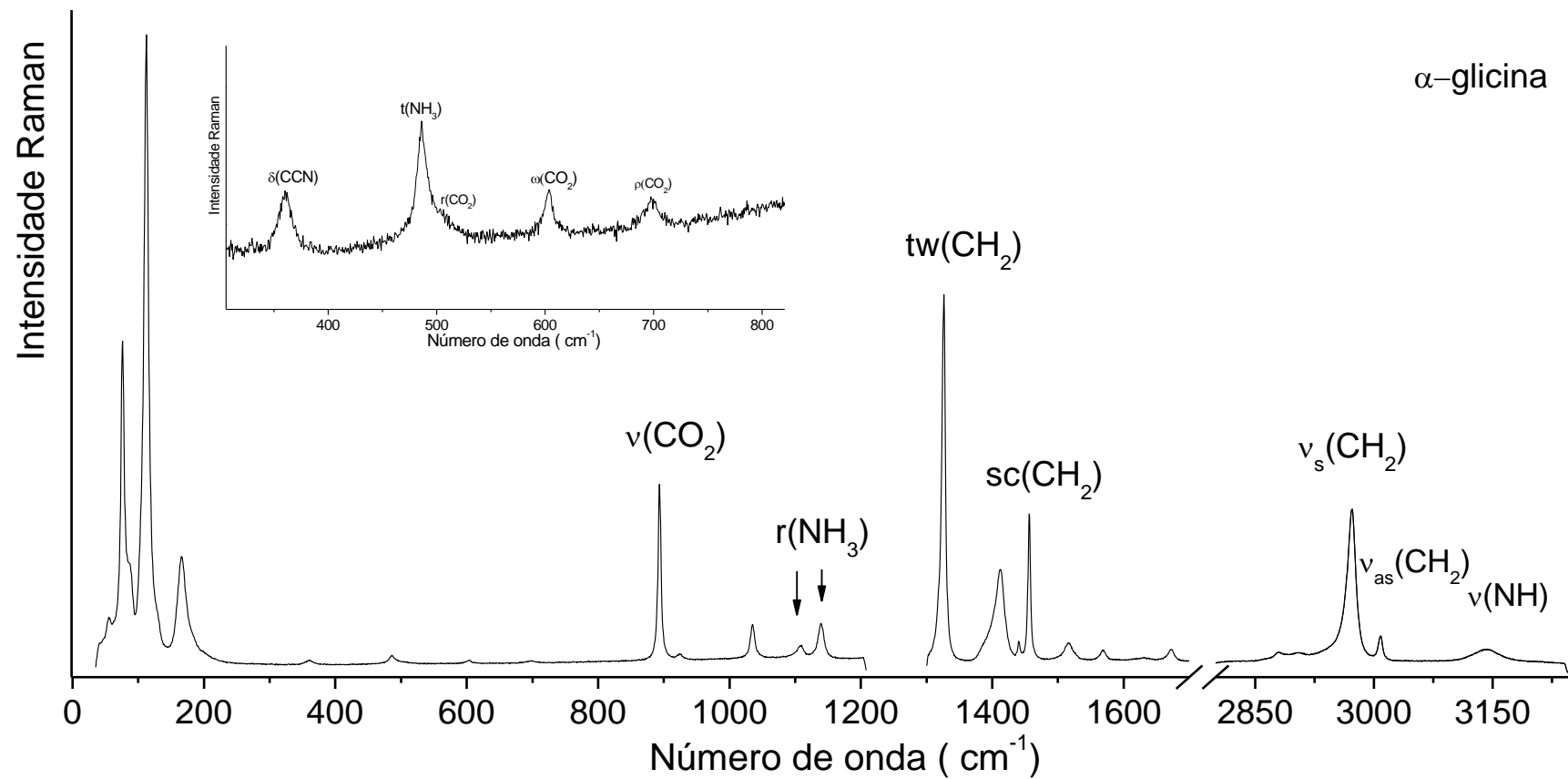


Figura 25: Espectro Raman de α -glicina na região entre 50 e 3200 cm^{-1} a temperatura ambiente

6 A α -glicina a baixas temperaturas

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um cristal de α -glicina desde 297K até 15K. A figura 26 Mostra os espectros Raman da α -glicina em função da temperatura na região dos modos da rede em (a) e o ajuste da frequência em função da temperatura para essa mesma região em (b).

