

Universidade Federal do Ceará
Departamento de Física

Estudo de Transições de Fase Por
Espectroscopia Raman em Monocristais
de L-Asparagina Monohidratada

Antônio Jeferson de Deus Moreno

ORIENTADOR: Josué Mendes Filho

Tese apresentada ao Departamento
de Física da Universidade Federal do
Ceará, como parte dos requisitos para
a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Fortaleza, Outubro de 1996.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ESTUDO DE TRANSIÇÕES DE FASE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN
EM MONOCRISTAIS DE L-ASPARAGINA MONOHIDRATADA

Antônio Jeferson de Deus Moreno

ORIENTADOR: Josué Mendes Filho

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Fortaleza, outubro de 1996.

**ESTUDO DE TRANSIÇÕES DE FASE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN
EM MONOCRISTAIS DE L-ASPARAGINA MONOHIDRATADA**

Antônio Jeferson de Deus Moreno

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará,
como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Comissão Julgadora:

Josué Mendes Filho - UFC
Orientador

Francisco Erivan de Abreu Melo - UFC

Paulo de Tarso Cavalcante Freire - UFC

Marcos Assunção Pimenta - UFMG

José Antônio Sanjurjo - UNICAMP

Aprovada em 8 de novembro de 1996

Este trabalho é dedicado a minha esposa, Rejane Mara Rodrigues de Brito, que com seu apoio e carinho fez questão que eu chegasse ao lugar a que me propus, ir até o fim da minha busca, sem arredar um centímetro da minha rota.

*Mas onde estão os tronos? E os templos? E os vasos
cheios de néctar que com cânticos deliciavam os deuses?
E onde se encontra agora o brilho dos oráculos que o longe abarcavam?
Delfos dormita...*

Hölderlin

*Mas onde estão os tronos? E os templos? E os vasos
cheios de néctar que com cânticos deliciavam os deuses?
E onde se encontra agora o brilho dos oráculos que o longe abarcavam?
Delfos dormita...*

Hölderlin

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Josué Mendes Filho, não apenas pela dedicação com a qual orientou este trabalho, más também pela confiança, consideração e amizade demonstrada e pelo apoio incondicional dispensado ao longo de nossa convivência.

Ao Professor Francisco Erivan de Abreu Melo, pelos momentos de ajuda em trabalhos experimentais e pelas valiosas discussões dos resultados.

Ao Prof. Eduardo Castellano pela orientação dos cristais.

Ao Professor José Antonio Sanjurjo, pelo empréstimo de equipamento e pela valiosa ajuda nas medidas experimentais.

À Professora Vólia Lemos pelo empréstimo de equipamento de laboratório.

Ao Professor Paulo de Tarso Freire, pelas longas horas de trabalho efetuadas em parceria, pelas discussões, alojamentos na cidade de Campinas e pela amizade dispensada.

Ao Professor Marcos Antonio, pela sua amizade e colaboração em medidas experimentais.

Ao Professor Ilde Guedes, pela sua amizade e colaboração na correção deste trabalho.

Aos demais professores do Departamento de Física da UFC que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Aos Professores Cândido e Consuelo pelo longo tempo de boa convivência em Fortaleza.

Aos demais Professores do Departamento de Física da UFMA pela minha liberação para o encerramento dos trabalhos.

Aos funcionários Ana Cleide, Rejane, Carminha, Joana, Creuza, Vália, Benício, Almiran, Batata e Dedé pelo apoio dado.

Aos funcionários Sales, Ronaldo, Ismael e Vezamar pela assistência nas oficinas.

Aos meus pais, Domerval Alves Moreno (em memória) e Maria do Socorro de Deus Moreno pelo apoio dispensado.

Aos meus irmãos pelo incentivo dado para a realização deste trabalho.

Aos meus filhos, Michelle, Clícia e Wesley pela compreensão ao aceitar minha ausência durante este trabalho.

Aos meus sobrinhos Raniery, Cynthia, Rodrigo, Cassandra e Carina, por estarem sempre presentes em todos estes anos.

A Lourdes e Roberta Fontenele pela dedicação e apoio em momentos difíceis de

minha estada em Fortaleza.

A Ilza Lourdes e Rosa Moreira pelo apoio afetivo em tantos momentos necessários.

RESUMO

Realizamos medidas de espalhamento Raman polarizado dependente da temperatura e em função da pressão hidrostática com o objetivo de classificar os modos normais de vibração da l-asparagina monohidratada, analisar a evolução destes modos de vibração sujeitos a variações de temperatura desde 10K até 300K e determinar eventuais transições de fases estruturais.

A distribuição dos modos normais de vibração ocorreram segundo as representações irreduzíveis do grupo D_2^4 , confirmando os resultados obtidos por difração de raios-X.

A classificação dos modos Raman foi feita em concordância com outras classificações efetuadas em aminoácidos que possuem unidades estruturais coerentes com a estrutura da l-asparagina monohidratada. Um dos aminoácidos utilizados foi a asparagina anídrica por ser muito semelhante ao nosso composto.

A dependência dos fônons com a temperatura mostrou que existem várias vibrações com comportamento anômalo. Todas estas bandas são vibrações de estruturas ligadas às pontes de hidrogênio do material. Os ajustes de suas frequências e larguras de linha foram feitas por equações que consideram as anarmonicidades cúbicas e quárticas, ou seja, consideram os processos anarmônicos de três e quatro fônons.

Observamos que os espectros Raman para temperaturas menores do que 160K são

diferentes dos espectros obtidos na temperatura ambiente. Notamos mudanças nas vibrações de rede como também nas vibrações internas. As alterações no número dos modos translacionais ocorreram na representação B_2 , enquanto que as alterações no número dos modos internos aconteceu somente na representação A.

Notamos ainda anomalias nas evoluções das frequências e larguras de linha de vários modos de vibração de todas as representações. Estas alterações sugerem pequenas distorções de sítios.

Analisamos os espectros Raman da geometria de espalhamento $y(x+z,x+z)y$ com pressões hidrostáticas variando de 0 a 4,8 GPa. As alterações espectrais ocorrem tanto na região dos modos da rede quanto na região dos modos internos e mostram que este composto apresenta pelo menos três transições de fase com a pressão hidrostática. A primeira transição de fase ocorre entre 0,0 e 0,2 GPa, a segunda entre 0,6 e 0,9 GPa e a terceira entre 0,9 e 1,3 GPa. Foi observado que todas as transições de fase estão associadas com a dinâmica das pontes de hidrogênio existentes no composto.

ABSTRACT

Polarized Raman spectra of crystals of l-asparagine monohydrated over the range 3500-40 cm^{-1} were recorded since 10K until the room temperature. The data obtained have been used to propose a general assignment of the vibrational fundamentals at room temperature on the base of temperature dependence of some modes and correlations with frequencies assigned in other aminoacids, principally the anhydrous l-asparagine which look like our compound.

The coupling of the four zwitterions in the unit cell lead to 237 optical modes $[60A + 59B_1 + 59B_2 + 59B_3]$. These data confirm that l-asparagine monohydrated crystallize in an orthorhombic form with space group symmetry given by $P_{212121}(D_2^4)$.

A great number of solid substances can be modeled as a dynamical system consisting of harmonic oscillators. However, some materials, as l-asparagine monohydrated and other hydrogen-bounded crystals, behave as anharmonic system. This leads to an important mechanism of broadening and shifting of the Raman lines.

Temperature dependence polarized Raman studies show that although there are difference among Raman spectra below and above 160K, the selection rules are consistent with orthorhombic crystal structure in the temperature range 10-300K. There are changes in the numbers of external modes of B_2 representation and in the internal modes of A representation. We also observed little changes in the slope of the

temperature dependence of the Raman parameters.

It was shown that the l-asparagine monohydrated crystal exhibits various phase transitions with hydrostatic pressure. The first pressure-induced phase transition occurs below 0.2 GPa and is accompanied by abrupt changes in the external and internal modes. The change of external modes of this region look like the observed changes at 160K in the temperature-dependence Raman spectra. The second phase transition occurs between 0,6 and 0,9 GPa and the third pressure induced phase transition is observed between 0,9 and 1,3 GPa.

From the Raman data we observe the appearance of three hydrostatic pressure-induced phase transitions. However, we expect that further phase transitions can be observed for pressures above 2 GPa.

sumário

Resumo	i
Abstract	iii
1 Introdução	1
Referências	4
2 Espectroscopia Raman em cristais	5
2.1 - Introdução	6
2.2 - Fônons	7
2.3 - O efeito Raman	7
2.4 - Regra de seleção e simetria para a luz espalhada	11
2.5 - Transições de fase	12
2.6 - Efeito de temperatura	14
2.7 - Efeito de pressão	15
3 O Aminoácido l-asparagina monohidratada	19
3.1 - Introdução	20
3.2 - Amonoácidos	20
3.3 - Características espectroscópicas das pontes de hidrogênio	23
3.4 - O material l-asparagina monohidratada	25
3.4.1 - Pontes de hidrogênio da asparagina	28
3.5 - Vibrações e rotações da asparagina	33
3.5.1 - Vibrações internas da molécula da água	33
3.5.2 - Vibrações internas dos íon NH_3^+	34
3.5.3 Vibrações internas do NH_2	34
3.5.4 - Vibrações internas do CO.....	35
3.5.4 - Vibrações internas do CH.....	35

3.5.4 - Vibrações internas do CO_2^-	35
3.6 - Modos normais de vibração.....	36
Referências	42
4 Procedimento experimental.....	44
4.1 - Preparação de amostras.....	44
4.2 - Os espectros Raman.....	46
5 Espectro vibracional da l-asparagina monohidratada.....	51
5.1 - Introdução.....	52
5.2 - Espectros Raman.....	53
5.2.1 - Região de alta frequência ($2.800\text{-}3.600\text{cm}^{-1}$).....	55
5.2.2 - Região de média frequência ($1.000\text{-}1.800\text{cm}^{-1}$).....	60
5.2.3 - Região de baixa frequência ($200\text{-}1.000\text{cm}^{-1}$).....	67
5.3 - Conclusão.....	78
Referências.....	79
6 Anarmonicidade.....	82
6.1 - Introdução.....	83
6.2 - Modelo Teórico.....	84
6.3 - Efeitos anarmônicos dos modos de torção da l-asparagina.....	89
6.4 - Análise dos resultados.....	90
6.5 - Conclusão.....	94
Referências.....	95
7 Mudanças qualitativas e relevantes dos espectros Raman com a temperatura	97
7.1 - Introdução.....	98
7.2 - Considerações gerais.....	98
7.3 - Alterações espectrais.....	101
7.4 - Conclusões.....	112

Referências.....	113
8 Transições de fase com pressões hidrostáticas.....	115
8.1 - Introdução.....	116
8.2 - Descrição experimental.....	118
8.3 - Resultados e discussões.....	119
8.3.1 - Considerações gerais.....	119
8.3.2 Transições de fase.....	121
8.3.2.1 1ª Transição de fase.....	121
8.3.2. 2ª e 3ª Transição de fase.....	126
8.4 - Conclusão.....	126
Referências.....	134
9 conclusão.....	136

Capítulo 1

Introdução

A aplicação da espectroscopia Raman no estudo de propriedades de materiais começou imediatamente após o descobrimento do efeito Raman. A associação dos resultados obtidos com as formas e as orientações dos tensores Raman foi logo estabelecida. O surgimento desta técnica propiciou possibilidades de investigações em vasta área de atuação, inclusive estudos de transições de fase.

A quantidade de trabalhos em espectroscopia Raman em materiais inorgânicos é grande. Entretanto, as informações disponíveis de espectroscopia Raman sobre os materiais biológicos são limitadas e muitos compostos orgânicos ainda carecem de caracterização. Os cristais orgânicos têm atraído a atenção dos especialistas em ótica porque podem ser usados como geradores de harmônicos para lasers de alta potência. Estes cristais são fortemente não lineares, possuem índices de refração próximos aos das fibras óticas usuais, apresentam alta qualidade ótica e podem ser crescidos com facilidade[1][2]. A não-linearidade apresentada por alguns compostos orgânicos como a l-arginina fosfatada [3] indica potencialidades para substituição do fosfato de potássio dihidrogenado(KDP) como gerador de segundo harmônico para lasers.

Os espectros vibracionais dos cristais de aminoácidos são úteis na obtenção de informações sobre a conformação molecular e da natureza de suas pontes de hidrogênio. Embora existam inúmeras publicações sobre espectroscopia nestes compostos, até a

presente data não foi apresentado na literatura nenhum trabalho sobre a classificação dos modos de vibração dos monocristais de l-asparagina monohidratada. Tão pouco, existem estudos sobre as transições de fase experimentadas por este aminoácido.

Também existem poucas citações sobre estudos de temperatura e nenhum trabalho utilizando pressão hidrostática nestes materiais biológicos. Outra deficiência bibliográfica é encontrada no estudo dos modos vibracionais de baixa frequência (0-500 cm^{-1}). Como esta faixa de frequência fornece informações sobre as interações intermoleculares e os movimentos das unidades intramoleculares, o estudo espectroscópico desta região deverá propiciar informações indispensáveis para o entendimento dos movimentos moleculares nos aminoácidos.

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo detalhado via espectroscopia Raman em função da temperatura em monocristais de l-asparagina monohidratada. Almejamos ainda generalizar conhecimentos e assim contribuir significativamente para a compreensão dos espectros vibracionais dos aminoácidos. De fato, mostramos que algumas conclusões advindas de nosso trabalho são realmente genéricas e podem ser estendidas a compostos semelhantes. Acreditamos que este estudo contribuirá significativamente para o entendimento de peculiaridades inerentes aos aminoácidos, particularmente àquelas com estruturas em forma de "zwitterion". Existem três categorias de informações presentes: (a) informações espectroscópicas obtidas da análise do com-

portamento dos modos normais de vibração do cristal com a temperatura, (b) análise dos efeitos dinâmicos produzidos pelas pontes de hidrogênio sobre os movimentos torcionais das estruturas CO_2^- e NH_3^+ e (c) estudos dos efeitos da pressão hidrostática sobre os modos normais de vibração.

O conteúdo deste trabalho é discriminado da seguinte maneira: O Capítulo 2 apresenta algumas informações relacionadas com a espectroscopia Raman em cristais; O capítulo 3 traz um preâmbulo sobre os aminoácidos, dados de raios-X e previsão dos modos normais de vibração da l-asparagina monohidratada pela teoria de grupo; O capítulo 4 relata os processos experimentais; O capítulo 5 contém a classificação dos modos normais de vibração de acordo com os resultados previstos pela teoria de grupo; O capítulo 6 analisa a anarmonicidade de vários modos sujeitos a variações de temperatura em função dos processos anarmônicos de três e quatro fônons; O capítulo 7 apresenta as alterações espectrais observadas com a temperatura e sugere a possibilidade de uma transição de fase a 160 K; O capítulo 8 apresenta as transições de fase observadas em função da pressão hidrostática; O capítulo 9 apresenta as conclusões.

Referências

- [1] B. A. Fuchs, C. K. Syn e S. P. Velsko, *Appl. Opt.* **28**, 4.465(1.989)
- [2] A. Yokotani, T. Sakaki, K. Yoshida e S. Nakai, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2.692(1.989)
- [3] G. Dhanaraj, M. R. Srinivasan e H. L. Bhat, *J. Raman Spectrosc.* **22**, 177(1981).

Capítulo 2

Espectroscopia Raman em cristais

2.1 Introdução

A seção de choque efetiva para o espalhamento das vibrações da rede é da ordem de 10^{-27}cm^2 por célula unitária. Isto significa que é necessário utilizar fontes intensas de radiação para a obtenção de efeito razoável. Os primeiros trabalhos em espectroscopia Raman foram produzidos com lâmpadas de mercúrio e detecção fotográfica. Com o advento do laser e a criação de sistemas de detecção fotoelétricos, houve intensificação dos trabalhos em espectroscopia Raman. A mais importante consequência destas descobertas foi a possibilidade de realizar espectroscopia Raman em qualquer tipo de material sujeito às mais variadas condições físicas. O material a ser estudado não necessita mais ser completamente incolor ou de boa qualidade ótica. As amostras podem inclusive estar em qualquer estado físico e podem ser investigadas sobre uma larga faixa de temperatura e pressão. Os lasers apresentam a vantagem de emitirem radiação monocromática, isto possibilita estudos acurados de intensidades relativas, estados de polarização, entre outros.

A espectroscopia Raman é largamente utilizada em química, física, biologia[1, 2] e ciências médicas[3]. Em alguns casos a espectroscopia Raman é utilizada na determinação de simetrias de compostos, na classificação dos modos normais de vibração, identificação das espécies químicas como também na obtenção de informações quanti-

tativas sobre as forças intermoleculares, intramoleculares, tamanho de ligações e outros parâmetros estruturais de moléculas no estado fundamental ou excitado. Têm sido publicados vários trabalhos contendo expressões que relacionam as distâncias de ligação com as frequências de estiramento. O objetivo destes artigos é obter uma teoria simples que produza expressões capazes de relacionar os comprimentos de equilíbrio das ligações(r) com as frequências (ω) observadas[4]-[8].

2.2 Fônons

Num cristal composto por N células primitivas com n átomos por célula, há $3nN$ modos normais de vibração da rede com $3n$ ramos. A aproximação harmônica leva a um sistema de quase partículas livres chamadas fônons, cada um dos quais caracterizado pela sua energia $\hbar\omega$, momento $\hbar\mathbf{K}$ e índice de ramo j . Cada íon da rede move-se com frequência ω e tem polarização elíptica que está relacionada unicamente com o índice de ramo j .

2.3 O efeito Raman

O efeito Raman é um processo de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. Esta interação é realizada através do acoplamento não linear entre os elétrons e os fônons e caracteriza-se pela modificação das frequências de luz em um processo de espalhamento. Este processo consiste basicamente na absorção de um fóton pelo

sistema com simultânea emissão de outro fóton e pode ser explicado em termos de transferência de energia entre o sistema espalhador e a luz incidente.

O efeito Raman é convenientemente dividido em duas partes, o efeito Raman de primeira e segunda ordem. No primeiro caso, um fônon simples é criado ou destruído no processo de espalhamento, enquanto que no segundo caso, dois fônons são envolvidos no processo. Espalhamento Raman por outras excitações tais como plasmons, onda de spin, entre outros, também são possíveis mas não serão discutidas neste trabalho.

Do ponto de vista quântico, o espalhamento Raman é visto como um processo de terceira ordem, no qual um fóton incidente excita o par elétron-buraco virtual; então o elétron é espalhado por um fônon e finalmente decai de volta para o buraco emitindo o fóton espalhado enquanto que do ponto de vista clássico, o espalhamento Raman é associado com a modulação do momento de dipolo pela vibração do esqueleto molecular. O campo eletromagnético da luz incidente afeta a distribuição de cargas das moléculas. Os momentos de dipolo oscilantes induzidos atuam como fonte de radiação. Parte da luz espalhada possui frequência muito próxima da frequência da luz incidente e é chamada de efeito Rayleigh, enquanto que o restante é espalhado com frequências um pouco abaixo ou acima deste valor, ou seja, a luz incidente com frequência ω_i , interage com o cristal criando ou destruindo um ou mais fônons. A energia $\hbar\omega$ ganha ou perdida pela rede é compensada pela diminuição ou aumento da frequência da

luz espalhada ($\omega_s = \omega_i \pm \omega_f$). A luz espalhada com frequência menor que a incidente é chamada componente Stokes, enquanto que a luz espalhada com frequência maior é chamada componente anti-Stokes. No primeiro caso o sistema absorve energia da radiação e no segundo libera energia decaindo para um estado de energia mais baixa. Estas bandas obedecem as leis de conservação de energia e quase-momento

$$Stokes \begin{cases} \hbar\omega_i - \hbar\omega_f = \hbar\omega_s \\ h\mathbf{K}_i - h\mathbf{K}_f = h\mathbf{K}_s \end{cases} \quad 1$$

$$antiStokes \begin{cases} \hbar\omega_i + \hbar\omega_f = \hbar\omega_s \\ h\mathbf{K}_i + h\mathbf{K}_f = h\mathbf{K}_s \end{cases} \quad 2$$

onde os índices f, i e s significam respectivamente fóton incidente, fóton espalhado e fônon.