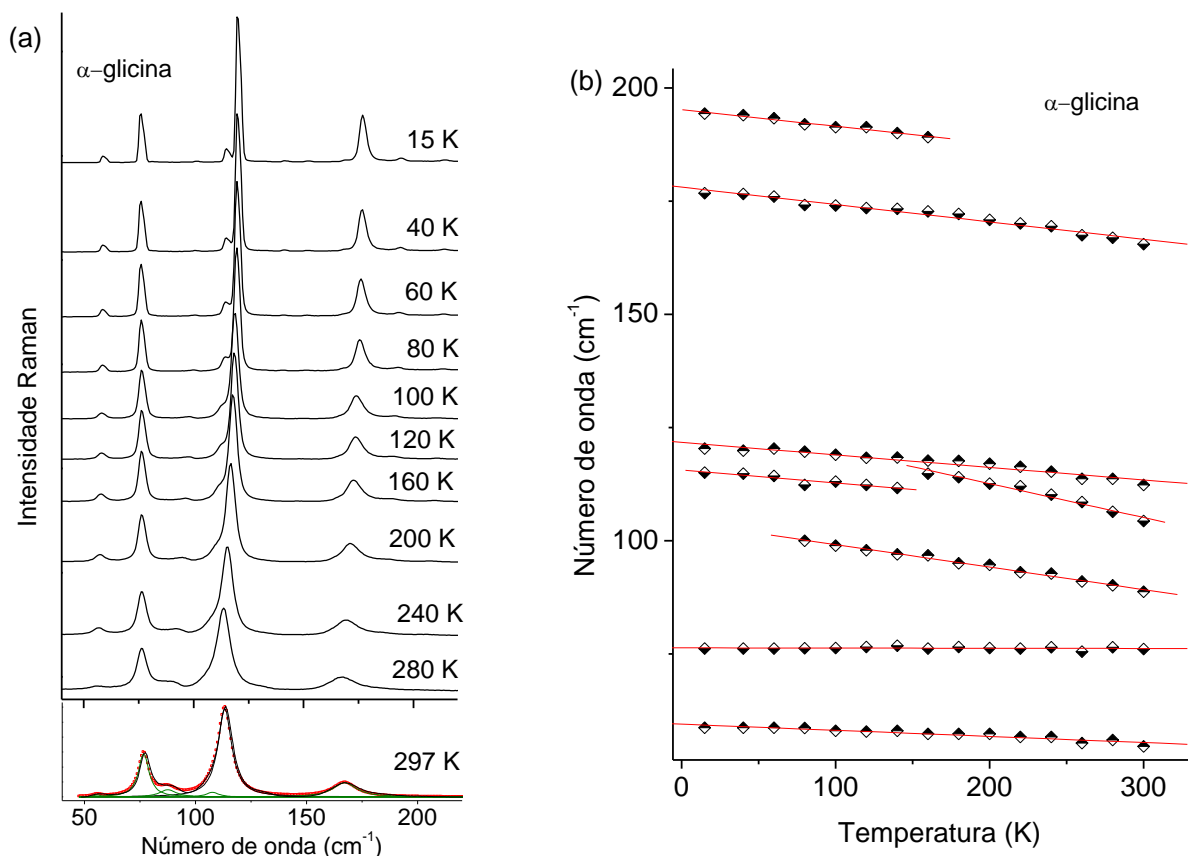


Figura 26: Espectros Raman de α -Glicina em função da temperatura na região dos modos de rede em (a) e o ajuste da frequência em função da temperatura em (b).

Com a diminuição da temperatura todos os modos deslocam-se para valores de maior número de onda com exceção do modo em 75 cm⁻¹ que praticamente não altera sua frequência. Também verificamos que os modos ficam mais estreitos e mais intensos. Destaca-se ainda que o modo em torno de 85 cm⁻¹ que a temperatura ambiente é visto como um ombro do modo centrado em 75 cm⁻¹ desaparece entre 80 e 60 K. Por fim, evidencia-se que em cerca de 150K há uma descontinuidade na dependência da

frequência de um modo em $\sim 105 \text{ cm}^{-1}$ que à temperatura ambiente está quase totalmente encoberto pelo modo mais intenso desta região e o aparecimento de um modo de baixa intensidade em 190 cm^{-1} . Como mesmo em baixas temperaturas este modo tem baixa intensidade talvez ele já estivesse presente nos espectros de mais altas temperaturas. É importante destacar que o desaparecimento de um modo da rede é um indício de que o material esteja sofrendo uma transição de fase, mas este evento não foi observado anteriormente em medidas de Infravermelho [24] realizadas até 93 K e Raman [25] a baixas temperatura (83 K). Medidas de difração de raios X indicaram uma anisotropia na compressão com deformação das ligações de hidrogênio intermoleculares, mas a temperatura mais baixa atingida nestas medidas foi 150 K .

A figura 27 mostra a evolução dos espectros Raman da α -Glicina em função da temperatura para a região espectral entre 300 e 650 cm^{-1} em (a) e o ajuste das frequências em (b).

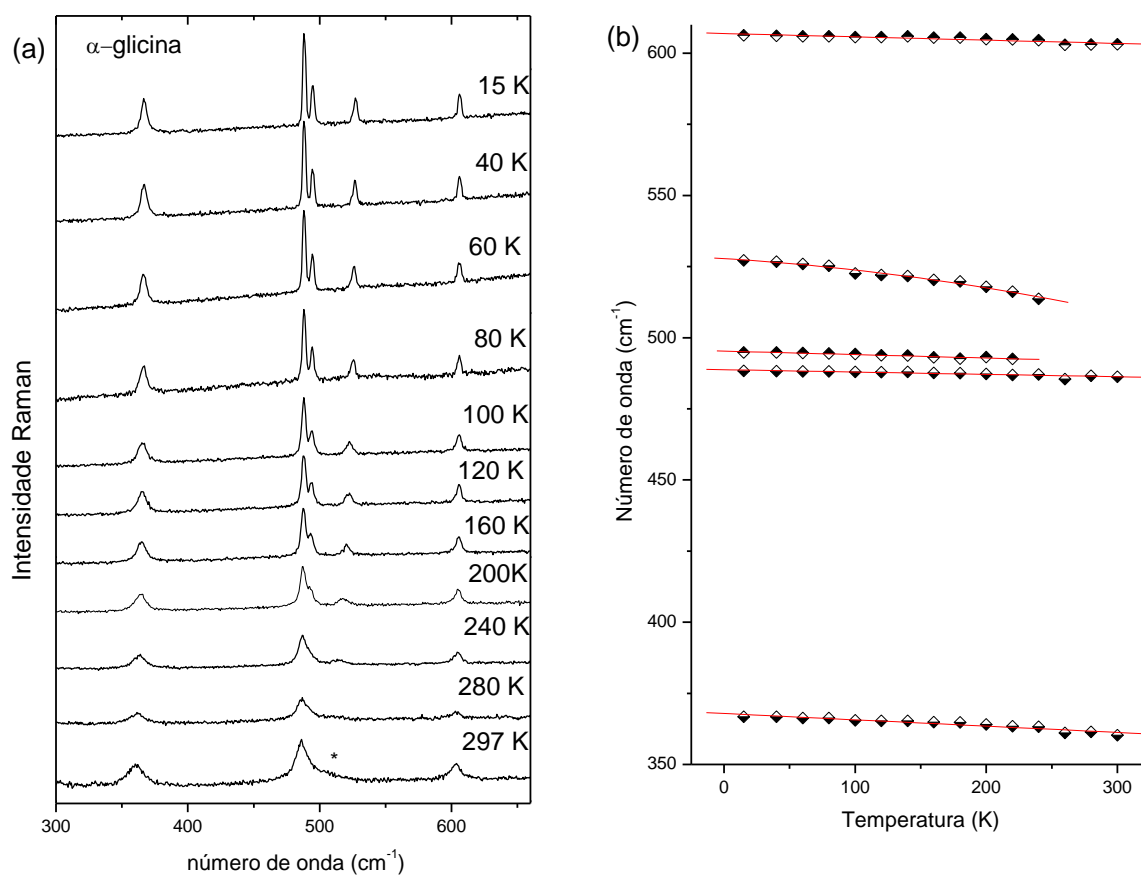


Figura 27: Evolução dos espectros Raman da α -glicina em função da temperatura para a região entre 300 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .

À temperatura ambiente vemos quatro modos: um em 360 cm^{-1} , que foi classificado como deformação CCN, $\delta(\text{CCN})$, outro em 489 cm^{-1} , associado a torção do NH_3 , $t(\text{NH}_3)$, um modo marcado com uma estrela que aparece como um ombro do modo anterior ($r(\text{CO}_2)$) e que por sua baixa intensidade só começou a ser fitado a partir de 240K e um ultimo em 603 cm^{-1} . Com o abaixamento da temperatura as bandas vão ficando mais estreitas e intensas. Destacamos que o modo $t(\text{NH}_3)$ divide-se em dois em 220 K . Da figura 27(b) vemos que apenas o comportamento da frequência do modo marcado com uma estrela ($r(\text{CO}_2)$) é quadrático (ver figura 27(b)) enquanto que o dos outros modos é linear. Anomalias nos modos de $t(\text{NH}_3)$ e $r(\text{CO}_2)$ foram observadas em medidas de infravermelho, podendo ser associadas a mudanças conformacionais da molécula de α -glicina que interferem diretamente nas ligações $\text{NH}\dots\text{O}$ intermoleculares [25].

A figura 28 mostra a evolução dos espectros Raman da α -glicina em função da temperatura para a região entre 1300 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} .

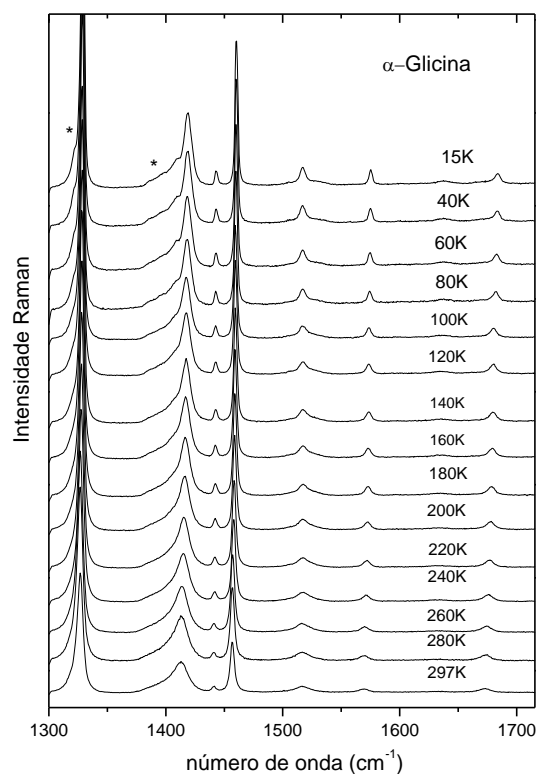


Figura 28: Evolução dos espectros Raman da α -glicina em função da temperatura para a região entre 1300 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} .

Nesta região não foram observadas mudanças significativas. De um modo geral os modos ficam mais intensos e alguns, que à temperatura ambiente ficavam encobertos por seus vizinhos, podem ser vistos no espectro de 15K (marcados com *).

A figura 29 mostra a evolução dos espectros Raman de α -glicina para a região entre 2900 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} e o ajuste da frequência em função da temperatura.