A intensidade relativa de alguns picos geralmente depende da geometria de espalhamento que determina as componentes da derivada do tensor Raman de polarizabilidade. Para o retro-espalhamento ($\Theta=90^\circ$) com luz polarizada, a intensidade dos espectros Raman para as componentes Stokes pode ser calculada de acordo com o modelo de Schettino e Calefano.[12] Este modelo prediz que a intensidade Raman é proporcional ao quadrado da derivada da polarizabilidade com respeito às coordenadas normais do cristal. Em geral, a intensidade Raman para o processo Stokes pode ser calculada por

$$I(Q_n) = \frac{C(\nu_0 - \nu_n)^4}{(1 - \exp[h\nu_n/kT])} \left(\frac{\partial A}{\partial Q} \right)_{\alpha\beta}^2 \quad 3$$

onde C é uma constante e α e β indicam coordenadas de um sistema de coordenadas ortogonais fixos no cristal, ν_n é a frequência do modo normal n , e $\frac{\partial A}{\partial Q_n}$ é a derivada da polarizabilidade A com relação ao modo normal Q_n , e $\alpha\beta$ representa o $\alpha\beta$ -ésimo elemento do tensor polarizabilidade do cristal. Da teoria do espalhamento, a intensidade de luz espalhada para a componente Stokes é proporcional a $(n+1)$, onde n é o número de ocupação das excitações elementares. Para as componentes anti-Stokes, $(n+1)$ deve ser substituído por n . O número de ocupação para fônons(bósons) é dado por

$$n = \frac{1}{(\exp[\beta\hbar\omega] - 1)} \quad 4$$

onde $\beta=1/k_B T$. Analisando a equação 3, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

- I. A intensidade I depende fortemente da frequência da luz de excitação ($\omega_s^4 \sim \omega_{laser}$);
- II. Quanto mais próximo estiver a linha Raman da luz de excitação (isto é, quanto menor o valor de ω) mais intensa ela será;
- III. A intensidade Raman de primeira ordem depende da temperatura através dos termos $(n+1)$ para a linha Stokes e n para a componente anti-Stokes.

Então, a relação entre I_{as} e I_s é dada pela equação:

$$I_{as}/I_s = n/(n + 1) = \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{kT}\right] \quad 5$$

onde ω_0 é a frequência Raman.

2.4 Regra de seleção e simetria para a luz espalhada

A teoria de vibração espectral considera uma molécula como um sistema de massas pontuais que vibram com pequena amplitude em torno das posições de equilíbrio. Estas vibrações são fortemente sensíveis a simetria da molécula e obedecem regras de seleção determinadas pelos tensores Raman que são geralmente simétricos e possuem a mesma simetria do cristal, significando que somente as excitações que se transformam como produtos do tipo $x_i x_j$ serão ativas ao Raman.

No caso de cristais moleculares, os espectros Raman devem apresentar bandas com altas e baixas frequências. Os picos mais energéticos estão associados com as vibrações intramoleculares e os picos menos energéticos com os movimentos intermoleculares, como translação ou rotação de uma molécula relativa a outra.

Os fônons de um cristal correspondem as diferentes simetrias de vibrações dos átomos na célula unitária e são caracterizados pelas representações irredutíveis do grupo fator da rede cristalina.

As regras de seleção para o espalhamento Raman e infra-vermelho são diferentes. Algumas vibrações são observadas por espalhamento Raman, outras por infra-vermelho e há também transições observadas tanto no infra-vermelho quanto no espalhamento Raman como também ocorrem transições inativas em ambas. Estas regras de seleção

são determinados por teoria de grupo.

Quando as variações de pressão ou temperatura provocam mudança na simetria do cristal, as vibrações moleculares passam a estar sujeitas a novas regras de seleção e conseqüentemente surgirá um novo espectro, cujo número de linhas é função da nova simetria do cristal. Se as variações promovidas não forem suficientes para promover uma transição de fase, poderemos ter espectros diferentes com relação às intensidades e as larguras de linha.

2.5 Transições de fase

As transições de fase estão sempre associadas a fatores externos, normalmente mudanças de temperatura ou pressão. Elas podem ser classificadas como transições de primeira ou segunda ordem. Um fônon pode participar de uma transição de primeira ordem se e somente se sua representação irredutível é a mesma de uma das representações irredutíveis das transformações das componentes dos tensores de polarizabilidade. No primeiro caso, pelo menos um dos modos apresenta uma descontinuidade nos pontos críticos T_c ou P_c e no segundo, as frequências dos modos que amolecem tendem suavemente para zero em valores próximos a T_c ou P_c quer na ascensão quer na diminuição de temperatura ou pressão. As transições de segunda ordem têm sido observadas desde os idos de 1940, quando Raman e Nedungadi [13] constataram o amolecimento de um fônon ótico totalmente simétrico na transição de fase $\alpha - \beta$ do quartzo. Conforme

proposição de Cochran [14, 15] e Giuzburg,[16] as frequências de um fônon ótico nas transições de segunda ordem, tendem a zero na forma

$$\omega^2 = A(T - T_c). \quad 7$$

A interação de um modo "soft" com outros modos da rede pode levar a dois casos extremos. No primeiro, a largura de linha de pelo menos um fônon torna-se maior do que a separação entre eles. Neste caso, o modo mais largo pode ser aproximado a um contínuo.[17] Na outra situação, a largura de linha de cada fônon é bem menor que a energia de separação entre eles. Nesta situação, os modos podem ser considerados como osciladores quase-harmônicos acoplados.[18]

Em transições de fase do tipo ordem-desordem, o modo "soft" não possui caráter oscilatório, mas sim de relaxação. Este modo pode ser caracterizado somente pelo tempo de relaxação , cuja dependência com a temperatura deve ter a forma de Curie:

$$\tau = A/(T - T_c). \quad 8$$

Existem cristais que apresentam transições de fase do tipo ordem-desordem sem apresentarem modo "soft". Savatinova e Anachkova [19] observaram que dois modos do $K_4F_e(CN)_6 \cdot 3H_2O$ sofriam acentuado alargamento de linha nas vizinhanças da transição. Neste caso, a redução da barreira de potencial que caracteriza o movimento browniano é apontado como fator responsável pelo evento.

Em cristais moleculares, é frequente encontrar modos internos dos íons moleculares

bastantes semelhantes aos modos dos íons livres. Nestes casos, as ligações químicas não inibem o movimento dos íons. Contudo, seus modos internos podem sofrer alterações quando o cristal experimentar uma transição de fase estrutural. A nova situação pode levar a mudanças de sítios com inibição do modos vibracionais. Mendes Filho *et al*, [20] observaram transições deste tipo em cristais de LiIO_3 em função da temperatura como também da pressão. Em todos estes casos não foi observado a presença de modos soft na transições de fase estrutural deste cristal.

Pelo exposto, podemos afirmar que os espectros Raman dos modos internos dos cristais moleculares, constata com confiabilidade as transições de fase estruturais, mesmo nos casos em que os íons moleculares estão fortemente ligados.

2.6 Efeitos de temperatura

As variações de temperatura também são capazes de produzir alterações espectrais quantitativas e seus efeitos podem ser muito pronunciados. Estas variações são as mesmas observadas em outros experimentos como espalhamento de nêutrons e absorção de infra-vermelho por fônons. O comportamento comum é o alargamento das linhas com o aumento de temperatura, acompanhado de deslocamentos espectrais das linhas Raman na direção de baixa frequência. O decréscimo é maior para fônons com frequências menores. O acréscimo de temperatura aumenta os espaços interatômicos de equilíbrio via expansão térmica e também mudam a amplitude de vibração, produzindo mudanças

nas larguras de linha, nas frequências Raman, no número de ocupação e na vida média dos fônons e conseqüentemente nas intensidades de espalhamento.

As expressões para a largura de linha e deslocamento das bandas Raman são muito complicadas e não serão mostradas explicitamente. É conhecido que tanto a largura de linha quanto a frequência deve variar com a temperatura, sua dependência deve ser linear quando $k_B T/\hbar$ é muito maior que a frequência do fônon. As mudanças nas frequências dos fônons com a temperatura é devido tanto ao acoplamento anarmônico dos fônons Raman com outras vibrações quanto a expansão térmica da rede.

2.7 Efeitos da pressão

A aplicação de altas pressões em uma amostra produz diminuição nas distâncias interatômicas de equilíbrio dos compostos. A tecnologia de hoje permite pressões suficientemente altas para reduzir o espaçamento interatômico das amostras de aproximadamente 20%. Estas alterações modificam as propriedades das amostras. Assim sendo, as variações de pressões podem causar mudanças nas energias e nas interações das excitações dentro de um sólido, produzindo alterações nos seus espectros Raman. A maior parte destas mudanças estão ligadas com variações nas frequências, larguras de linha e intensidades das vibrações da rede. As variações das frequências são produzidas pelas alterações nas constantes de força enquanto que as variações nas larguras de linha e intensidades são provocadas pelas variações nas vidas médias dos

fônons.

Se a variação da pressão produzir uma transição de fase estrutural, envolvendo mudança no grupo de simetria, ocorrerão alterações nas regras de seleção. Como consequência poderão surgir novas linhas espectrais antes proibidas ou pode ocorrer o levantamento de degenerescências. Nestes casos a nova fase sempre terá densidade maior que a anterior.

Existe interesse especial no estudo de altas pressões em compostos com pontes de hidrogênio. Nestes sistemas, as diminuições nos espaços interatômicos resulta no fortalecimento das pontes de hidrogênio as custas das ligações moleculares.

A anarmonicidade nos cristais é proveniente de duas contribuições distintas: (a) a contribuição implícita, que está associada com as variações nas dimensões dos parâmetros de rede e (b) a contribuição explícita que está associada com o número de ocupação dos fônons. As pressões sobre um cristal produzem anarmonicidade explícita enquanto que as variações de temperatura produzem simultaneamente as contribuições implícitas e explícitas para a anarmonicidade. A contribuição implícita das mudanças de temperatura decorre das dilatações e contrações sofridas pelo cristal, enquanto que a contribuição explícita está associada com as variações nas amplitudes de vibração, ou seja, com a mudança no número de ocupação dos fônons. Esta mudança independe das variações volumétricas.

Referências

- [1] R. Barbucci, A. Magnani, C. Rancolini e S. Silvestri, *Biopolymers* **31**, 827(1.991)
- [2] R. Fagnano e G. Fini, *J. Raman Spectrosc.* **23**,637(1992).
- [3] A. T. Tu, em *Spectroscopy of Biological Systems*, editado por R. J. H. Clark e R. E. Hester, Vol. 13. Wiley, Chichester(1.986).
- [4] D. C. Mckean, *Chem. Soc. Rev.* **7**, 399(1.978)
- [5] Y. Mizugai e M. Katayama, *Chem. Phys. Lett.* **73**,240(1980).
- [6] J. S. Wong e C. B. Moore, *J. Chem. Phys.* **77**,603(1982).
- [7] K. M. Gouge e B. R. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1298(1984).
- [8] K. M. Gouge e B. R. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2781(1984).
- [9] R. M. Bradger, *J. Chem. Phys.* **2**, 128(1934).
- [10] R. M. Bradger, *J. Chem. Phys.* **3**, 710(1935).
- [11] R. F. Borkman e R. G. Parr *J. Chem. Phys.* **48**, 1116(1968).
- [12] V. Schettino e S. Califano, *J. Chim. Phys.* **76**, 197(1979).
- [13] C. V. Raman e T. M. K. Nedungadi *Nature*, **145**, 147(1940).
- [14] W. Cochran, *Adv. Phys.* **9**, 387(1960).

- [15] W. Cochran, *Adv. Phys.* **10**, 401(1961).
- [16] V. L. Giuzburg e A. P. Levanyuk, *Sov. Phys. JEPT*, **12**, 138(1961)
- [17] J. F. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1107(1970).
- [18] J. M. Worlock, J. F. Scott e P. A. Fleury, em "*Light Scatt. Spectra of Solids*", editado por C. B. Wrigt - Springer Verlag, New York, 689(1969).
- [19] I. Savatinova e E. Anachkova, *Phys. Status Solidi (b)*, **84**, 401(1977)
- [20] V. Lemos, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, R. S. Katiyar e F. Cerdeira, *Phys. Rev.* **B28**, 2985(1983).
- [21] A. A. Maradudin, E. W. Moutrol, G. H. Weiss e J. P. Ipatova, *Theory of Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, New York, 1971)

Capítulo 3

O aminoácido l-asparagina monohidratada

3.1 Introdução

Neste capítulo, escrevemos sobre os aminoácidos e as pontes de hidrogênio, também discutimos a estrutura cristalina da asparagina e apresentamos as distâncias de ligações e as coordenadas atômicas de todos os seus constituintes. Usamos a teoria de grupo para prever os modos normais de vibração da célula unitária e apresentamos as cartas de correlação entre os grupos CO_2^- , NH_3^+ , NH_2 , H_2O , CO , CH e CH_2 e o grupo fator da asparagina através dos sítios locais (C_1).

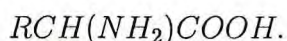
3.2 Aminoácidos

Os aminoácidos são compostos importantes para os seres vivos. Toda proteína existente em organismos terrestres, que têm diversidade ilimitada, possuem aminoácidos em sua composição. Com exceção da glicina, todos os aminoácidos dos sistemas vivos são opticamente ativos. Eles giram o plano de polarização da luz para a esquerda, sendo chamado de levógiros[1].

Os aminoácidos presentes nas células animais originam-se das proteínas dietárias exógenas e das proteínas endógenas. Os aminoácidos das duas procedências constituem um "pool" que é utilizado para a ressíntese das proteínas endógenas e de todos os compostos nitrogenados não protéicos. Com efeito, estes compostos são precursores de

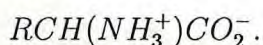
compostos biologicamente importantes como ácido nucléico, adrenalina, entre outros[1].

Cada aminoácido é constituído de um grupo (NH_2) e um grupo carboxílico (COOH) ligados a um átomo de carbono designado C_c . Este átomo também está ligado a um átomo de hidrogênio e a um dos 20 grupos de átomos que diferenciam os aminoácidos entre si. Estes grupos são representados pela letra R e são chamados radicais. Portanto, todo aminoácido pode ser escrito na forma



A Tab. 3.1 mostra os radicais das estruturas dos 20 aminoácidos mais comuns.

Os aminoácidos são normalmente encontrados no estado de íon bipolar(zwitterion):



Na formação do íon bipolar, o grupo carboxílico perde um próton que liga-se ao grupo amino, formando a amônia. Embora a molécula apresente um elevado momento de dipolo elétrico, sua neutralidade de carga é conservada.

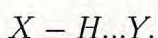
A ponte de hidrogênio é uma das interações intermoleculares mais estudadas. Elas são relativamente fracas e são responsáveis por várias propriedades importantes. Por exemplo: (i) as várias formas de gelo são determinadas pela versatilidade da água em formar pontes $\text{O}\dots\text{H}$ [2, 3, 4], (ii) possuem função destacada nos compostos orgânicos e

Tabela 3.1. Radicais das estruturas dos aminoácidos mais comuns

Alanina	CH_3	Leucina	$(CH_3)_2CH(CH_2)$
Arginina	$NH_2C(NH)_2(CH_2)_3$	Lisina	$NH_2(CH_2)_4$
Asparagina	$NH_2CO(CH_2)$	Metionina	$CH_3S(CH_2)$
Ácido Aspártico	$COOH(CH_2)$	Fenilalanina	$(C_6H_5)CH_2$
Cisteína	$SH(CH_2)$	Prolina	$3CH_2$
Glutamina	$NH_2CO(CH_2)_2$	Serina	$OH(CH_2)$
Ácido Glutâmico	$COOH(CH_2)_2$	Treonina	$CH_3(OH)CH$
Glicina	H	Triptófano	$(C_6H_4)HNC_2HCH_2$
Histidina	$(C_3N_2H_4)CH_2$	Tirosina	$(OHC_6H_4)CH_2$
Isoleucina	$(CH_3)_2CH_2CH$	Valina	$(CH_3)_2CH$

e (iii) são responsáveis pelas ligações intermoleculares nos aminoácidos. Suas funções nos seres vivos são preponderantes, pois elas ajudam a ligar as bases das moléculas de DNA e asseguram sua estabilidade estrutural em forma de espirais como também são responsáveis por propriedades interessantes da água, que é fundamental para a existência de qualquer sistema vivo.

As pontes de hidrogênio ocorrem quando um átomo de hidrogênio é quimicamente ligados a dois ou mais átomos eletronegativos F, O, N, Cl, S pertencentes ou não a outra molécula. Usualmente este termo é usado para grupos de três ou mais átomos envolvidos em configurações do tipo X-H-Y. A ligação mais fraca é frequentemente chamada de ponte de hidrogênio para distingui-la da mais forte, presumivelmente uma ligação covalente. Estas ligações são indicadas diagramaticamente por



Existem casos em que as duas ligações são equivalentes, porém isto não acontece nos aminoácidos, pelo menos a baixas pressões.

3.3 Características espectroscópicas das pontes de hidrogênio

A seguir enumeraremos algumas características importantes em formações que possuem ligações do tipo A-H...B como previamente descritas por Pimentel:[5]

(1) as frequências dos estiramentos A-H são funções da distância de equilíbrio A-B e

mudam para valores mais baixos à medida que a ponte de hidrogênio for fortalecida;

(2) as frequências das deformações A-H também são funções da distância de equilíbrio A-B mas, diferentemente dos estiramentos, as frequências destas vibrações mudam para valores mais altos;

(3) o fortalecimento das pontes de hidrogênio aumentam acentuadamente as larguras de linha dos espectros Raman e infravermelho dos modos de estiramento;

(4) as intensidades dos modos de estiramento aumentam nos espectros infravermelhos mas não sofrem alterações nos espectros Raman.

Tem sido mostrado por vários pesquisadores que os deslocamentos das frequências de estiramentos destes modos estão correlacionados com o comprimento da ligação A-H...B. Esta correlação pode inclusive ser útil na apreciação das distâncias das ligações. Qualitativamente observa-se que a frequência de vibração diminui a medida que a constante de força da ligação decresce, que por sua vez é consistente com o enfraquecimento da ligação. Podemos exemplificar usando o estiramento do grupo isolado O-H. O estiramento deste grupo ocorre a aproximadamente 3500 cm^{-1} com largura de linha menor que 10 cm^{-1} . Quando este grupo está sujeito a fortes pontes do tipo O-H...O, a frequência de estiramento pode diminuir para valores da ordem de 1700 cm^{-1} e sua largura de linha pode ter mais de 100 cm^{-1} . [6] As mudanças nas frequências das de-

formações são menores e em direção a frequências mais altas. Não é surpreendente, então, que o estudo das pontes de hidrogênio tenha despertado considerável interesse do ponto de vista acadêmico e tenha havido grande esforço no sentido de compreender seu mecanismo. Algumas teorias sobre o comportamento destas bandas com a temperatura e a pressão tem sido apresentadas, dentre elas, destacamos as teorias que usam as anarmonicidades de ordens superiores(cúbicas e quárticas).

3.4 O material L-Asparagina Monohidratada

A asparagina foi isolada a partir de produtos naturais no ano de 1886. Embora tenha sido o primeiro aminoácido a ser isolado, somente em 1932 foi possível encontrá-lo em proteínas. Como é usual em aminoácidos, a asparagina possui forma dipolar($^+H_3N.CHR.COO^-$). Sua estrutura é estabilizada por uma rede complexa composta por sete pontes de hidrogênio intermoleculares envolvendo todos os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio e oxigênio(Tab. 3.2). Os dados de difração de nêutrons [7, 8, 9] e raios-X [10] não mostram a evidência de pontes intramoleculares, embora o átomo de oxigênio O^1 esteja muito próximo do átomo de hidrogênio H^1 . Estas pontes são consideradas fracas, inclusive são mais tênues do que as pontes de hidrogênio de vários aminoácidos. Podemos exemplificar utilizando os dados da alanina. As distâncias $H...O$ deste composto ficam no intervalo compreendido entre 1,78 e 1,86 Å, com média de 1,82Å,[8] enquanto que a média das distâncias $H...O$ na

Tab. 3.2. Coordenadas atômicas fracionais da l-asparagina monohidratada

atomo	X/A	Y/B	Z/C
C(1)	0,9828(3)	0,5022(2)	0,2789(1)
C(2)	1,2092(3)	0,4431(2)	0,2275(1)
C(3)	1,3071(3)	0,5273(1)	0,1296(1)
C(4)	1,1243()	0,5577(2)	0,0356(1)
N(1)	0,8953(3)	0,4362(2)	0,3684(1)
N(2)	1,4161(2)	0,6569(1)	0,1716(1)
O(1)	0,8895(2)	0,6058(1)	0,2391(1)
O(2)	1,1190(2)	0,6750(1)	-0,0041(1)
O(3)	1,0059(2)	0,4570(1)	0,0007(1)
O(W)	1,3026(3)	0,7703(2)	0,3873(1)
H(C2)	1,328(5)	0,444(3)	0,288(2)
H'(C2)	1,176(4)	0,348(2)	0,195(2)
H(C3)	1,437(4)	0,479(2)	0,093(2)
H(N1)	0,766(6)	0,471(3)	0,406(2)
H'(N1)	0,971(5)	0,361(3)	0,400(2)
H(N2)	1,315(5)	0,699(2)	0,225(2)
H'(N2)	1,446(6)	0,717(2)	0,108(2)

Tab. 3.2. Coordenadas atômicas fracionais da *l*-asparagina monohidratada
continuação

atomo	X/A	Y/B	Z/C
H''(N2)	1,560(5)	0,637(3)	0,202(2)
H(W)	1,207(6)	0,821(3)	0,423(2)
H'(W)	1,343(7)	0,712(3)	0,433(2)

Tab. 3.3. Distâncias interatômicas e ângulos na *l*-asparagina monohidratada

C(1)-C(2)	1,516(2)	C(2)-C(1)-N(1)	115,9(1)
C(1)-N(1)	1,330(2)	C(2)-C(1)-O(1)	121,0(1)
C(1)-O(1)	1,234(2)	N(1)-C(1)-O(1)	123,2
C(2)-C(3)	1,520(2)	C(1)-C(2)-C(3)	113,3(1)
C(3)-C(4)	1,535(2)	C(2)-C(3)-C(4)	114,5(1)
C(3)-N(2)	1,494(2)	C(2)-C(3)-N(2)	110,9(1)
		C(4)-C(3)-N(2)	110,1(1)
C(4)-O(41)	1,243(2)	C(3)-C(4)-O(41)	117,9(1)
C(4)-O(42)	1,258(2)	C(3)-C(4)-O(42)	1115,6(1)
		O(41)-C(4)-O(42)	126,3(1)

asparagina é 1,85Å. As respectivas médias dos ângulos N-H...O destes compostos são 164° e 157°. A Fig. 1 mostra a vista espacial da molécula da l-asparagina, a Fig 2a mostra a vista estereoscópica da célula primitiva da l-asparagina e as Fig. 2b e 3, mostram as projeções da célula primitiva sobre os planos 100 e 010, respectivamente. Estas figuras possibilitam a visualização de todas as pontes de hidrogênio existentes neste composto.