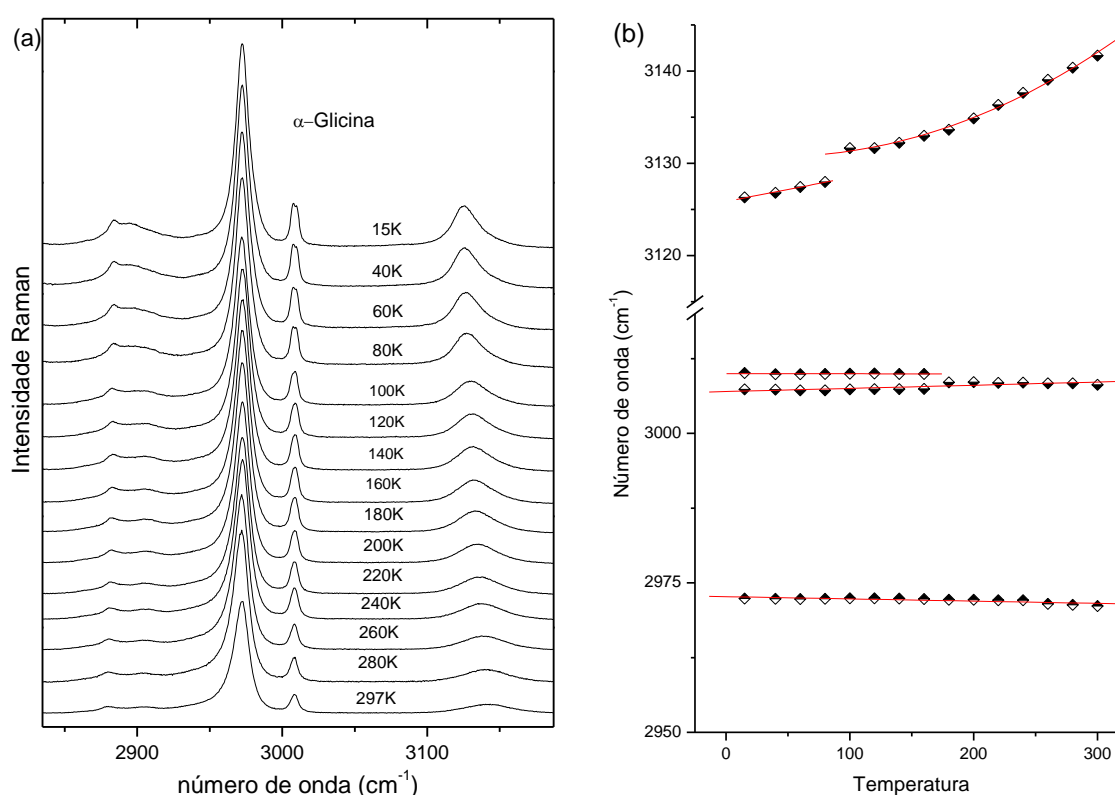


Figura 29: Espectros Raman de α -Glicina em função da temperatura na região dos modos entre 2800 e 3200 cm^{-1} em (a) e de rede. Ajuste das frequências dos modos da α -Glicina na região entre 2800 e 3200 cm^{-1} em (b).

À temperatura ambiente foram identificadas cinco bandas: as duas primeiras em torno de 2900 cm^{-1} têm intensidade bem baixa e com a redução da temperatura uma delas torna-se bem larga como se tivesse se dividido. Devido à baixa intensidade o ajuste apresentou uma grande imprecisão e não foi mostrado na figura. O modo classificado como $\nu_s(\text{CH}_2)$ tem frequência 2971 cm^{-1} e fica mais estreito e intenso com

a diminuição da temperatura. Em torno de 3000 cm^{-1} temos o modo de estiramento assimétrico do que se divide em dois em 140K. O último modo localiza-se em 3140cm^{-1} (classificado como $\nu(\text{NH})$) à temperatura ambiente e também aumenta a intensidade à medida que a temperatura é reduzida, mas ao contrário dos demais, o valor da frequência diminui com a diminuição da temperatura e com uma dependência parabólica. A diminuição da frequência desse modo com a temperatura já havia sido observada, mas não se tinha evidenciado o comportamento parabólico em função da temperatura nem tão pouco a descontinuidade entre 100 e 80 K [25].

7. Conclusões e perspectivas

7.1 Conclusões

Como conclusões deste trabalho podemos destacar:

i) Foram obtidos cristais de α -glicina pelo método de evaporação lenta do solvente.

ii) Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas à temperatura ambiente e a classificação dos modos normais de vibração foi feita tentativamente baseando-se em outros trabalhos já publicados na literatura.

iii) Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas a baixas temperatura no intervalo de 297 K até 20K. Modificações nos espectros dos modos da rede indicam uma possível transição de fase estrutural entre 80 e 60K. O desdobramento do modo de torção do NH_3 e do estiramento assimétrico do CH_2 entre 200 e 160 K indicam uma mudança conformacional nas moléculas da α -glicina que por sua vez modificam as ligações de hidrogênio entre as moléculas. Com exceção da frequência dos modos $\nu(\text{CO}_2)$ e $\nu(\text{NH})$, que variaram com uma função do segundo grau com a temperatura, todos os outros apresentaram uma dependência linear com o parâmetro temperatura.

7.2 Perspectivas

Como perspectivas deste trabalho propomos realizar medidas de espectroscopia Raman em baixas temperaturas em outra geometria de espalhamento da α -glicina e de difração de raios-X em baixas temperaturas a fim comprovar a existência de uma transição de fase em temperaturas mais baixas que 80K. Pretendemos realizar medidas de espectroscopia Raman nas outras formas polimórficas da glicina bem como estender o estudo com pressões hidrostáticas para valores mais altos que os reportados na literatura.