Sua estrutura na temperatura ambiente é ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial $P2_12_12_1$ (D_2^4) com quatro moléculas por célula unitária ocupando sítios C_1 [7, 8, 9]. Seus parâmetros de rede são $a = 5,588(1)$, $b = 9,774(1)$ e $c = 11,721(2)$ Å. As quatro moléculas por célula unitária estão localizadas em $A(x,y,z)$, $B(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z)$, $C(x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$ e $D(\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z)$.

3.4.1 Pontes de hidrogênio da asparagina

Este composto apresenta sete pontes de hidrogênio do tipo O...H, que envolvem os sete átomos de hidrogênio ligados ao oxigênio da água e aos dois átomos de nitrogênio. A rede completa de pontes O...H é observada nas Figs. 1, 2b e 3 e seus dados estão apresentados na tabela 3.4. A Fig. 3 mostra claramente que a cadeia molecular é paralela à direção do eixo c e que as outras cadeias são formadas por pontes O...H a partir das moléculas de H₂O.

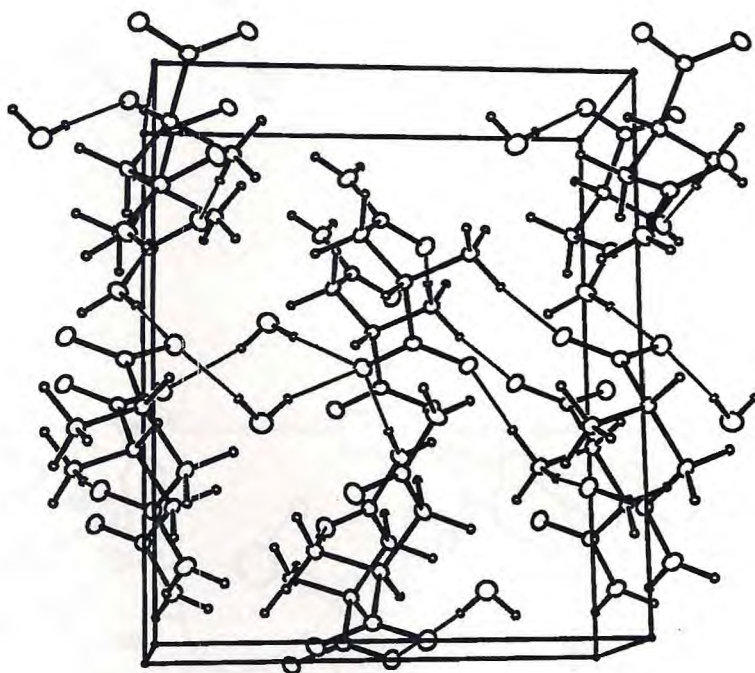


Figura 1: Vista espacial da molécula da l-asparagina. O plano do papel corresponde ao plano bc

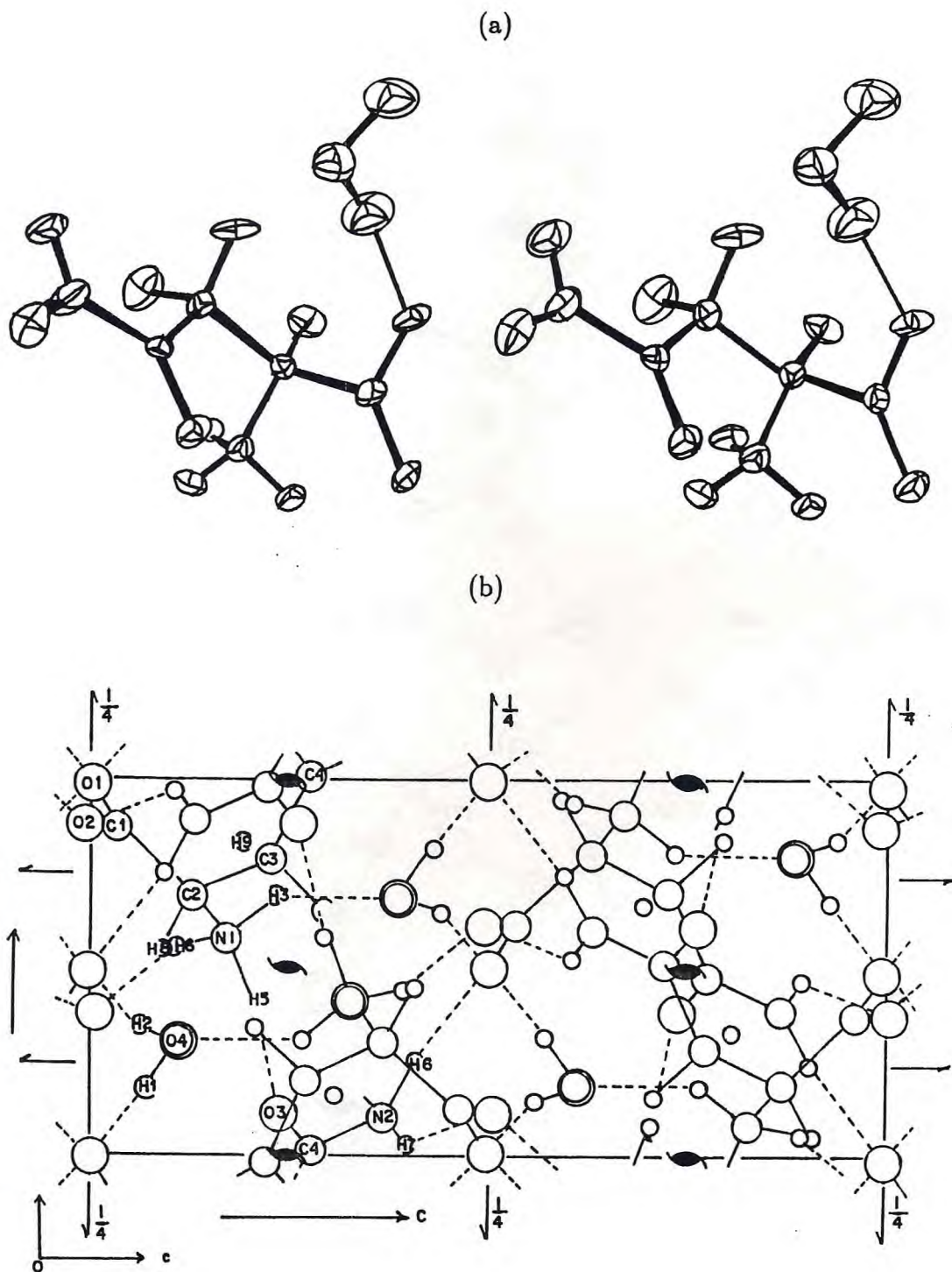


Figura 2: (a) Vista estereoscópica da célula primitiva da l-asparagina monohidratada e (b) projeção da célula primitiva sobre o plano 100

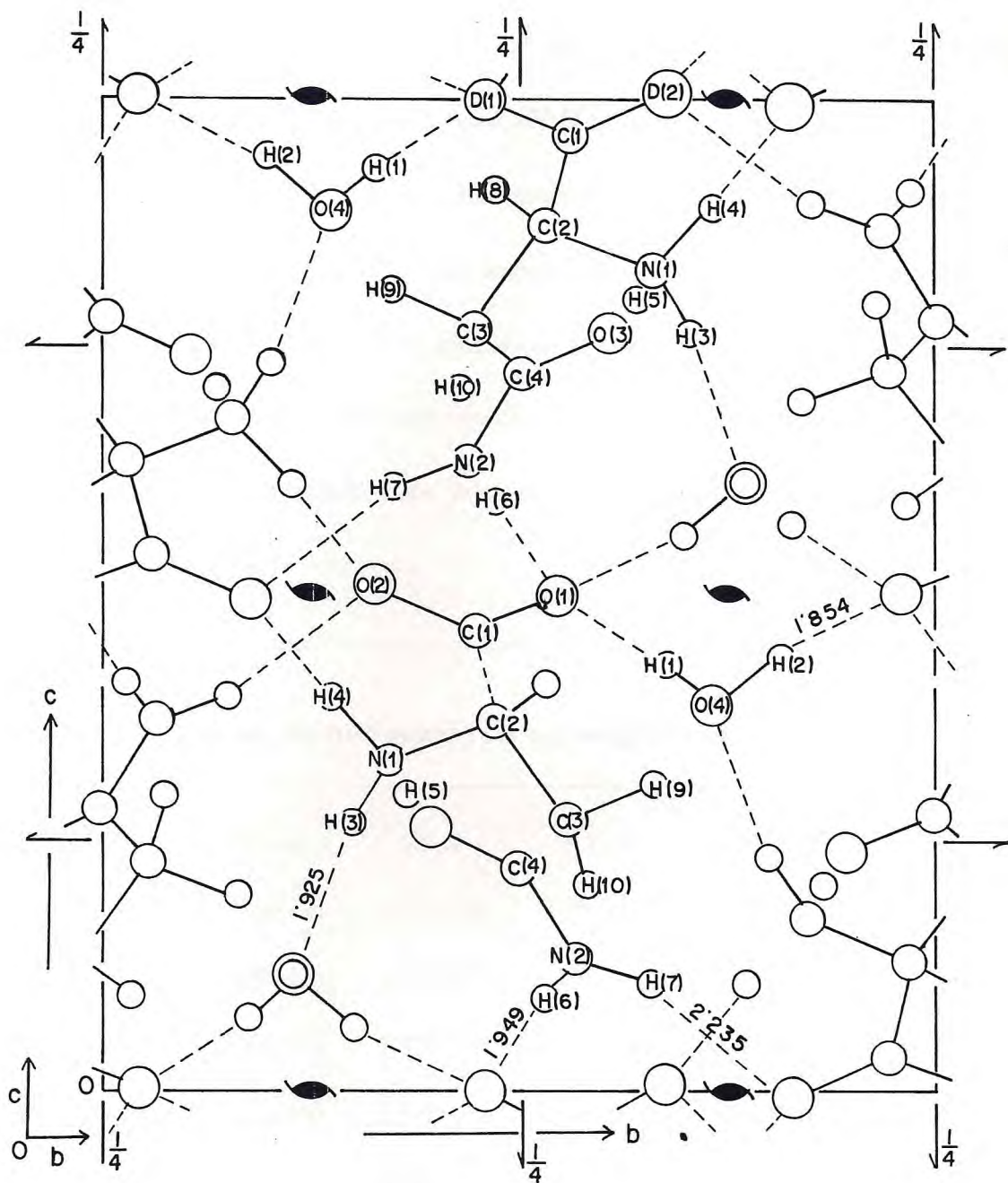


Figura 3: projeção da célula primitiva da l-asparagina sobre o plano 010

O grupo NH_3^+ forma pontes de hidrogênio com os átomos O^1 , $\text{O}^{\delta 1}$ e O^w e o grupo amino forma pontes com os átomos O^1 e O^2 . Uma das pontes de hidrogênio do grupo amino é muito curva ($\text{N}^{\delta 1}-\text{H}^{\delta 22}\dots\text{O}^1$ possui $\angle\text{N-H-O}$ igual a 138°). As cinco pontes do tipo $\text{N-H}\dots\text{O}$ envolvem oxigênios de cinco moléculas diferentes, produzindo uma rede tridimensional de pontes de hidrogênio bastante complicada. Não existe evidência de pontes de hidrogênio intramolecular, embora o grupo NH_3^+ seja rodado de tal forma que os átomos H^1 e O^1 tenham uma conformação aproximadamente eclipsada. A distância entre H^1 e O^1 é de $2,291(3)\text{Å}$. Este valor está próximo da maior distância H-O das pontes apresentada neste composto.

Tabela 3.4. Pontes de hidrogênio na asparagina monohidratada

X-H...Y	d_{X-H}	$d_{H\dots Y}$	$d_{X\dots Y}$	$\angle\text{H-X}\dots\text{Y}$
$\text{O}_4\text{-H}_1\dots\text{O}_1$	1,029(14)	1,851(14)	2,866(10)	7,4(0,7)
$\text{O}_4\text{-H}_2\dots\text{O}_1^i$	0,986(13)	1,854(13)	2,803(9)	12,6(0,8)
$\text{N}_1\text{-H}_3\dots\text{O}_4^{ii}$	1,043(11)	1,925(12)	2,839(7)	23,2(0,7)
$\text{N}_1\text{-H}_4\dots\text{O}_2^{iv}$	1,055(10)	1,815(12)	2,809(7)	15,6(0,7)
$\text{N}_1\text{-H}_5\dots\text{O}_3^{iv}$	1,042(13)	1,751(14)	2,784(8)	6,0(0,7)
$\text{N}_2\text{-H}_6\dots\text{O}_1^5$	0,992(11)	1,949(13)	2,935(8)	5,1(0,6)
$\text{N}_2\text{-H}_7\dots\text{O}_2^i$	1,002(12)	2,235(13)	3,050(7)	29,7(0,7)

3.5 Vibrações e rotações da asparagina

Uma molécula livre com N átomos, apresenta $3N$ graus de liberdade. Destes movimentos, as rotações e as translações não são ativas ao Raman nem ao infravermelho. A ligação de uma estrutura livre a outra propicia o surgimento de modos normais de vibração. Ilustraremos esta situação usando a estrutura C-H apresentada em nossa carta de correlação. Esta estrutura pertence ao grupo C_s , possui um eixo C_1 e um plano h e apresenta seis graus de liberdade, sendo três translações, duas rotações e um estiramento. Como não há força restauradora para as moléculas livres, os movimentos translacionais e rotacionais não são ativos e espera-se apenas um modo normal de vibração. Entretanto, a ligação desta estrutura a uma rede impõe restrições ao seu movimento e acrescenta cinco modos normais ligados a esta estrutura, todos eles decorrentes de translações ou rotações impedidas e são considerados modos da rede.

3.5.1 Vibrações internas da molécula da água.

A molécula livre da água pertence ao grupo pontual C_{2v} e seus três modos normais de vibração estão distribuídos nas representações irredutíveis deste grupo como $2A_1+B_1$. Como é usual, designaremos o estiramento simétrico como ν_1 , o "bending" H-O-H como ν_2 e o estiramento assimétrico como ν_3 . As frequências destes modos são $\nu_1 = 3.652$, $\nu_2 = 1.595$ e $\nu_3 = 3.576 \text{ cm}^{-1}$. O sítio de simetria da molécula da água em compostos hidratados sempre será C_{2v} ou um subgrupo deste grupo de simetria. Se o

sítio da água for C_{2v} ou C_2 , as constantes de força das duas ligações O-H devem ser iguais enquanto que para sítios C_1 ou C_s , teremos constantes de força diferentes. Na l-asparagina, todas as estruturas apresentam-se em sítios C_1 .

3.5.2 Vibrações internas do íon NH_3^+ .

A estrutura livre do NH_3^+ apresenta-se na forma tetragonal e pertence ao grupo de simetria C_{3v} . Seus seis modos normais de vibração são distribuídos nas representações irredutíveis do grupo C_{3v} como $\Gamma=2A_1+2E$, onde a representação E é bidimensional.

“Todos os hidrogênios do NH_3^+ da asparagina formam pontes de hidrogênio com os oxigênios da água e do grupo carboxílico”. A ação destas pontes distorce o sítio desta estrutura levando-a para o grupo de simetria C_1 com conseqüente levantamento da degenerescência dos modos da representação E. Uma das conseqüência da ação destas pontes é a redução das frequências de vibração ν_1 e ν_3 de aproximadamente 250 cm^{-1} .

3.5.3 Vibrações internas do NH_2 .

A estrutura livre do amino possui simetria C_{2h} , está situada em sítio C_1 no interior da asparagina e seus átomos de hidrogênio formam pontes de hidrogênio com os oxigênios do grupo carboxílico. Novamente, é esperado que as pontes de hidrogênio produzam redução nas frequências ν_1 e ν_3 , que correspondem aos estiramentos simétricos e assimétricos, respectivamente. A redução ocorrida é de aproximadamente 300 cm^{-1}

com relação às frequências dos modos vibracionais da molécula livre.

Assim como a molécula da água, esta estrutura apresenta três modos normais de vibração, dois estiramentos e uma deformação.

3.5.4 Vibrações internas do CO.

Como todas as estruturas compostas de dois átomos, o grupo CO é linear e apresenta apenas um modo interno de vibração, calculado pela expressão $n=3N-5$. Este modo corresponde a um estiramento e sua frequência situa-se no intervalo compreendido entre 1600 e 1800 cm^{-1} .

3.5.5 Vibrações internas do CH.

A estrutura CH pertence ao grupo C_s , possuindo um eixo C_1 e um plano h. O único modo interno apresentado por esta estrutura é um modo de estiramento que ocorre por volta de 2900 cm^{-1} . O átomo de hidrogênio desta estrutura sofre pouca interação com os átomos vizinhos, porquanto é esperado que esta banda tenha pequena largura de linha e apresente-se como um modo duro, ou seja, seus parâmetros Raman podem sofrer apenas pequenas alterações quando o composto estiver sujeito a variações de temperatura e pressão.

3.5.6 - Vibrações internas do CO_2^- .

As moléculas de CO_2 são do tipo ABC, onde os átomos A e C são idênticos. Isto garante que este composto pertence ao grupo de simetria $D_{\infty d}$. Seus modos internos correspondem a dois estiramentos e a duas deformações.

3.6 Modos Normais de Vibração

Em nossa análise, dividimos a molécula da asparagina em 6 grupos, CO_2^- , NH_3^+ , CH, CH_2 , CO e NH_2 . Todos os grupos ocupam simetria local C_1 na estrutura D_2^4 da l-asparagina. As vibrações moleculares são compreendidas facilmente em termos dos modelos de vibrações moleculares estabelecidos. Para este cristal, que possui 80 átomos na célula unitária, calculamos 237 modos normais distribuídos nas representações irredutíveis do grupo D_2^4 na forma:

$$\Gamma = 60A + 59B_1 + 59B_2 + 59B_3$$

onde os modos da representação A são ativos ao Raman e os modos das representações B_1 , B_2 e B_3 são ativos ao Raman e ao infravermelho. Destes modos, 81 são modos de baixa frequência e são caracterizados como modos de vibrações da rede e correspondem a vibrações de grupos moleculares contra outros. O restante, em número de 156 modos, são divididos entre os modos de média e alta-frequência e são chamados de modos internos ou intramoleculares. O número de modos normais e as regras de seleção estão apresentados na tab. 5. Os tensores Raman associados com os diferentes fônons são:

definições:

1. Φ_g é o ângulo de rotação da operação g ,
2. ω_G é o número de átomos que permanece invariante na operação g ,
3. $\omega_G(s)$ é o número de grupos estruturais que permanecem invariante sob a operação g ,
4. s é o número de grupos estruturais
5. p é o número de grupos monoatômicos
6. $\omega_G(s-p)$ é o número de grupos estruturais poliatômicos que permanecem invariante sob a operação G ,
7. p é o número de grupos monoatômicos,
8. $\chi(n_i)$ é o caráter da operação n_i .

O caráter de uma operação é dado pela equação

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

O sinal será tomado positivo se a operação for própria e negativo se for imprópria.

Usando as definições acima, escreve-se

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

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

e

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

As definições e equações acima são suficientes para calcular todos os valores da parte inferior da tabela de caracteres.

O número de modos de cada uma das representações estão colocadas no centro da linha superior da tabela de caracteres. Estes valores são calculados pela equação

$$N_K = (1/N) \sum_j h_j \chi_k(R) \chi_j(R),$$

onde N é a ordem do grupo, h_j é o número de operações de simetria da classe, $\chi_k(R)$ são os caracteres das operações de simetria da representação e $\chi_j(R)$ são os caracteres das operações. Os valores destes caracteres estão, respectivamente, localizados nas partes superior e inferior esquerda da tabela de caracteres.

Referências

- [1] A. Albert, *The Acridines: Preparations, Physical, Chemical and Biological Uses*, 2^a ed. Arnold, Londres(1.962).
- [2] C. W. F. T. Pistorius, E. Rapoport, and J. B. Clark, *J. Chem. Phys.* **48**, 5509(1968).
- [3] G. P. Johari, A. Lavergne, and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **61**, 4292(1974).
- [4] M. Abebe and G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* **71**, 4167(1979).
- [5] G. C. Pimentel e A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond* (Reinhold, New York, 1960)
- [6] S. Bratož e D. Hadži, *J. Chem. Phys.* **27**, 991(1957)
- [7] M. Ramanadham, S. K. Sikka and R. Chidambaram, *Acta Cryst.* **B28**, 3000(1972).
- [8] J. J. Verbist, M. S. Lehmann, T. F. Koetzle and W. C. Hamilton, *Acta Cryst.* **B28**, 3006(1972).
- [9] G. Karta, and De Vries, *Nature*, **182**, 862(1961).
- [10] V. I. Smirnova, N. I. Sorokina, A. A. Safonov, I. A. Verin e G. N. Teshchenko Sov. Phys. Crystallogr. **35**(1), 27(1990)



4.1 Procedimento Experimental

Neste capítulo, relatamos todas as etapas seguidas entre o crescimento dos cristais e a obtenção dos espectros Raman sujeitos a variações de temperatura e pressão hidrostática. Na seção 2, descrevemos os processos de crescimento e preparação das amostras e na seção 3 indicamos as geometrias de espalhamento usadas e relacionamos os equipamentos utilizados na obtenção dos espectros Raman com a temperatura e com a pressão hidrostática.

4.2 - Preparação das Amostras

Os cristais obtidos foram crescidos por evaporação lenta e controlada de solução supersaturada. A supersaturação é obtida quando a pressão de vapor da superfície externa for maior do que a pressão de vapor do soluto e por isso a evaporação da solução torna-se mais rápida do que a evaporação do soluto.

A taxa de evaporação é função da superfície da solução que é mantida em contato com o meio ambiente. A taxa de variação da supersaturação influi diretamente na velocidade de crescimento dos cristais, que por sua vez, é responsável pela qualidade ótica, ou seja, formação ou não de defeitos. A variação desta taxa é diretamente proporcional a S/V , onde S é a superfície em contato com o meio externo e V é o volume da solução. Isto significa que a variação da taxa de supersaturação muda com

1/h, onde h é a altura da solução, quando o crescimento é efetuado em sistemas com um becker.

Tentamos crescer cristais por evaporação controlada de solução supersaturada em três condições diferentes; na estufa com temperatura de 45° C, na temperatura ambiente, em torno de 20° C e na geladeira que apresentava temperatura na ordem de 5° C. Os cristais crescidos na geladeira foram os únicos que apresentaram boa qualidade ótica. Isto porque esta temperatura permite velocidade de cristalização pequena o suficiente para evitar defeitos de crescimento.

Na preparação das soluções foram diluídas 2,2 g de pó de l-asparagina monohidratada da Vetec Química Fina Ltda, em 100 ml de água destilada a aproximadamente 20° C. A supersaturação é obtida quando a solução é resfriada a 5° C. Os cristais obtidos eram transparentes, possuíam dimensões de aproximadamente 8,0x5,0x4,0 mm³ e apresentavam um grande número de superfícies (Fig. 1). O tamanho reduzido das amostras crescidas e a facilidade de desbaste tornou desnecessário o uso de serra para o corte. Depois de orientado por raio-X, os cristais originais eram fixados com cêra de abelha em matrizes de aço inoxidável adequadas ao corte desejado. Os desbastes das amostras foram feitos em lixa fina molhada com óleo singer. Após a efetuação dos desbastes, que eram feitos de forma a obter amostras em forma de paralelepípedo com faces perpendiculares aos eixos cristalográficos, passávamos ao processo de polimento.

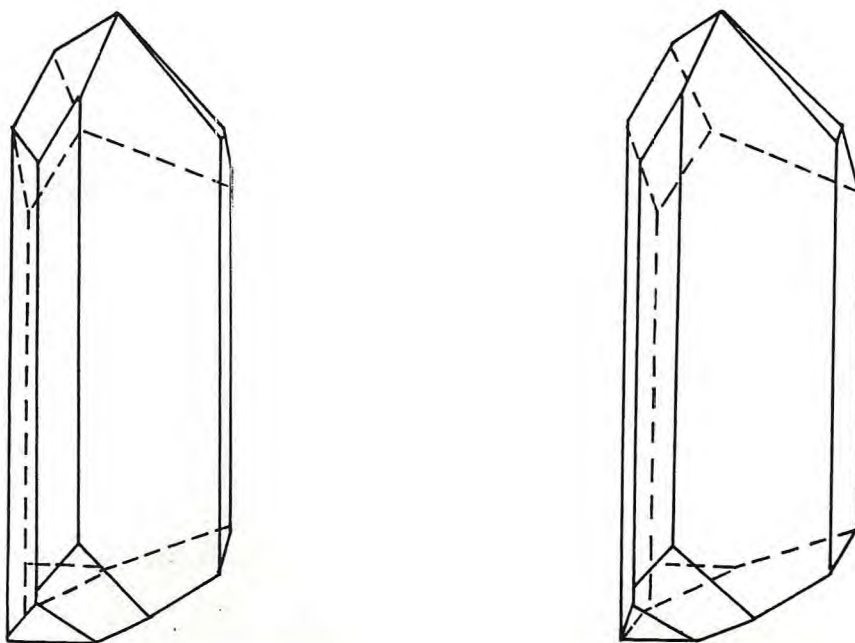


Figura 1: cristais de l-asparagina monohidratada

Este processo, foi efetuado em pano de seda com pasta de diamante de granulações iguais a 3,0, 1,0 e 0,5 μm . Os resíduos foram retirados com haste flexíveis embebidas em xilol. As dimensões finais das amostras eram de aproximadamente 6x4x3 mm^3 . Para as medidas com pressão hidrostática usamos amostras planas com espessura de 50 μm e superfície perpendicular ao eixo cristalografico y.

4.2 Os Espectros Raman

Os espectros Raman com a temperatura foram todos polarizados e obtidos na ge-

ometria de noventa graus para as simetrias permitidas. Utilizamos as seguintes geometrias de espalhamento:

$z(xx)y$, $x(yy)z$ e $y(zz)x$ para as representações A;

$y(xy)z$ para a representação B_1 ;

$y(xz)x$ para a representação B_2 ;

$z(yz)x$ para a representação B_3 .

Na obtenção dos espectros Raman foi usado um laser de argônio da Spectra Physics operando com 20 mW de potência na linha $514,5 \mu\text{m}$ e um monocromador triplo TB-400 da Jobin-Yvon equipado com um CCD. Usamos fendas de $100 \mu\text{m}$ em todas as experiências, o que permitiu resolução instrumental de $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$.

Com um "software" apropriado para comandar o sistema operacional, coletamos os dados, retiramos os "spikes" e armazenamos os dados em diskets para processamento computacional. Para este processamento foi usado um microcomputador Pentium 90 MHz, 32 Mb Ram, operando um "software" gráfico Origin 3.5 da Microcal. Este programa permite calcular as posições das bandas, os valores das larguras de linha e as intensidades de cada pico.

Para construir o caminho ótico usamos periférios como espelhos, lentes focalizado-

ras, rodador de polarização, polarizador, prismas, diafragmas e filtros para a linha 514,5 μm .

Em cada tipo de experiência realizada, usamos células para variações de pressão e temperatura com periféricos para controlar e medir estas grandezas. O equipamento para controle da temperatura consistiu de um refrigerador de ciclo fechado de hélio, Displex modelo CSA-102 da Air Product and Chemical Incorporation, um sistema de alto vácuo da Edwards e um sistema de aquecimento. As medidas de temperatura foram feitas com um termopar de ouro-crommel e um controlador de temperatura com $\pm 0,1\text{K}$ de precisão.

A amostra a ser resfriada era colocada em um dedo frio acoplado a um sistema de vácuo composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora com capacidade para obtenção de vácuo da ordem de 10^{-6} mbar.

A fixação da amostra no terminal do dedo frio foi feita com pasta térmica para possibilitar o reaproveitamento da amostra para medidas em outras geometrias de espalhamento e garantir que a temperatura da amostra era a mesma do suporte.

As medidas com pressão hidrostática foram tomadas na temperatura ambiente. Usamos uma célula de pressão usual(fig. 2) com diamantes para permitir a passagem de luz. O líquido compressor usado foi a mistura etanol-metanol (1:4) e a calibração

da pressão foi feita através da luminescência da linha R_1 de uma pequena amostra de rubi colocada no compartimento de pressão.

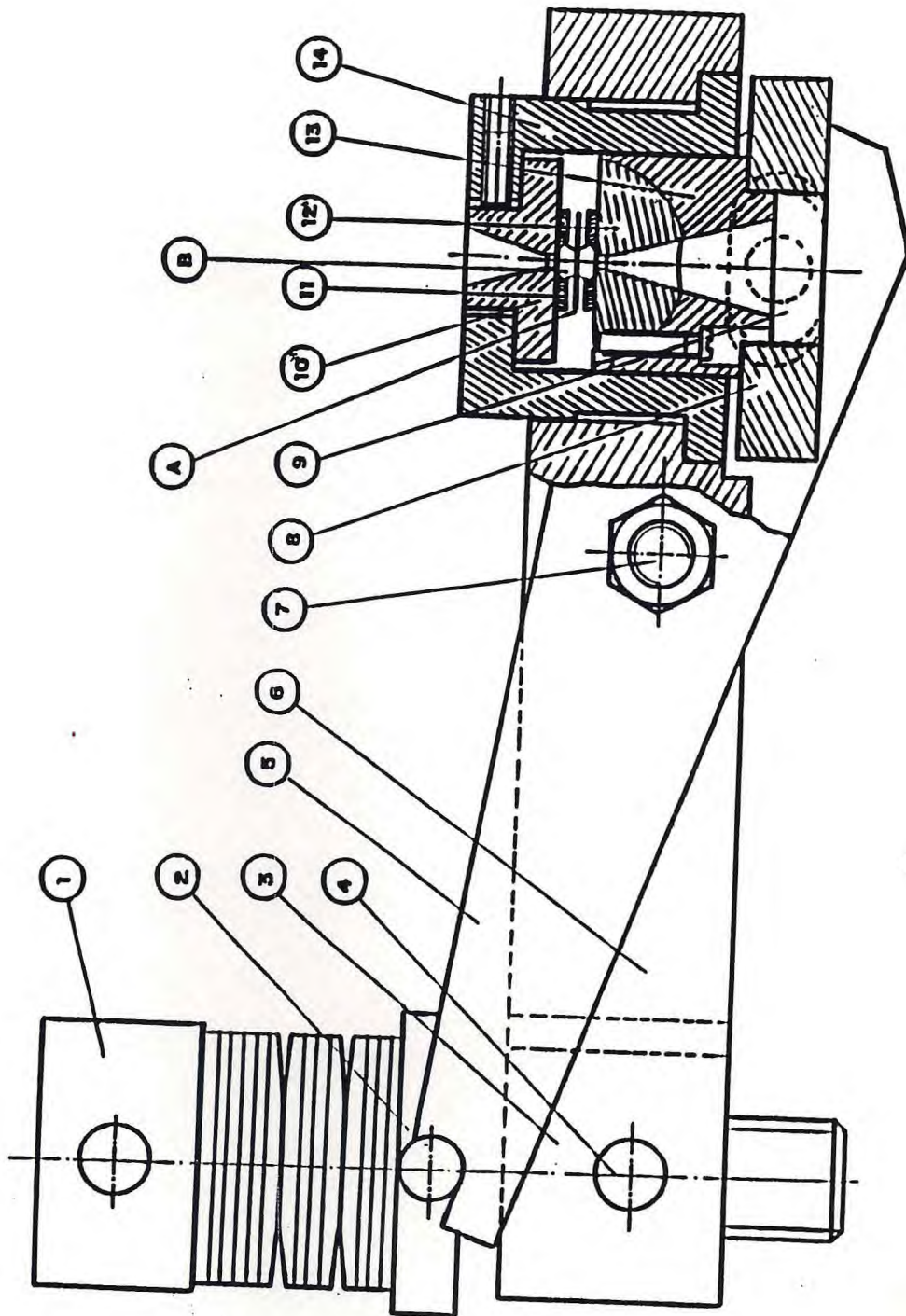


Figura 2: cela de pressão a extremos de diamante tipo NBS: 1-parafuso, 2-prato de molas, 3-guia do parafuso, 4-pino, 5-braço de alavanca, 6-corpo da cela, 7-pino de apoio, 8-prato de apoio do pistão, 9-bucha, 10-suporte do diamante, 11-arruela(anel externo do diamante), 12-suporte do diamante, 13-pistão, 14-bucha, A-gaxeta metálica, B-diamante.



Espectro Vibracional da Asparagina Monohidratada

5.1 Introdução

A l-asparagina monohidratada tem sido estudada por raio-X, difração de nêutrons, ESR, etc... porém, até o presente não existe na literatura nenhum trabalho de espalhamento Raman polarizado nestes monocristais. Existem duas publicações sobre os modos normais de vibrações da asparagina, uma feita na asparagina diclorada em solução[1] e outra na l-asparagina anídrica em pó,[2] ambas usando espectroscopia Raman não polarizada. Muitos de nossos resultados serão comparados com as classificações efetuadas por Casado et al[2], por isso necessitaremos usar a palavra anídrica toda vez que estivermos nos referindo àqueles cristais.

Os espectros Raman das estruturas moleculares contêm informações estruturais detalhadas porque os modos vibracionais são determinados pelas simetrias e pelas ligações das espécies moleculares. A simetria e as distâncias de ligação das moléculas podem ser alteradas significativamente por mudanças nas suas vizinhanças. Por exemplo, quando uma molécula é confinada numa rede cristalina, seu espectro vibracional difere do espectro da mesma molécula no espaço livre ou em solução. Da mesma forma, os espectros Raman da asparagina diclorada, da asparagina anídrica em pó e do monocristal de asparagina monohidratada devem ter diferenças.

O objetivo deste capítulo é classificar e promover uma discussão detalhada dos modos normais de vibração apresentados no espectro Raman da asparagina, assim como relacionar estes dados experimentais com os dados estruturais revelados por raios-X [3] e difração de nêutrons[4, 5, 6]. A apresentação da estrutura cristalina da asparagina e a previsão dos modos normais de vibração pela teoria de grupo foram feitas no capítulo 3. Neste capítulo fazemos a identificação das frequências normais dos modos de vibração de cada uma das representações ativas ao Raman. A identificação dos modos é feita a partir da classificação dos modos normais de vibração de outros aminoácidos e compostos relacionados, assim como utilizamos a evolução com a temperatura das frequências e larguras de linha de algumas bandas de vibração para discriminar picos em regiões de alta densidade de bandas.

5.2 Os espectros Raman

Os espectros Raman polarizados foram obtidos desde a temperatura ambiente até 10K. Para obter as informações completas foi necessário medir espectros Raman em seis geometrias de espalhamento, isto é, $b(aa)c$, $a(bb)c$, $a(cc)b$ para a representação A e $b(ab)c$, $c(ac)b$ e $a(bc)b$ para as representações B_1 , B_2 e B_3 . A notação $y(xy)z$ foi usada primeiramente por Porto et al[7], e indica que a luz coletada possui vetor de onda na direção z e é polarizada na direção y enquanto que a luz incidente possui vetor de onda na direção y e polarização na direção x . Todos os eixos coincidem com

os eixos cristalográficos.

Foi observado no capítulo 3 que os 237 modos normais de vibração da asparagina estão divididos nas representações irredutíveis do grupo fator D_2^4 como

$$\Gamma = 60A + 59(B_1 + B_2 + B_3).$$

Assim, com excessão de um modo apenas, todas as representações irredutíveis devem conter os mesmos modos normais de vibração. Na prática, nem todos os modos possuem intensidades suficientemente grandes para serem discriminados em qualquer temperatura, nem tão pouco possuem as mesmas posições em todas as representações. As discrepâncias nas posições dos picos não são grandes o suficiente para provocar dúvidas com relação a vibrações próximas. Para evitar a repetição enfadonha da representação do pico analisado, estaremos sempre nos referindo aos picos mais intensos assinalados nas tabelas de classificações dos modos.

Nossa classificação concorda majoritariamente com resultados publicados por Casado et al[2] na asparagina anídrica e com a classificação dos modos normais de vibração de outros aminoácidos e moléculas correlacionadas. A literatura apresenta controvérsias com relação a classificação de algumas bandas, especialmente aquelas associadas a pontes de hidrogênio. Portanto, os resultados apresentados nas tabelas não são auto-explicativos, sendo necessário realizar alguns comentários. As discussões serão concentradas principalmente em vibrações ligadas direta ou indiretamente com as pontes de

hidrogênio. Todos estes modos são associados com as estruturas NH_3^+ , NH_2 e CO_2^- . Estes modos apresentam anarmonicidade de terceira e quarta ordem que produzem expansão térmica não linear do cristal.

Assumindo que as vibrações da rede e as vibrações internas comportam-se como osciladores aproximadamente harmônicos, é esperado uma correlação linear entre os parâmetros Raman (frequência e largura de linha) e a temperatura. Entretanto, nota-se que os parâmetros Raman de alguns modos não evoluem linearmente com a temperatura. Estas vibrações particulares são associadas com estruturas ligadas a pontes de hidrogênio e são analisadas com detalhes no capítulo 6.

5.2.1 Região de alta frequência ($2800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$)

As posições e as intensidades dos modos normais de vibração deste intervalo de frequência estão apresentados na tabela 5.1. Os Espectros Raman obtidos neste intervalo apresentam algumas bandas largas que são típicos dos cristais que apresentam pontes de hidrogênio (Tab. 5.2). Os modos desta região correspondem aos estiramentos de estruturas que contém as ligações O-H, N-H e C-H.

A espectroscopia Raman é muito sensível a pequenas alterações nos comprimentos de ligações. É bem conhecido que pequenas diferenças nas distâncias das ligações A-H, onde A é um elemento eletronegativo (A=O,N,...), produzidas por alterações nas

Tabela 5.1 Frequências dos modos normais de vibração da asparagina no intervalo 3500-2900 cm^{-1} segundo as representações irredutíveis do grupo D_2

$z(xx)y$	$x(yy)z$	$y(zz)x$	$y(xy)z$	$y(xz)x$	$z(yz)x$	classificação
3.423 mf	3.423 mf	3.423 mf	3.461 f	3.447 f	3.441 f	$\nu_a(\text{H}_2\text{O})$
3.401 F	3.401 F	3401 F	-	3407 F	3404 f	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$
3.385 F	3.385 F	3.385 F	3387 F	3388 MF	-	$\nu_a(\text{NH}_2)$
3.252 mf	3.252 mf	3.252 mf	3.264 f	3.248 mf		$\nu_s(\text{NH}_2)$
-	-	-	3.115 F	3117 m	3109 F	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$
3099 f	3099 f	3099 f	-	3093 F	-	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$
2.966 MF	2.966 MF	2.966 MF	2.966 F	2.965 mf	2.965 F	$\nu_a(\text{CH}_2)$
2.958 F	2.958 F	2.958 F	2.957 F	2.956 mf	2.956 mf	$\nu(\text{CH})$
2.935 MF	2.935 MF	2.935 MF	2.933 MF	2.933 mf	2.934 f	$\nu_s(\text{CH}_2)$
-	-	-	2.921 f	-	-	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$

f=fraco; F=forte; m=meio; M=muito; a=antisimétrico; s=simétrico

pontes de hidrogênio, proporcionam grandes alterações nas frequências Raman. Este fato tem sido amplamente demonstrado, particularmente para sistemas O-H...O[9, 10, 11, 12]. Portanto, as distâncias O...H das pontes de hidrogênio são dados estruturais importantes para uma correta classificação dos modos Raman. A Tab. 5.3 mostra

os dados das pontes de hidrogênio da alanina e asparagina. A consequência da maior fragilidade das pontes de hidrogênio na l-asparagina monohidratada é um aumento nas frequências dos estiramentos N-H e O-H em relação às vibrações equivalentes em alguns aminoácidos[13, 15].