Referências

1. Raman, C.V. and K.S. Krishnam, *A New Type of Secondary Radiation*. Nature, 1928. **121**: p. 501.
2. Pereira, J.E.M., *Análise Térmica e Espectroscopia Raman à Temperatura Ambiente de Cristais L-histidina*, Monografia. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza 2012.
3. Fernandes, C.R., *Espalhamento Raman dependente da temperatura em cristais de ácido DL-aspártico*. , Dissertação. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza 2010.
4. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*. 7th ed. 1996, New York: John Wiley & Sons, Inc.
5. www.chemistrypictures.org. (acesso em 06 de fevereiro de 2013).
6. Lima, W.G.d., *Parâmetros físicos do cristal de α -Glicina calculados por métodos Ab-initio*, Dissertação. Universidade Federal do Mato Grosso. Cuiabá 2009.
7. Albrecht, G. and R.B. Corey, *The Crystal Structure of Glycine*. 1939.
8. Iitaka, Y., *The Crystal Structure of Beta-Glycine*. Acta Crystallographica, 1960. **13**(1): p. 35-45.
9. Iitaka, Y., *The Crystal Structure of Gamma-Glycine*. Acta Crystallographica, 1958. **11**(3): p. 225-226.
10. G. Dovbeshko and L. Berezhinski, *Low frequency vibrational spectra of some amino acids*. Journal of Molecular Structure, 1998. **450**: p. 121-128.
11. Machida, K., et al., *Vibrational-Spectra and Intermolecular Potential of Alpha-Form Crystal of Glycine*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1977. **33**(5): p. 569-574.
12. Chakraborty, D. and S. Manogaran, *Vibrational analysis of glycine zwitterion - an ab initio study*. Chemical Physics Letters, 1998. **294**(1-3): p. 56-64.
13. Kumar, S., et al., *Vibrational spectrum of glycine molecule*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005. **61**(11-12): p. 2741-2746.
14. Murli, C., et al., *alpha-Glycine under high pressures: a Raman scattering study*. Physica B-Condensed Matter, 2003. **339**(1): p. 23-30.

15. Goryainov, S.V., E.N. Kolesnik, and E. Boldyreva, *A reversible pressure-induced phase transition in beta-glycine at 0.76 GPa*. *Physica B-Condensed Matter*, 2005. **357**(3-4): p. 340-347.
16. Dawson, A., et al., *Effect of high pressure on the crystal structures of polymorphs of glycine*. *Crystal Growth & Design*, 2005. **5**(4): p. 1415-1427.
17. Goryainov, S.V., E.V. Boldyreva, and E.N. Kolesnik, *Raman observation of a new (f) polymorph of glycine?* *Chemical Physics Letters* 2006. **419**: p. 496-500.
18. Mishra, A.K., C. Murli, and S.M. Sharma, *High Pressure Raman Spectroscopic Study of Deuterated γ -Glycine*. *J. Phys. Chem. B*, 2008. **112**: p. 15867 - 15874.
19. Chilcott, T.C., et al., *Anomalous electrical behaviour of single-crystal glycine near room temperature*. *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, 1999. **79**(10): p. 1695-1701.
20. Boldyreva, E.V., et al., *Polymorphism of glycine - Thermodynamic aspects. Part II. Polymorphic transitions*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003. **73**(2): p. 419-428.
21. Boldyreva, E.V., et al., *Polymorphism of glycine - Thermodynamic aspects. Part I. Relative stability of the polymorphs*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003. **73**(2): p. 409-418.
22. Drebuschak, V.A., et al., *Synthesis and calorimetric investigation of unstable beta-glycine*. *Journal of Crystal Growth*, 2002. **241**(1-2): p. 266-268.
23. Rousseau, D.L., R.P. Bauman, and S.P.S. Porto, *Normal Mode Determination in Crystals*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1981. **10**(Jan): p. 253-290.
24. Chernobai, G.B., et al., *Temperature effects on the IR spectra of crystalline amino acids, dipeptides, and polyamino acids. I. Glycine*. *Journal of Structural Chemistry*, 2007. **48**(2): p. 332-339.
25. Murli, C., et al., *Raman spectroscopic investigation of alpha-glycine at different temperatures*. *Physica B-Condensed Matter*, 2005. **364**(1-4): p. 233-238.