Tabela 5.2. Larguras de linha em cm^{-1} dos modos normais de vibração da asparagina no intervalo $3500\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$ segundo as representações irredutíveis do grupo D_2

$z(xx)y$	$x(yy)z$	$y(zz)x$	$y(xy)z$	$y(xz)x$	$z(yz)x$	classificação
60	59,8	59,9	112,4	83,9	64,4	$\nu_a(\text{H}_2\text{O})$
26,8	26,7	26,8	-	38,8	22,3	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$
18,6	18,5	18,5	20,9	19,1	-	$\nu_a(\text{NH}_2)$
75,1	75,8	75,6	54,7	41,3	-	$\nu_s(\text{NH}_2)$
-	-	-	48,3	54,9	93,4	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$
68,0	68,2	68,1	-	52,6	-	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$
4,0	4,1	3,9	3,1	4,2	4,1	$\nu_s(\text{CH})$
14,7	14,5	14,9	12,1	10,4	11,3	$\nu_a(\text{CH}_2)$
10,0	10,2	9,9	9,1	15,2	13,5	$\nu_s(\text{CH}_2)$
-	-	-	57,6	-	-	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$

As frequências dos estiramentos da molécula livre da água são $\nu_1=3.652$ e $\nu_3=3.756$

cm^{-1} . As pontes de hidrogênio reduzem a constante de força efetiva O-H da molécula da água e diminuem as frequências dos estiramentos. Observamos que as frequências ν_1 e ν_3 da água na molécula da asparagina são em média 260 cm^{-1} menores do que as correspondentes na molécula livre. Os picos destes estiramentos aparecem como um envelope largo que contém também o estiramento assimétrico do NH_2 . Este envelope

Tab. 5.3 Distância de ligação das pontes de hidrogênio da l-asparagina e l-alanina

A-H...B-C	A...B asn-ala		H...B asn-ala	
$\text{N}_1\text{-H}_1\text{...O}^1\text{-C}$	2,819(1)A	2,853(1)A	1,833(2)A	1,861(3)A
$\text{N}_1\text{-H}^2\text{...O}^w$	2,858(2)	2,832(2)	1,946(3)	1,828(3)
$\text{N}_1\text{-H}^3\text{...O}^{\delta 1}\text{-C}^\gamma$	2,806(1)	2,813(1)	1,782(3)	1,780(2)
$\text{N}_2\text{-H}_7\text{...O}_2\text{-C}$	2,927(1)		1,906(3)	
$\text{N}_2\text{-H}_8\text{...O}_1\text{-C}$	3,026(1)		2,200(3)	
$\text{O}_w\text{-H}_{w1}\text{...O}_1\text{-C}$	2,843(2)		1,888(3)	
$\text{O}_w\text{-H}_{w2}\text{...O}_2\text{-C}$	2,812(2)		1,879(3)	

foi ajustado com três bandas para as representações A, B₂ e B₃ duas bandas para a representação B₁ (Fig. 1). O estiramento simétrico do grupo NH_2 aparece nos espectros Raman como uma banda larga muito fraca com energia em torno de 3.255 cm^{-1} [16].

Estas classificações são confirmadas pela posição de picos equivalentes em outros aminoácidos[2],[13]-[18]. As determinações das posições exatas destas bandas ficaram prejudicadas em decorrência das elevadas larguras de linha e das interseções entre as várias bandas.

A amônia livre pertence ao grupo C_{3v} e possui quatro vibrações fundamentais, todas elas sendo ativas ao Raman e ao infravermelho. O estiramento ν_1 e a deformação simétrica ν_2 são não degenerados, enquanto que o estiramento simétrico ν_3 e a deformação assimétrica ν_4 são duplamente degenerados. Os estiramentos do NH_3^+ da asparagina correspondem aos picos a 3.115 cm^{-1} , 3.093 cm^{-1} e 2.921 cm^{-1} . Os mais energéticos são classificados como estiramentos assimétricos enquanto que a banda a 2.921 cm^{-1} é classificada como estiramento simétrico[13, 14, 15]. O levantamento da degenerescência dos modos degenerados do NH_3^+ é devido ao abaixamento da simetria do íon livre, C_{3v} , para o sítio de simetria C_1 na asparagina.

Não foi possível ajustar os espectros das representações A , B_2 e B_3 com o estiramento simétrico do NH_3^+ . Entretanto, este pico é observado claramente em baixas temperaturas. A identificação desta vibração foi possível porque este modo apresenta elevada largura de linha e sua frequência aumenta com o acréscimo de temperatura, configurando-se como um modo de estiramento de estrutura ligadas por pontes de hidrogênio. Este aumento é produzido pelo fortalecimento da interação A-H induzida

pela diminuição da força de interação H...O da estrutura A-H...O quando ocorre dilatação térmica. Todas as bandas provenientes destes estiramentos apresentam elevadas larguras de linha. A majoração destes valores com relação a outras bandas são produzidos pela anarmonicidade destes modos.

Os estiramentos das estruturas C-H e CH₂ também aparecem nesta região espectral. Existem três estiramentos referentes a estas estruturas. As bandas com frequências iguais a 2966 e 2933 cm⁻¹ correspondem, respectivamente, aos modos de estiramentos assimétricos e simétricos do CH₂ e a banda a 2956 cm⁻¹ corresponde ao estiramento simétrico do C-H. As intensidades destas bandas mudam acentuadamente com a direção do vetor campo elétrico. Esta classificação concorda com os trabalhos realizados no ácido glutâmico [17] e na asparagina anídrica [2].

5.2.2 Região de média frequência (1000-1800 cm⁻¹)

As bandas observadas nesta região estão representadas na Figs. 2 e nas Tabs 5.4 e 5.5. É esperado identificar quase todos os estiramentos restante neste intervalo. A elevada densidade de modos apresentados entre 1500 e 1700 cm⁻¹ dificulta a realização de uma classificação precisa. Além disto, todas as representações apresentam interseções entre picos fortes e fracos e vários modos normais de vibração poderiam ser associadas a um mesmo pico.

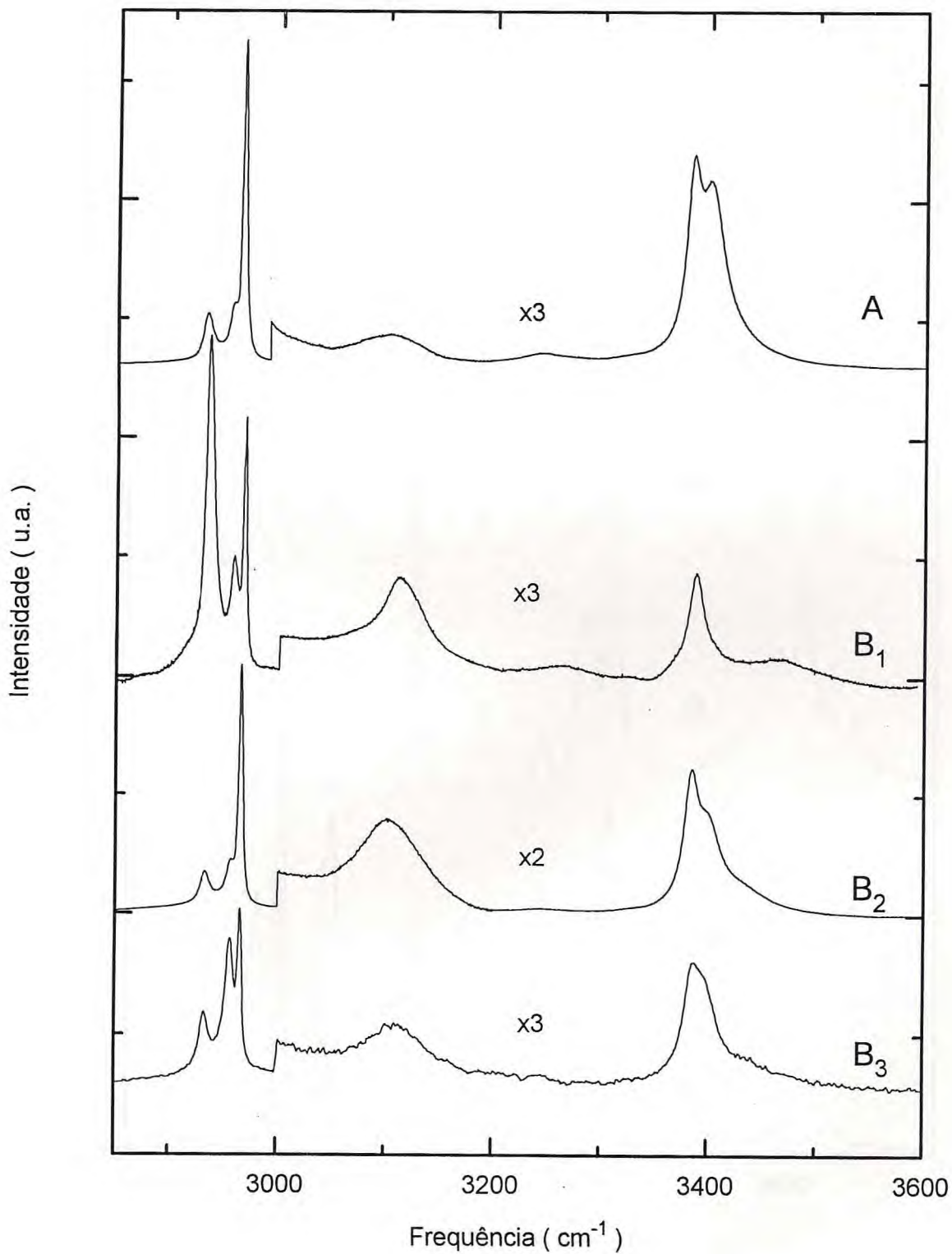


Figure 1: Espectros Raman polarizados da l-asparagina no intervalo de frequência 3600-2850 cm^{-1}

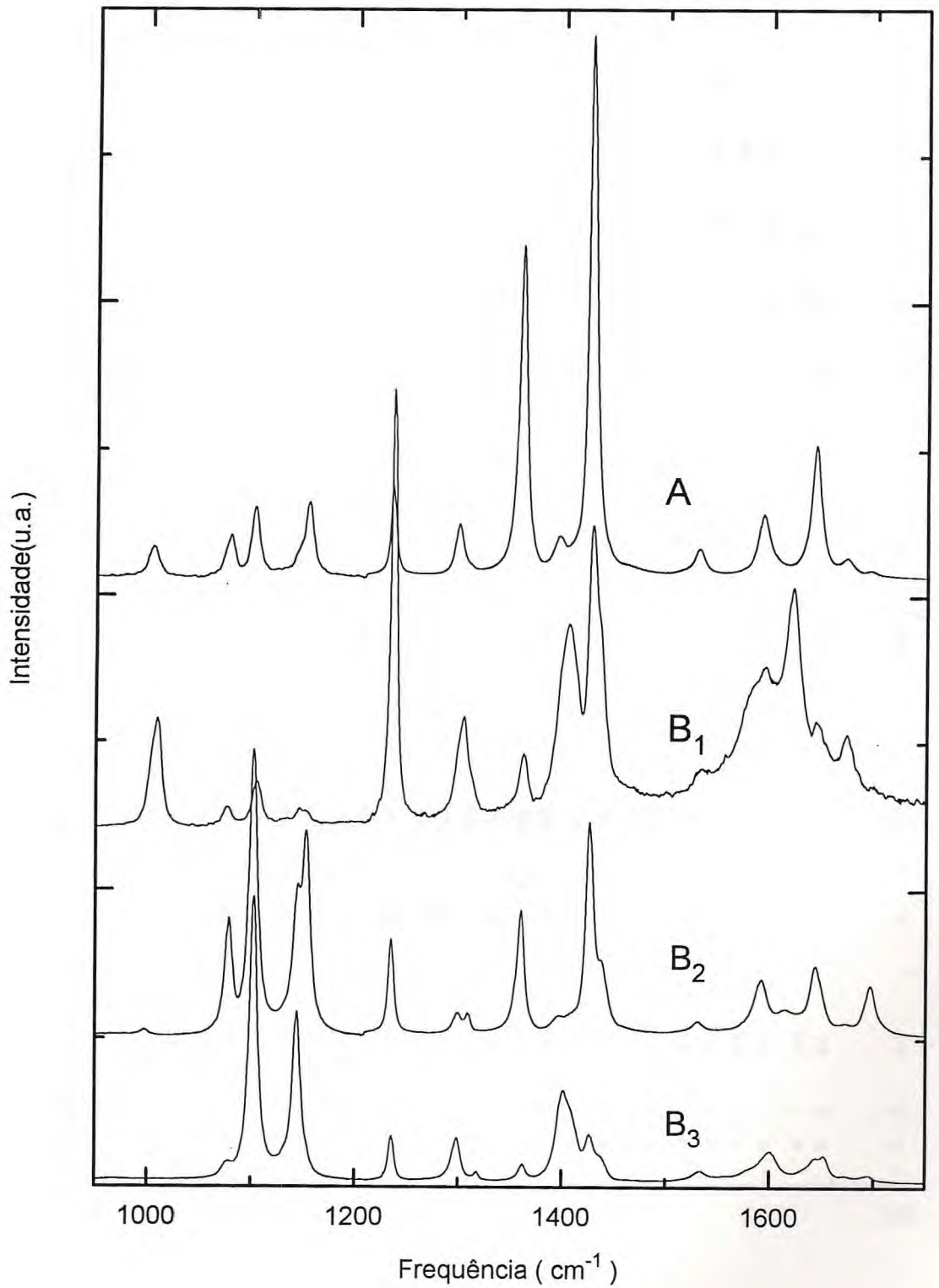


Figure 2: Espectros Raman polarizados da l-asparagina no intervalo de frequência 950-1750 cm^{-1}

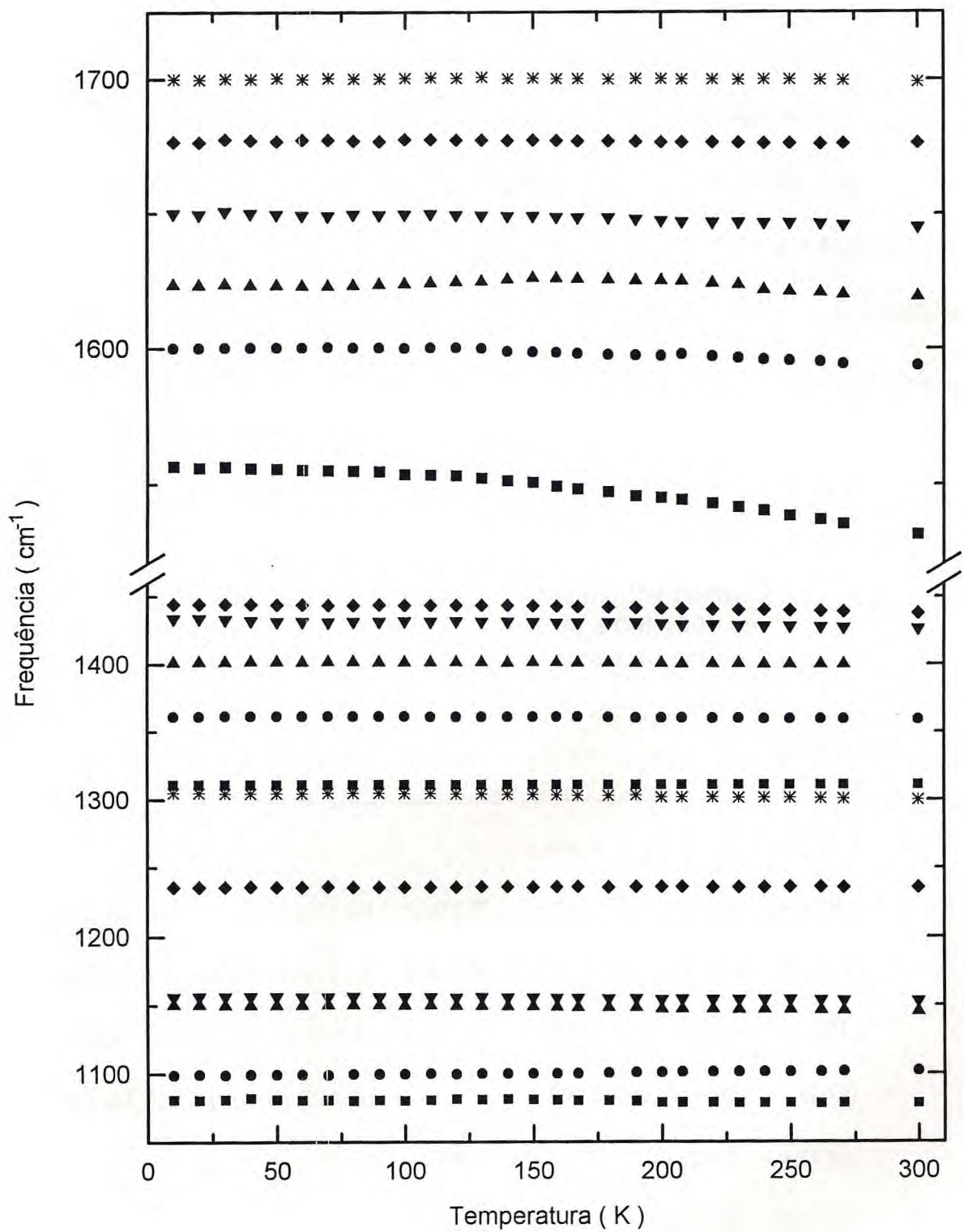


Figure 3: Evolução das frequências de vários picos Raman da l-asparagina mono-hidratada na representação B₂ compreendidas entre 950-1750 cm⁻¹.

As energias dos modos normais de vibração das estruturas NH_3^+ , CO_2^- e NH_2 são funções das intensidades das pontes de hidrogênio e apresentam valores distintos para moléculas diferentes, por exemplo, a deformação assimétrica do NH_3^+ possui frequência de 1.663 cm^{-1} na glicina, 1.636 cm^{-1} na DL-alanina[19] e 1.648 cm^{-1} na L-alanina[15, 14]. Felizmente, estas bandas conservam uma hierarquia nos valores das frequências e portanto, é possível realizar a classificação destes modos sem deixar dúvidas.

Tabela 5.4 Frequências em cm^{-1} dos modos normais de vibração da asparagina no intervalo $1700\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ segundo as representações irredutíveis do grupo D_2

$z(xx)y$	$x(yy)z$	$y(zz)x$	$y(xy)z$	$y(xz)x$	$z(yz)x$	classificação
-	-	-	-	1.696 F	1.694 mf	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$
1.670 mf	1.670 mf	1.670 mf	1.673 F	1.672 mf	1.669 mf	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$
1.644 mf	1.644 mf	1.644 mf	1.647 F	1.644 mf	1.645 f	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1.630 F	1.631 F	1.631 F	1.621 mf	1617 f	-	$\delta(\text{NH}_2)$
1.594 mf	1.594 mf	1.594 mf	-	1.594 F	1.600 mf	H_2O
-	-	-	1.580 F	-	1.582 mf	$\nu_a(\text{CO}_2^-)$
-	-	-	1.534 mf	1.531 f	1.534 mf	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$

f=fraco; F=forte; m=meio; M=muito; a=antisimétrico; s=simétrico

Existem oito modos normais de vibração no intervalo 1500-1700 cm^{-1} . Estes modos correspondem a um estiramento CO e outro do CO_2^- , três deformações do NH_3^+ , sendo duas assimétricas e uma simétrica, uma deformação do NH_2 e outra da água. A ocorrência do estiramento simétrico C=O em 1694 cm^{-1} indica que o grupo carboxílico é ionizado.

No intervalo 1000-1500 cm^{-1} , existem cinco modos cujas energias são quase independentes da temperatura. Estes modos decorrem de vibrações de estruturas que não estão ligadas a pontes de hidrogênio ou são vibrações muito pouco afetadas por suas alterações (Fig. 3). Estas bandas são: um estiramento simétrico do CO_2^- , uma deformação do CH_2 , uma deformação do CH, um "wagging" e um "twist" do CH_2 . A classificação destes modos está em concordância com a classificação de bandas similares dos ácidos glutâmico e aspártico, e de várias classificações em outros aminoácidos[13]-[17].

Existem ainda duas bandas "rocking" do NH_3^+ , o modo de menor frequência ocorre próximo a 1.102 cm^{-1} , enquanto que o modo de maior frequência ocorre a 1.148 cm^{-1} . Estes modos aparecem em todas as representações. A frequência do modo "rocking" do NH_2 ocorre a 1.153 cm^{-1} e aparece somente nas representações B_2 e B_3 .

Existem dois estiramentos C-N, um a 1.409 cm^{-1} e outro a 1.078 cm^{-1} . A diferença de frequência destas duas vibrações são conseqüências dos diferentes valores das ligações

C-N presentes na molécula da asparagina.

Tabela 5.5 Frequências em cm^{-1} dos modos normais de vibração da asparagina no intervalo $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ segundo as representações irredutíveis do grupo D_2

$z(xx)y$	$x(yy)z$	$y(zz)x$	$y(xy)z$	$y(xz)x$	$z(yz)x$	classificação
1.435 F	1.435 F	1.436 F	1.435 f	1.438 f	1.436 mmf	$\delta(\text{CH}_2)$
-	-	-	1.428 F	1.426 f	1.426 f	$\nu_s(\text{CO}_2^-)$
1.409 f	1.409 f	1.409 f	1.407 mf	-	1.409 f	$\nu(\text{C-N})$
1.396 mf	1.396 mf	1.397 mf	1.399 F	1.400 mf	1.400 mf	-
1.363 F	1.363 F	1.362 F	1.362 mf	1.359 mf	1.361 mf	$\delta(\text{CH})$
-	-	-	1.304 f	1.310 mf	1318 mf	$\delta(\text{CH})$
1.301 mf	1.302 mf	1.301 mf	1.299 mf	1.300 mf	1.298 f	wag(NH_2)
1.328 F	1.327 F	1.237 F	1.237 F	1.236 F	1.237 mf	τCH_2
-	-	-	-	1.153 F	1.154 mf	r(NH_2)
1.147 mf	1.147 mf	1.146 mf	1.148 f	1.145 mf	1.142 mf	r(NH_3^+)
1.109 F	1.109 F	1.109 F	1.104 mf	1.102 F	1.102 f	r(NH_3^+)
1.075 F	1.074 F	1.075 F	1.076 f	1.078 F	1.077 f	$\nu(\text{C-N})$
-	-	-	1.008 F		1.004 f	$\nu(\text{C-C})$

f=fraco; F=forte; m=meio; M=muito; a=antisimétrico; s=simétrico

5.2.3 Região de baixa frequência(200-1000 cm^{-1})

Os espectros Raman desta região estão apresentados na Fig 4. As duas bandas mais energéticas correspondem aos estiramentos restantes das estrutura C-C. Wang e Storms[20] encontraram duas bandas equivalentes na alanina e as classificaram como estiramento assimétrico da estrutura CCNC. Acreditamos que estas bandas equivalham aos estiramentos CC destes compostos. O acréscimo de um modo na l-asparagina monohidratada é consequência de um carbono adicional em sua estrutura principal com relação a estrutura da alanina, ou seja, há três estruturas CC distintas na l-asparagina contra duas na l-alanina. Wang e Storms ressaltaram que o espectro Raman da l-alanina em solução apresenta apenas um modo correspondente a estes dois picos e concluiu que o segundo pico é provocado por uma pequena separação do estiramento simétrico CCN devido a interações de longo alcance dos modos internos. Acreditamos que o segundo pico da l-alanina em solução exista mas está mascarado pelo aumento das larguras de linha dos espectros em solução.

Com energias um pouco menores do que os estiramentos das estruturas C-C encontramos as deformações fora do plano do NH_2 e CO_2^- . Observamos que as frequências e larguras de linha destas bandas possuem a mesma evolução com a temperatura e que a intensidade da γNH_2 decresce enquanto que a intensidade da γCO_2^- aumenta(veja capítulo 7). Este comportamento pode estar relacionado com um acoplamento

Tabela 5.6 Frequências em cm^{-1} dos modos normais de vibração da asparagina no intervalo $180\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ segundo as representações irredutíveis do grupo D_2

$z(xx)y$	$x(yy)z$	$y(zz)x$	$y(xy)z$	$y(xz)x$	$z(yz)x$	classificação
910 Mf	911 Mf	911 Mf	911 mf	909 f	913 F	$\nu(\text{C-C})$
890 mf	890 mf	889 mf	894 mf	886 mf	888 mf	$\nu(\text{C-C})$
841 mF	841 mF	841 mF	839 mF	838 F	838 f	$\gamma(\text{NH}_2)$
825 mF	825 mF	825 mF	826 mf	825 mf	823 f	$\gamma(\text{CO}_2^-)$
-	-	-	-	807 mf	-	$\gamma(\text{H}_2\text{O})$
800 F	800 F	800 F	800 F	799 f	799 mf	r (CH_2)
669 f	668 f	669 f	665 mF	667 mf	664 F	$\delta(\text{CONH}_2)$
-	-	-	-	-	648 m	$\delta(\text{CO}_2^-)$
602 f	602 f	602 f	602 F	609 F	603 mf	$\delta(\text{CONH}_2)$
564 F	564 F	565 F	568 f	565 f	569 mf	$\delta(\text{CO}_2^-)$
530 mF	531 mF	530 mF	522 F	-	521 F	$\tau(\text{NH}_2)$
495 f	494 f	495 f	504 mf	507 mf	498 F	$\delta(\text{Est.})$

f=fraco; F=forte; m=meio; M=muito; a=antisimétrico; s=simétrico

existente entre estes modos decorrentes das pontes de hidrogênio que interligam estas estruturas e a um contínuo movimento espacial das moléculas na célula unitária.

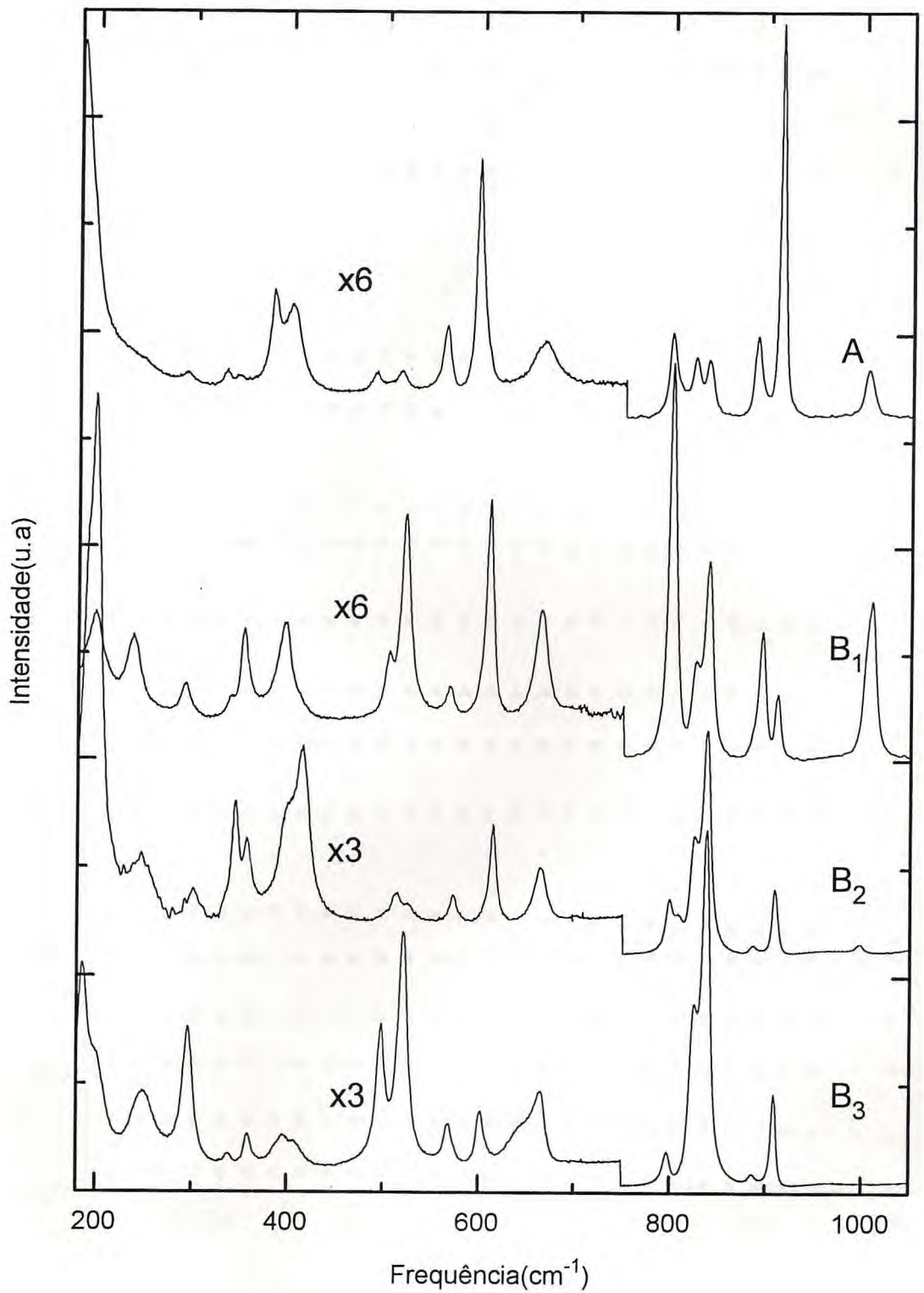


Figure 4: Modos Raman da l-asparagina com frequências compreendidas entre 180-1050 cm^{-1}

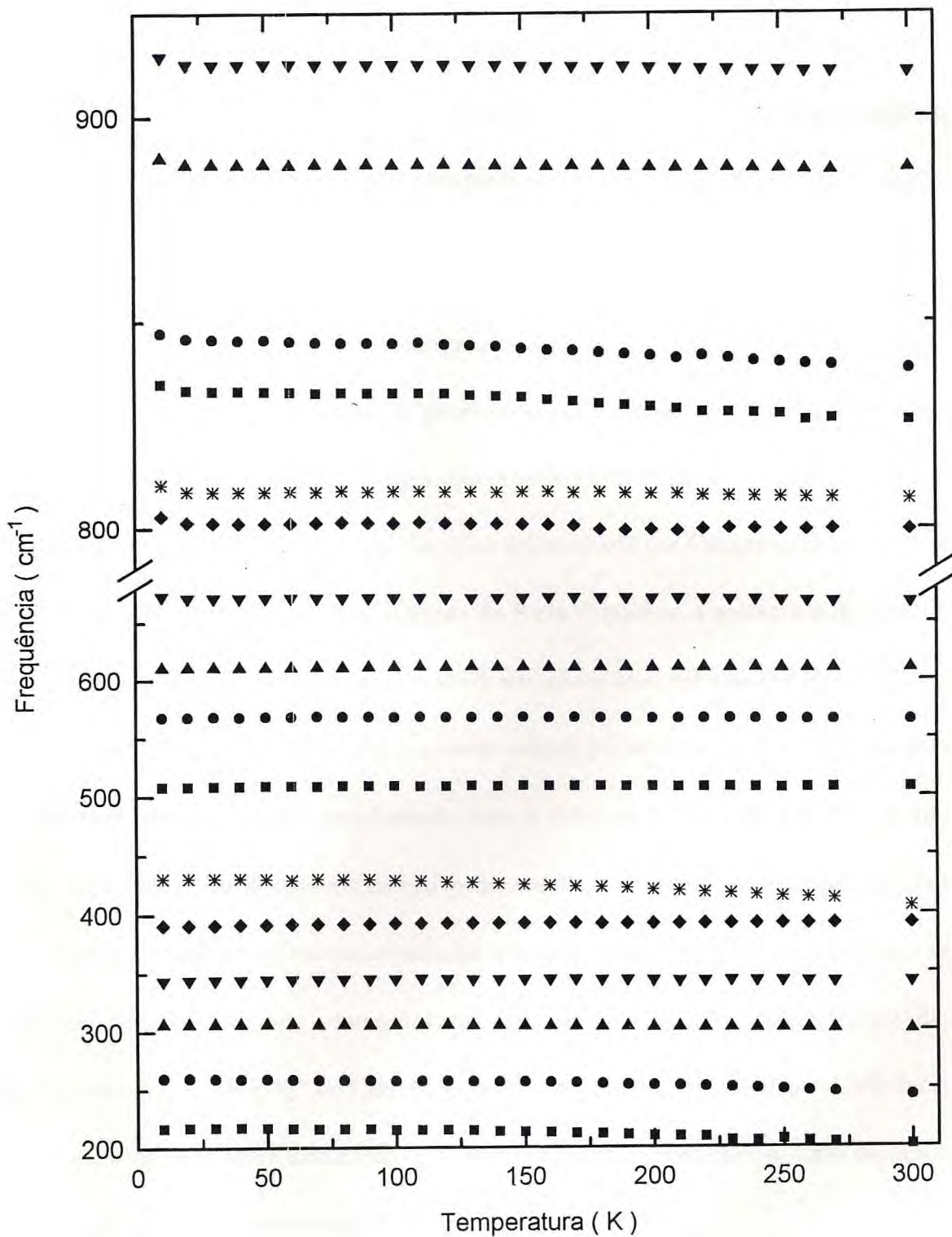


Figure 5: Evolução das frequências de vários picos Raman da l-asparagina monohidratada na representação B₂ compreendidas entre 200-950 cm⁻¹.

Estas mudanças podem promover alterações no tensor de polarizabilidade Raman que explicaria as trocas de intensidade destas bandas. Existem outras bandas que sugerem alterações na estrutura espacial deste composto. O estudo detalhado destas vibrações será feito no capítulo 7.

O acoplamento entre estas vibrações corrobora nossa classificação e sugere haver ocorrido um equívoco na classificação promovida por Casado et al que classificou um pico equivalente na asparagina anídrica, que aparece a 874 cm^{-1} , como um "rocking" do CH_2 . A tabela das frequências de vibrações apresentada por Casado et al mostra que este modo sofre um pequeno deslocamento de 8 cm^{-1} quando a amostra é deuterada. Acreditamos que este modo possa ser classificado como uma deformação fora do plano do grupo CO_2^- . Sugerimos que o deslocamento sofrido por este modo, quando a amostra é deuterada, decorra do seu acoplamento com a deformação fora do plano do grupo NH_2 . Esta nova classificação e a assertiva do acoplamento entre as duas deformações fora do plano satisfazem tanto aos resultados oriundos da deuteração como justificam as evoluções destes modos com a temperatura, observados na asparagina monohidratada. Ressaltamos que o "rocking" do CH_2 deve ser um modo duro, indicando que a influência dos átomos vizinhos sobre este modo ou é muito pequena ou inexistente, como esperado para as vibrações das estruturas CH_2 (Fig. 3).

Acreditamos que estes argumentos sejam suficientes para associarmos a banda ob-

servada a 800 cm^{-1} ao "rocking" da estrutura CH_2 . Nossa interpretação concorda com a classificação dos modos da DL-serina feita por K. Machida et al[13].

A vibração com 648 cm^{-1} aparece somente na representação B_3 e equivale ao pico a 657 cm^{-1} da asparagina anídrica que é classificado como uma deformação da estrutura CONH_2 . [2]

As bandas com frequências de 603 e 571 cm^{-1} são, respectivamente, classificadas como "bending" do CO_2^- e deformação da estrutura CCO .

Existem 8 bandas entre 180 e 550 cm^{-1} , estes modos correspondem a torções e deformações de estruturas. Os modos de torção do NH_3^+ e CO_2^- são facilmente identificados porque todos apresentam anarmonicidades acentuadas. Os detalhes do comportamento destas bandas será dado no capítulo sobre anarmonicidade. As bandas centradas em 521 e 429 cm^{-1} são, respectivamente, classificadas como torção do NH_2 e NH_3^+ enquanto que o modo a 197 cm^{-1} é classificado como torção do CO_2^- . [2, 20]

Existe discrepância entre as frequências de torção destas estruturas e os valores observados em outros aminoácidos [13, 14]. Estas discrepâncias também são explicadas pela diferença entre os valores das pontes de hidrogênio da asparagina e dos outros compostos tomados como referência.

As deformações das estruturas $\text{C}_4\text{-C}_3\text{-N}_2$ e $\text{C}_2\text{-C}_1\text{-N}_1$ aparecem em 392 e 362 cm^{-1} ,

respectivamente. Admitimos que a estrutura $C_2-C_1-N_1$ seja menos energética porque o grupo NH_3^+ é mais fortemente ligado a estrutura da rede do que o grupo NH_2 (ver Tab. 3.3).

Tabela 5.7 Frequências em cm^{-1} dos modos normais de vibração da asparagina no intervalo $500-200\ cm^{-1}$ segundo as representações irredutíveis do grupo D_2

$z(xx)y$	$x(yy)z$	$y(zz)x$	$y(xy)z$	$y(xz)x$	$z(yz)x$	classificação
401 mf	401 mf	402 mf	-	407 mF	402 f	δ (Est.)
390 f	389 f	389 f	394 mf	390 F	386 f	$\tau(NH_3^+)$
339 F	340 F	340 F	353 f	351 mf	360 f	δ (Est.)
-	-	-	-	295 mf	290	δ (Est.)
		244 mf	238 Mf	242 Mf	250 Mf	δ (Est.)

f=fraco; F=forte; m=meio; M=muito; a=antisimétrico; s=simétrico

5.2.4 Modos Translacionais ($40-200\ cm^{-1}$)

As vibrações de baixa frequência em aminoácidos têm sido estudadas por vários pesquisadores[21, 22, 23]. Elas têm sido classificadas como vibrações transversais da rede, vibrações acústicas e vibrações óticas longitudinais. Não é possível fazer uma

classificação completa e definitiva das bandas de baixa frequência baseado apenas em classificação de compostos correlatos e na evolução das frequências e larguras de linha destas bandas com a temperatura. Isto porque existe um grande número de vibrações dentro de um pequeno intervalo de frequência e ainda é pequena a quantidade de trabalhos publicados com classificações dos picos de baixa frequência dos aminoácidos. O que podemos fazer é generalizar as informações conhecidas sobre a classificação destes modos.

O espectro Raman da asparagina nesta região, $\leq 120 \text{ cm}^{-1}$, possui características comuns aos espectros de outros aminoácidos. Estes modos decorrem de vibrações translacionais ou libracionais de moléculas de duas direções transversais aos eixos cristalinos, torções em torno de eixo próximo aos eixos moleculares, deformações de estruturas ao longo dos eixos e das vibrações de baixa frequência das pontes de hidrogênio. Como as vibrações do tipo rotação da rede geralmente possuem intensidades maiores do que as vibrações translacionais, as linhas mais intensas devem ser atribuídas às bandas rotacionais. As nossas conclusões são apoiadas nas informações encontradas nos artigos de Eugene Loh[23] e em acordo com as conclusões de Simons et al[24]. Eles mostraram que a maioria dos mono-aminoácidos apresentam uma banda forte em aproximadamente 48 cm^{-1} e três ou quatro bandas fortes com frequência menores do que 140 cm^{-1} .

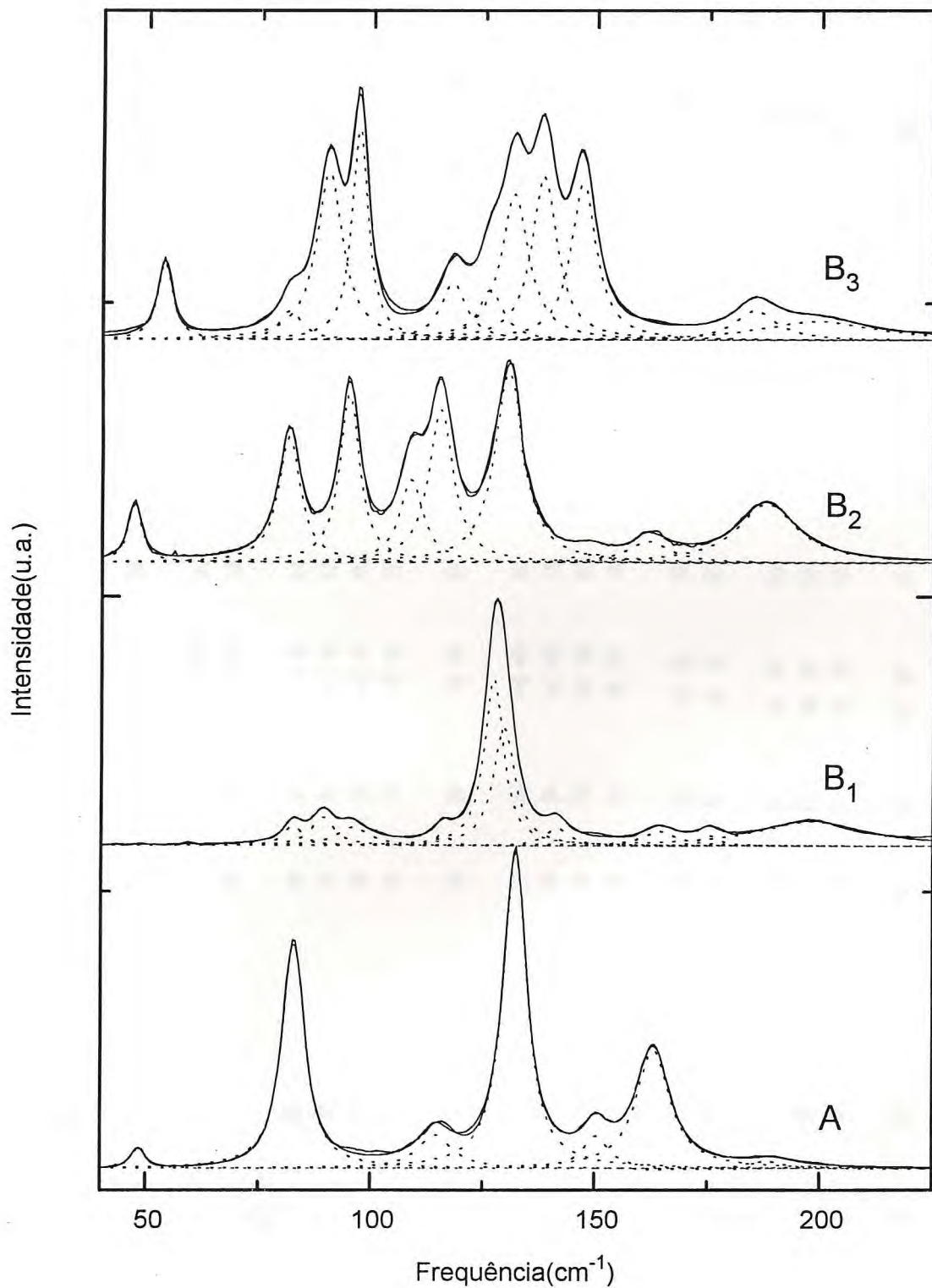


Figure 6: Modos Raman da l-asparagina com frequências compreendidas entre 40-250 cm^{-1}

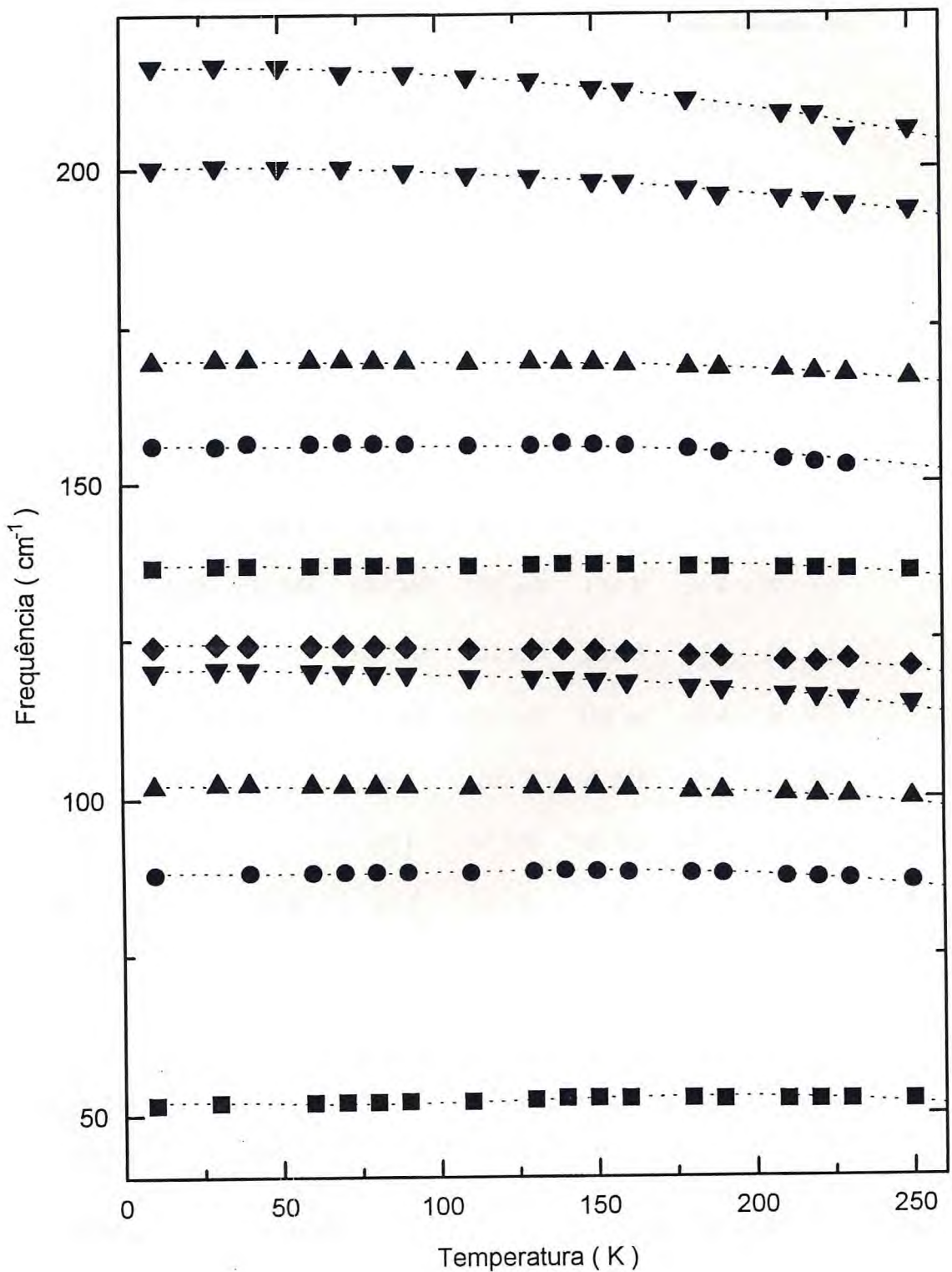


Figure 7: Evolução das frequências de vários picos Raman da l-asparagina monohidratada na representação B₂ compreendidas entre 40-250 cm⁻¹.

Tabela 5.8 Frequências em cm^{-1} dos modos normais de vibração da asparagina no intervalo $200\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ segundo as representações irredutíveis do grupo D_2

$z(xx)y$	$x(yy)z$	$y(zz)x$	$y(xy)z$	$y(xz)x$	$z(yz)x$	classificação
191 f	191 f	191 mf	197 f	198 f	200 mf	$\tau(\text{CO}_2^-)$
			175 f	190 F	185 F	$\delta(\text{est.})$
163 f	163 f	163 f	165 f	160 mf		$\delta(\text{est.})$
150 f	150 f	150 f	141 f	153 F	146 F	$\delta(\text{est.})$
132 MF	132 MF	132 MF	130 MF	135 mF	138 F	$\nu(A - H...B)$
			127 MF	131 mF	131 F	$\nu(A - H...B)$
115 f	115 f	115 f	116 mF	121 mF	118 mf	$\nu(A - H...B)$
			96 f	102 F	96 MF	$\nu(A - H...B)$
			90 f	87 MF	90 MF	$\nu(A - H...B)$
83 F	83 F	83 F	83 f	82 F	82 f	$\nu(A - H...B)$
48 f	48 f	48 f		48 mf	54 mF	$\nu(A - H...B)$

f=fraco; F=forte; m=meio; M=muito; ν = movimentos rototranslacionais

De acordo com vários artigos,[25, 26] se existem l modos do tipo $\nu(A - H)$ onde H está ligado a outros átomos por pontes de hidrogênio, haverá também l modos translacionais do tipo $\nu(A - H...B)$. Baseados nestes trabalhos, assumimos que as

bandas com energias menores do que 150 cm^{-1} possam ser possivelmente atribuídas às vibrações deste tipo. Dependendo da representação utilizada, cada um destes modos pode ser classificado como modo rotacional ou translacional, por isso os classificamos como modos rototranslacionais.

O pico com frequência aproximadamente igual a 200 cm^{-1} é anarmônico e corresponde à torção do CO_2^- (ver Cap. 6) e o restante das bandas com energias menores do que 300 cm^{-1} correspondem às deformações de estruturas.

5.3 Conclusão

Nossos resultados confirmam a estrutura em forma de um "zwitterion" observados por raio-X e difração de nêutrons.

A classificação dos modos vibracionais feita por comparação com a classificação de outros aminoácidos e corroborada pela evolução das frequências e larguras de linha com a temperatura, atingiu o objetivo de proporcionar uma boa descrição dos modos vibracionais deste composto. A concordância entre a maioria dos modos vibracionais da asparagina com outros aminoácidos é muito boa.[27] Estas concordâncias eram esperadas pois os aminoácidos apresentam estruturas comuns que estão sujeitas a vizinhanças e distâncias de ligações similares. As excessões ocorrem somente em modos relacionadas com as pontes de hidrogênio. Estas discrepâncias são consequências da grande sensibilidade da espectroscopia Raman com relação às variações ocasionadas nas

frequências em decorrência de pequenas mudanças nos comprimentos de ligações.[28]

Embora inexista uma classificação completa dos modos da rede dos aminoácidos, observamos que os modos de vibração de baixa frequência da asparagina apresentam peculiaridades comuns a uma vasta gama de aminoácidos.

Referências

- [1] D. Garfinkel e J. T. Edsall, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3818(1.958).
- [2] J. Casado, J. T. L. Navarrete e F. J. Ramírez, *J. R. Spectrosc.*, **26**, 1003(1.995).
- [3] V. I. Smirnova, N. I. Sorokina, A. A. Safonov, I. A. Verin e G. N. Teshchenko *Sov. Phys. Crystallogr.* **35(1)**, 27(1990).
- [4] J. J. Verbist, M. S. Lehmann, T. F. Koetzle e W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **B28**, 3006(1972).
- [5] G. Karta, and De Vries, *Nature*, **182**, 862(1.961).
- [6] M. Ramanadham, S. K. Sikka e R. Chidambaram, *Acta Cryst.* **B28** 3000(1.972).
- [7] T. C. Damen S. p. S. Porto E B. Tell, *Phys. Rev.* **142**, 570(1.966)
- [8] M. S. Lehmann, T. F. Koetzle e W. C. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **94**,2657(1972).
- [9] R. F. Rundle e M. Parasol, *J. Chem. Phys.* **20**, 1487(1.952).

- [10] R. C. Lorde e R. E. Merrifield, *J. Chem. Phys.* **21**, 166(1.953).
- [11] G. L. Pimentel e C. H. Sderholm, *J. Chem. Phys.* **24**, 639(1.956).
- [12] E. R. Lippincott e R. Schroeder, *J. Chem. Phys.* **23**, 1099(1.955).
- [13] K. Machida, M. Izumi e A. Kagayama, *Spectrochim. Acta.* **35A**, 1333(1.979).
- [14] H. Susi, D. M. Byler e W. V. Gerasimowick, *J. Mol. Struct.* **102**, 63(1.983).
- [15] M. Diem, P. L. Polavarupu, M. Obodi e L. Nafie, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3329(1982).
- [16] P. de T. C. Freire, *Tese de Mestrado em Física, UFC*(1.991).
- [17] J. T. L. Navarret, V. Hernandez e F. J. Ramirez, *J. Raman Spectrosc.* **25**, 861(1.994).
- [18] M. Diem, P. J. Gotkin, J. M. Kupfer e L. A. Nafie, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5644(1.978).
- [19] K. Machida, A. Kagayama e Y. Saito, *J. Raman Spectrosc.* **8**, n 3, 133(1.979).
- [20] C. H. Wang e R. D. Storms, *J. Chem. Phys.* **55**, 3291(1981).
- [21] B. Fanconi, *Biopolymers*, **12**, 2779(1.973).
- [22] W. J. Shotts e A. J. Sievers, *Biopolymers*, **13**, 2593(1.974).

- [23] E. Loh, *Comment. Phys-Math.* **46**, 1(1.976).
- [24] L. Simons, G. Bergström, G. Blomfelt, S. Forss, H. Stenbäck e G. Hansén, *Comment. Phys.-Math.* **42**, 125(1.972).
- [25] S. Bratos, *J. Chem. Phys.*, **63**,3499(1.975).
- [26] S. Bratož e D. Hadži, *J. Chem. Phys.* **27**, 991(1.957).
- [27] A. J. D. Moreno, A. J. Sanjurro, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo e J. Mendes Filho, *submetido ao J. Raman Spectrosc.*(1.996).
- [28] G. D. Chryssikos, *J. Raman Spectrosc.* **22**, 645(1.991).

Capítulo 6

Anarmonicidade

6.1 Introdução

Neste capítulo fazemos uma breve discussão sobre a anarmonicidade em cristais e discutimos o comportamento anômalo de vários modos vibracionais da asparagina.

Em cristais onde os átomos interagem segundo a lei de Hooke, isto é, em cristais cujo potencial é expandido em termos dos quadrados dos deslocamentos dos átomos em relação as suas posições de equilíbrio, os movimentos atômicos podem ser expressos como a superposição de vibrações de osciladores harmônicos independentes. Grande parte das vibrações moléculares podem ser explicadas por uma aproximação harmônica que correspondem a apresentação de bandas com larguras de linha estreitas. Porém, muitos fenômenos em cristais reais não podem ser explicados por esta aproximação porque nenhum cristal é perfeitamente harmônico. As frequências e larguras de linha das bandas Raman variam com a temperatura e a pressão, apresentando tipicamente comportamento linear para valores suficientemente pequenos de temperatura e pressão. Nas proximidades do zero absoluto, a inclinação da frequência e da largura de linha tendem a zero suavemente. Diferentemente, os estiramentos de prótons em estruturas do tipo A-H...B são altamente anarmônicos e apresentam bandas muito largas. A elucidação do mecanismo de vibração dos prótons em pontes de hidrogênio A-H...B é um problema interessante por causa das alterações produzidas nas pontes de hidrogênio

quando variáveis como temperatura e pressão são alteradas.

Os efeitos da variação de pressão e temperatura sobre os modos Raman são os deslocamentos das frequências, as variações das larguras de linha e a produção de transições de fase. Existem vários trabalhos na literatura que tratam das contribuições anarmônicas de ordem superiores para a dependência dos parâmetros Raman com a temperatura e a pressão. Skryabinsk e Ukhanov[1] mostraram que a largura de linha do GaSb com estrutura "zincblend" decorre apenas de termos anarmônicos cúbicos, enquanto que Bairamov *et al*[2] encontraram que a largura de linha do GaP, que possui a mesma estrutura, advém tanto de termos anarmônicos de terceira ordem quanto de quarta ordem.

Neste capítulo, discutimos os modos normais de vibração que apresentam anarmonicidade decorrente do movimento dos prótons que estão acoplados com os estiramentos N-H e O-H. Fazemos o ajuste dos parâmetros Raman utilizando as equações sugeridas por Balkanski *et al*[3] e interpretamos os resultados em termos de anarmonicidades oriundas de processos de três e quatro fônons. Os processos de espalhamento são chamados de processo de um fônon quando um fóton cria ou absorve um quantum vibracional de energia e processo de multifônon quando dois ou mais fônons são criados ou absorvidos no processo.

6.2 Modelo Teórico

Vários trabalhos têm descrito a dinâmica de rede em termos de tratamentos perturbativos da anarmonicidade[4, 5, 6]. Com o objetivo de analisar o processo de mudança ocorrido nas frequências e larguras de linha de nosso composto, ajustamos nossos dados experimentais de acordo com Balkanski *et al*[3] que deduziu fórmulas para os parâmetros Raman que incluem as contribuições de ordem cúbica e quártica na energia potencial do cristal. De acordo com este artigo, as larguras de linha Raman e as frequências dos modos anarmônicos podem ser escritas pelas fórmulas

$$\Gamma(T) = A[1 + 2/(e^x - 1)] + B[1 + 3/(e^y - 1) + 3/(e^y - 1)^2] \quad 6.1$$

e

$$\Omega(T) = \omega_0 + C[1 + 2/(e^x - 1)] + D[1 + 3/(e^y - 1) + 3/(e^y - 1)^2] \quad 6.2$$

onde x e y possuem a forma $x = \hbar\omega_0/(2T)$ e $y = \hbar\omega_0/(3T)$ e os termos anarmônicos cúbicos e quárticos são, respectivamente, os coeficientes de A e B na equação 6.1 e C e D na equação 6.2.

É comum encontrar modos vibracionais com evolução linear em baixas temperaturas e evolução com T^2 no limite de altas temperaturas. Estes casos podem ser explicados pela expansão em série das equações anteriores. Os cálculos dos efeitos anarmônicos sobre os parâmetros Raman são complicados e não fazem parte dos objetivos a serem atingidos neste trabalho.

As anarmonicidades são produtos de duas contribuições distintas, chamadas de

contribuições implícitas e explícitas. A separação destas contribuições pode ser feita se conhecermos as frequências $\omega_j = \omega_j(T, P = \text{const.})$, $\omega_j = \omega_j(P, T = \text{const.})$, a expansão térmica volumétrica e a compressibilidade volumétrica isotérmica. Como as frequências dos fônons são funções do volume V e da temperatura T do cristal, isto é $\omega_j(V, T)$, podemos escrever

$$\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_V \quad 6.3$$

ou

$$\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_P = -\beta_V \gamma_j \omega_j + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_V \quad 6.4$$

onde $\beta_V = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P$ é o coeficiente de expansão volumétrica e

$$\gamma_j = -\left(\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial T}\right)_T = 1/\kappa \left(\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial P}\right)_T \quad 6.5$$

é conhecido como parâmetro de Grüneisen de cada modo. O parâmetro de Grüneisen é uma quantidade não termodinâmica que pode ser determinada pela dependência volumétrica de uma dada frequência vibracional (Raman ou infravermelho).

A definição de γ_i para o i -ésimo modo Raman é

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial \ln V} \quad 6.6$$

onde V é o volume da célula. γ_i pode ser positivo ou negativo, mas a quantidade termodinâmica γ , onde

$$\gamma = \sum \gamma_i \quad 6.7$$

é positiva para a maior parte dos sistemas.

O primeiro termo das equações 6.3 e 6.4 decorre das contribuições implícitas enquanto que o segundo termo é consequência das contribuições explícitas. É também possível escrever a equação 6.4 em função da compressibilidade volumétrica κ_V . Nesta forma, escreve-se

$$\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_P = -\frac{\beta_V}{\kappa_V \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_V} \quad 6.8$$

onde

$$\kappa_V = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T \quad 6.9$$

O parâmetro de Grüneisen definido acima é o coeficiente de proporcionalidade entre a razão das frequências do modo analisado e a razão dos volumes, isto é

$$\frac{\omega_i(1)}{\omega_i(2)} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right) \gamma_i \quad 6.10$$

onde $\omega_i(j)$ é o valor de ω_i para o volume V_j .

A equação acima é nula para os cristais perfeitamente harmônicos. Para estes casos as frequências dos fônons independem tanto da pressão quanto da temperatura

e algumas propriedades dos cristais tornam-se constantes. Isto significa que a variação de várias propriedades físicas com a temperatura e pressão é consequência dos efeitos anarmônicos presentes nos cristais.

A equação 6.3 permite separar as contribuições explícitas das implícitas, esta equação pode ser escrita na forma

$$(\Delta\omega_T)_P = -(\Delta\omega_P)_T + (\Delta\omega_T)_V \quad 6.11$$

onde $(\Delta\omega_T)_P$ corresponde a variação da frequência quando a temperatura varia de 0 a TK se a pressão é mantida constante, $(\Delta\omega_T)_V$ corresponde a variação da frequência quando a temperatura varia de 0 a TK se o volume for mantido constante e $-(\Delta\omega_P)_T$ corresponde a variação de ω com a pressão se a temperatura for mantida constante.

Os valores de $(\Delta\omega_T)_P$ e $-(\Delta\omega_P)_T$ podem ser obtidos diretamente da espectroscopia Raman executada apropriadamente, ou seja, espectroscopia Raman variando a temperatura a pressão constante e espectroscopia Raman variando a pressão a temperatura constante enquanto que $(\Delta\omega_T)_V$ é obtido da diferença dos dois termos.

Os valores experimentais de $(\frac{\partial\omega_j}{\partial T}) = \Delta_3 + \Delta_4$, onde Δ_3 e Δ_4 são as contribuições cúbicas e quárticas, fornecem informações qualitativas sobre as anarmonicidades em cada modo. Sua separação nem sempre é possível. O procedimento de separação destas contribuições necessita de espectros Raman a pressão constante e temperatura

variável e espectros Raman a temperatura constante e pressão variável.

6.3 Efeitos anarmônicos dos modos l-asparagina

Modos de Torção

Todos os prótons dos grupos NH_3^+ e NH_2 e os átomos de oxigênio do grupo CO_2^- estão ligados às moléculas vizinhas por pontes de hidrogênio N-H...O,[8] portanto os movimentos de torção destas estruturas devem estar correlacionados com o comportamento dinâmico das pontes de hidrogênio. Os espectros Raman da torção do NH_3^+ em várias temperaturas e a evolução das frequências e larguras de linha das torções do NH_3^+ e CO_2^- estão representados nas Figs. 1, 2 e 3. Estas figuras mostram que tais vibrações são anarmônicas, como se esperaria de qualquer movimento associado com pontes de hidrogênio. Nestes casos, o único parâmetro variável para o cálculo das frequências é a constante de mola da torção que varia de acordo com as interações H...O que são anarmônicas.

A evolução deste modo normal de vibração na alanina apresenta aspecto um pouco diferente. Neste material, o ajuste pode ser feito pela equação:

$$\Gamma = A + BT + \Gamma_0 \exp(-E_a/kT) \quad 6.12$$

onde E_a é a energia de ativação[9]. O efeito de ordem inferior reportado neste artigo é sem dúvida decorrente da maior interação das pontes de hidrogênio na alanina. Seria

esperado ajuste semelhante para os modos equivalentes da asparagina, apenas com alterações na energia de ativação. Contudo, não foi possível ajustar estes modos com equações do tipo Arrhenius, indicando que estes materiais apresentam dinâmicas diferentes.

6.4 Análise dos resultados

A tabela 6.1 apresenta os parâmetros dos ajustes e os dados de largura de linha e frequência Raman dos modos anarmônicos da l-asparagina. Os pequenos erros entre os valores experimentais e teóricos nos permite concluir que realmente todos os modos analisados apresentam anarmonicidade de terceira e quarta ordem. Os coeficientes de A e B na equação 6.1 e C e D na equação 6.2 carregam as contribuições dos processos anarmônicos e dão uma medida da intensidade de cada uma das contribuições.

A análise das vibrações sujeitas a potenciais anarmônicos pode ser separada em dois intervalos de temperatura. No primeiro intervalo, o desenvolvimento em série das equações que governam as evoluções das frequências e larguras de linha reduzem-se a equação de uma reta e no segundo, para temperaturas mais altas, esta expressão é desenvolvida com termos de ordens superiores a 1. Afirmamos que todos os modos anarmônicos da l-asparagina monohidratada possuem componentes contendo modos normais de vibração de estruturas associadas a pontes de hidrogênio. Temos usado a anarmonicidade dos modos para diferenciar bandas em regiões de alta densidade de

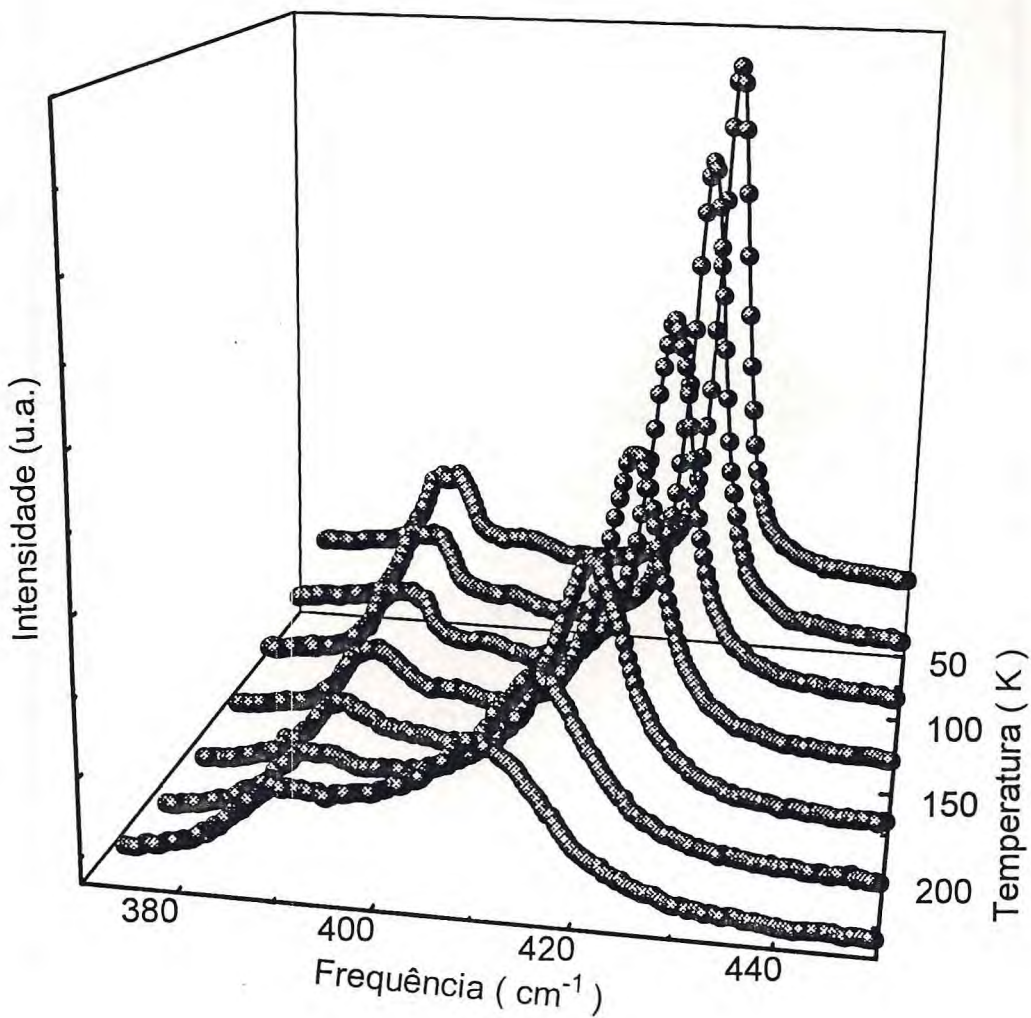


Figure 1: Espectros Raman da torção do NH_3^+ em várias temperaturas.

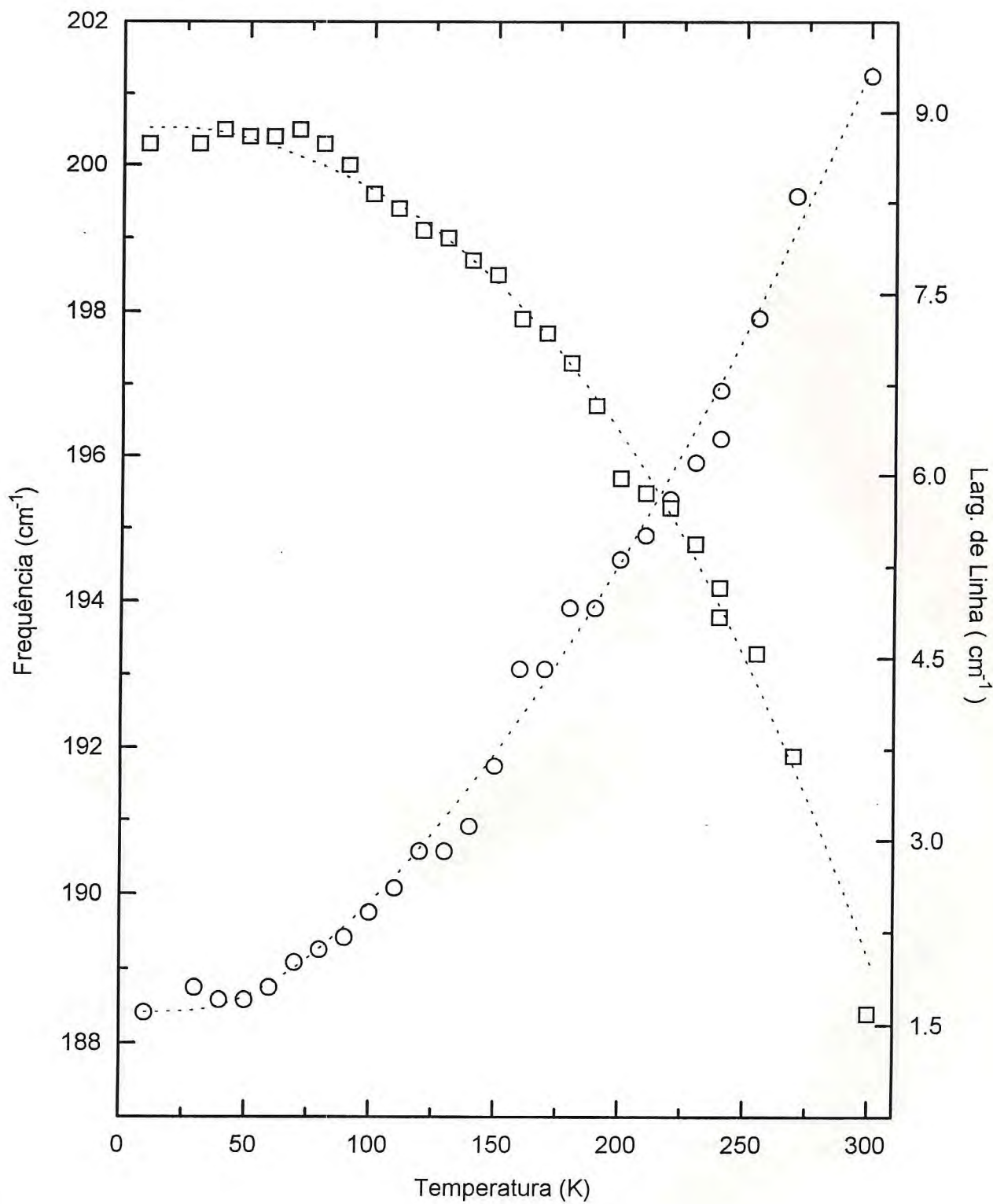


Figure 2: Evolução das frequências(quadrado) e larguras de linha(círculos) da torção do CO₂⁻

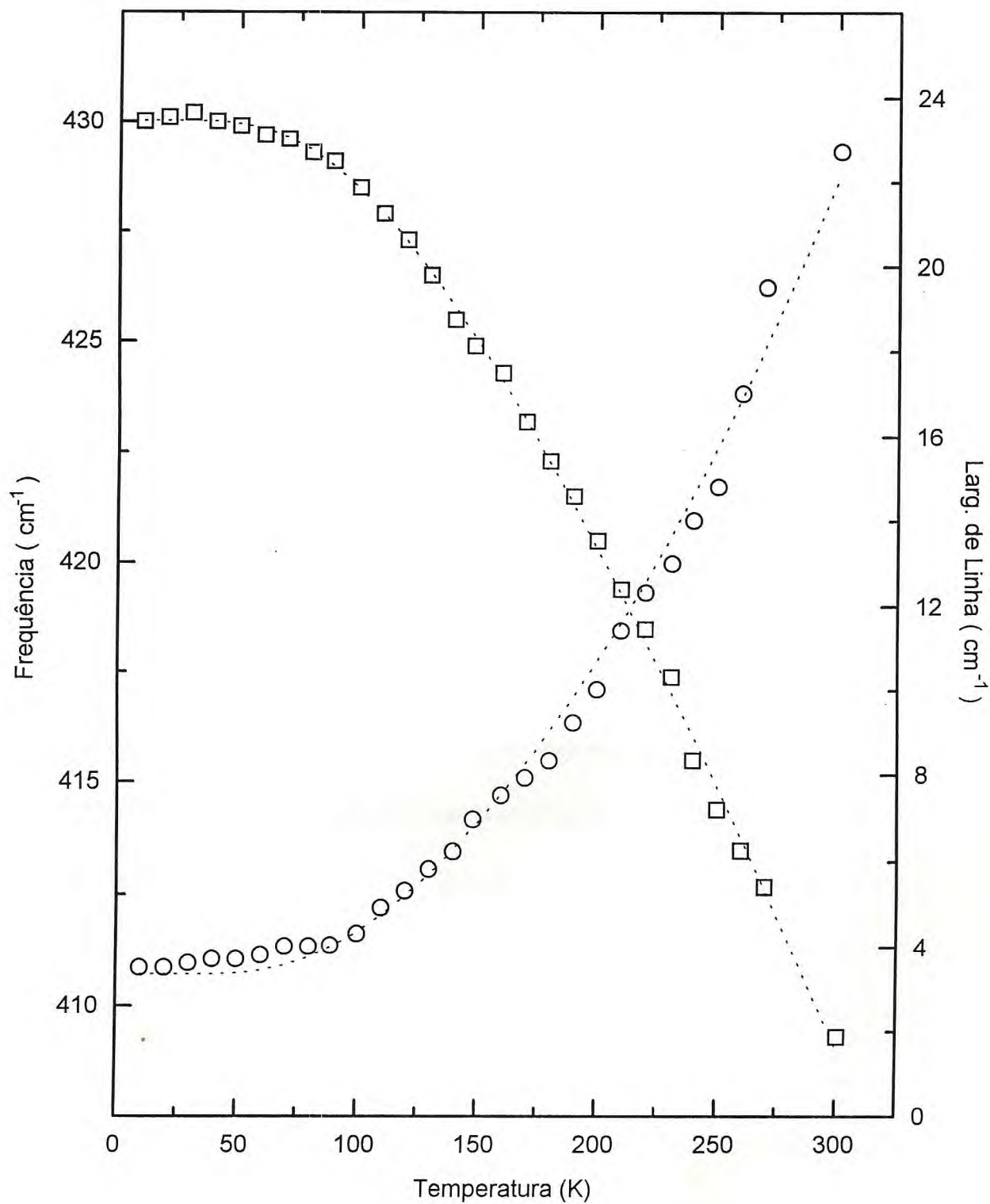


Figure 3: Evolução das frequências (quadrado) e larguras de linha (círculos) da torção do NH_3^+

picos ou bandas anarmônicas com energias compatíveis com a energia de outras bandas com comportamento sabidamente harmônico.

Tab. 6.1. Parâmetros de ajustes dos modos anarmônicos da l-asparagina monohidratada

classificação	A	B	B/A	ω_0	C	D	D/C
τCO_2^-	0,8	0,7	0,9	217	0,3	-0,6	-3,0
τNH_3^+	-6,1	-2,0	0,3	438	0,5	2,5	5

6.5 Conclusão

Várias bandas da l-asparagina não evoluem linearmente com a temperatura. Um dos motivos deste comportamento é causado pela dependência entre as distância A-H e o valor da distância H...B da ponte de hidrogênio. Outro motivo é a existência de um mecanismo de acoplamento entre os estiramentos N-H e O-H com modos de estruturas do tipo N-H...B ou C-O...H. Embora a estrutura C=O esteja ligada a duas pontes de hidrogênio, não foi detectado sinais de anarmonicidade nos modos desta estrutura. Este fato torna-se claro quando relacionamos as forças de ligação das estruturas com as interações das pontes de hidrogênio. A comparação com o estiramento do CO_2^- torna-se necessária principalmente porque os hidrogênios desta estrutura possuem ligações

com o átomo de carbono comparativamente mais fraca e, conseqüentemente, apresenta anarmonicidade (fig. 3).

Os alargamentos de linha e as mudanças nas posições das bandas são causadas por anarmonicidades nas vibrações e por desordem nos cristais. Para os estiramentos, os acréscimos nas larguras de linha são associados com as variações da constante de força $K\nu(AB)$ que são produzidas pelas flutuações das pontes de hidrogênio.

Os parâmetros Raman de muitas destas vibrações foram ajustados satisfatoriamente somente quando foi incluído as anarmonicidades de terceira e quarta ordem. Portanto, estamos convencidos de que a não linearidade dos parâmetros Raman destes modos são determinados pela anarmonicidade gerada pelos movimentos dos átomos de hidrogênio que constituem as diversas pontes de hidrogênio. Obtivemos boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais. Isto significa de que as anarmonicidades dos modos analisados decorrem realmente de processos de três e quatro fônons e que existe um acoplamento entre os modos de estiramento de alta e de baixa frequência. A comparação entre os gráficos das evoluções das frequências e das larguras de linha destes modos (Fig. 1 e 2) corrobora a afirmação deste acoplamento.

Referências

- [1] I. V. Skryabinskii e Yu. I. Ukhanov, *Sov. Phys-Solid State* **15** (1973) 886.

- [2] B. Kh. Bairamov, Yu. E. Kitaev, V. K. Negoduiko e Z. M. Khashhozhev, *Sov. Phys-Solid State* **16**(1975)1323.
- [3] M. Balkanski, R. F. Wallis e E. Haro, *Phys. Rev. B*, **28**, (1983)1928.
- [4] R. F. Wallis, I. P. Ipatova e A. A. Maradudin, *Sov. Phys-Solid State* **8**, (1966) 850.
- [5] T. Sakurai e T. Sato, *Phys. Rev. B*, **4**, (1970),583.
- [6] N. Kimura e T. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, (1994)3704.
- [7] Y. Marechal e A. Witkowski, *J. Chem. Phys.*, **48**,3697(1968).
- [8] M. Ramanadham, S. Sikka e R. Chidambaram, *Acta Cryst.* **B28**, (1972)3000.
- [9] S. Forss, *J. Raman Spectrosc.* **12**, (1982)266.



Mudanças qualitativas e relevantes dos espectros Raman com a temperatura

7.1 Introdução

Os aminoácidos têm sido estudado intensamente nestas duas últimas décadas. Contudo existe apenas um trabalho na literatura que reporta sobre transições de fase com a temperatura em materiais desta família[1]. Mostramos neste capítulo que existem evidências de uma possível transição de fase experimentada pela l-asparagina monohidratada próximo a 160K. Esta afirmação é baseada nas evoluções dos espectros Raman polarizados com a temperatura. Nossos resultados mostram alterações sofridas pelos espectros Raman através de mudanças na evoluções da frequências e das larguras de linha de alguns modos e no surgimento e desaparecimento de bandas.

O propósito deste capítulo é reportar o estudo dos espectros Raman da asparagina desde 12K até a temperatura ambiente(300K). Concluimos no decorrer desta análise que todas as alterações observadas são produzidas por mudanças nas pontes de hidrogênio. Esta afirmação não é surpreendente pois são inúmeros os cristais onde os prótons possuem papel de destaque nas alterações sofridas pelos parâmetros Raman, inclusive nas transições de fase[2, 3, 4, 5].

7.2 Considerações gerais

Alguns dos modos de vibração da l-asparagina tais como torções, estiramentos

e deformações do NH_2 e NH_3^+ apresentam mudanças nas inclinações das curvas que representam as evoluções das frequência e largura de linha com a temperatura. Em nossa interpretação aceitamos parcialmente a hipótese levantada por Wang et al em estudos de espectroscopia Raman em cristais de l-alanina[1]. Wang et al acreditam que o aumento de temperatura provoquem quebras nas pontes de hidrogênio e levem às anomalias detectadas nas larguras de linha e frequências dos modos torcionais do NH_3^+ . Não encontramos resultados idênticos nos modos torcionais da l-asparagina monohidratada, também não acreditamos no rompimento das pontes de hidrogênio. Porém, nossa explicação leva em conta o enfraquecimento destas pontes. É esperado um efeito mais acentuado nos modos vibracionais da l-asparagina porque as pontes de hidrogênio deste composto são mais tênues do que as pontes equivalentes da l-alanina.

O comportamento dos modos torcionais das estruturas CO_2^- , NH_3^+ e NH_2 e dos diversos estiramentos N-H, que são muito sensíveis a pequenas variações nas pontes de hidrogênio, mostram claramente a ocorrência de processos contínuos de rearranjos estruturais. Estes modos são sensíveis às variações das pontes de hidrogênio. Nos modos de estiramento, as variações das pontes provocam diminuição da frequência com a redução da temperatura. Este fato foi amplamente divulgado para várias classes de materiais.[6] Nos casos dos modos torcionais, este processo resulta na produção de efeitos anarmônicos de terceira e quarta ordem(ver cap. 6).

Os espectros Raman das estruturas moleculares contêm informações estruturais detalhadas porque os modos vibracionais são determinados pelas simetrias e ligações das espécies moleculares. A simetria e as distâncias de ligação das moléculas podem ser alteradas significativamente por mudanças nas suas vizinhanças. Por exemplo, quando uma molécula é confinada numa rede cristalina, seu espectro vibracional difere do espectro da mesma molécula no espaço livre ou em solução. Se estas moléculas sofrem um rearranjo estrutural, ou seja, se o composto sofre uma transição de fase, seu espectro vibracional deverá refletir esta nova situação.

Qualquer mudança de temperatura implica em variação das distâncias médias intermoleculares. A espectroscopia Raman é muito sensível com relação a estas modificações. Por exemplo, variações de $0,02\text{\AA}$ no comprimento das ligações B-O⁻ nos meta e piro-boratos, produzem deslocamentos de até 250 cm^{-1} nas bandas Raman[7]. Estas alterações são particularmente interessantes quando estas mudanças implicam em transições de fase. Quando a fase é preservada durante a mudança de temperatura pode-se observar alterações como deslocamento de bandas, alargamentos de linhas e modificações nos níveis populacionais. A ocorrência de uma transição de fase é sempre acompanhada de alterações na simetria do material e seus reflexos sobre os espectros Raman aparecem como alterações nos modos das representações irredutíveis. Pode haver alterações tanto no número de representações irredutíveis quanto no número de modos das representações. É comum ocorrer variações nas evoluções das frequências e

larguras de linha simultaneamente ao desaparecimento de picos.

7.3 Alterações espectrais

De acordo com afirmação feita no capítulo 3, a asparagina possui estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente e seus modos normais de vibração são distribuídos nas representações irredutíveis do grupo fator D_2^4 como

$$\Gamma = 60A + 59(B_1 + B_2 + B_3)$$

As bandas Raman de baixas frequências são atribuídas a movimentos coletivos de grupos de átomos. Alguns destes modos carregam informações importantes sobre a dinâmica das pontes de hidrogênio. Como muitas de nossas conclusões são baseadas na dinâmica das pontes de hidrogênio, realizamos um estudo detalhado das variações sofridas pelas larguras de linha e pelas frequências Raman de vários modos normais de vibração ligados a estas pontes. É esperado que estes parâmetros de vibração variem suavemente quando são sujeitos a variações de temperatura sem ocorrência de transição de fase.

As vibrações que correspondem às deformações angulares da estrutura $\nu(A^{\rightarrow} - H^{\rightarrow} \dots \leftarrow B)$ e estiramentos do tipo $\nu(A - H)$ (ver Cap. 5) mostram uma acréscimo repentino em suas frequências Raman que principia por volta de 140K e retomam um comportamento normal (decréscimo) a 160K. Alteração inversa ocorrem com as

larguras de linha destes modos. As figuras 1 e 2 ilustram bem esta situação. Embora as variações destes parâmetros não sejam acentuadas, nota-se que elas persistem independentemente da representação escolhida para análise ou mesmo da geometria de espalhamento usada. Como as frequências dos estiramentos das estruturas A-H são dependentes da força da ligação O...H, nós assumimos a possibilidade da ocorrência de variações inesperadas dos parâmetros Raman como consequência da diminuição das distância O...H das pontes de hidrogênio. Todas as bandas que apresentam comportamento similar estão associadas com estas pontes. O comportamento destas bandas indicam distorções locais ordinárias essencialmente de alterações anormais destas pontes.

Admitimos que os parâmetros de rede da l-alanina e da l-asparagina possam ter comportamentos semelhantes com a temperatura. Para a l-alanina, um dos parâmetro de rede diminui com o aumento de temperatura enquanto que os outros dois sofrem acréscimos. A redução de um dos parâmetros de rede em uma molécula grande como a asparagina impõe dificuldades de acomodação de suas estruturas no interior da célula unitária. A consequência desta limitação espacial pode ser um rearranjo estrutural, ou seja, uma transição de fase.

Nenhuma modificação ocorre no número de picos da representação B_1 e B_3 quando o cristal é resfriado até 10K. Entretanto, ocorrem alterações significativas nas repre-

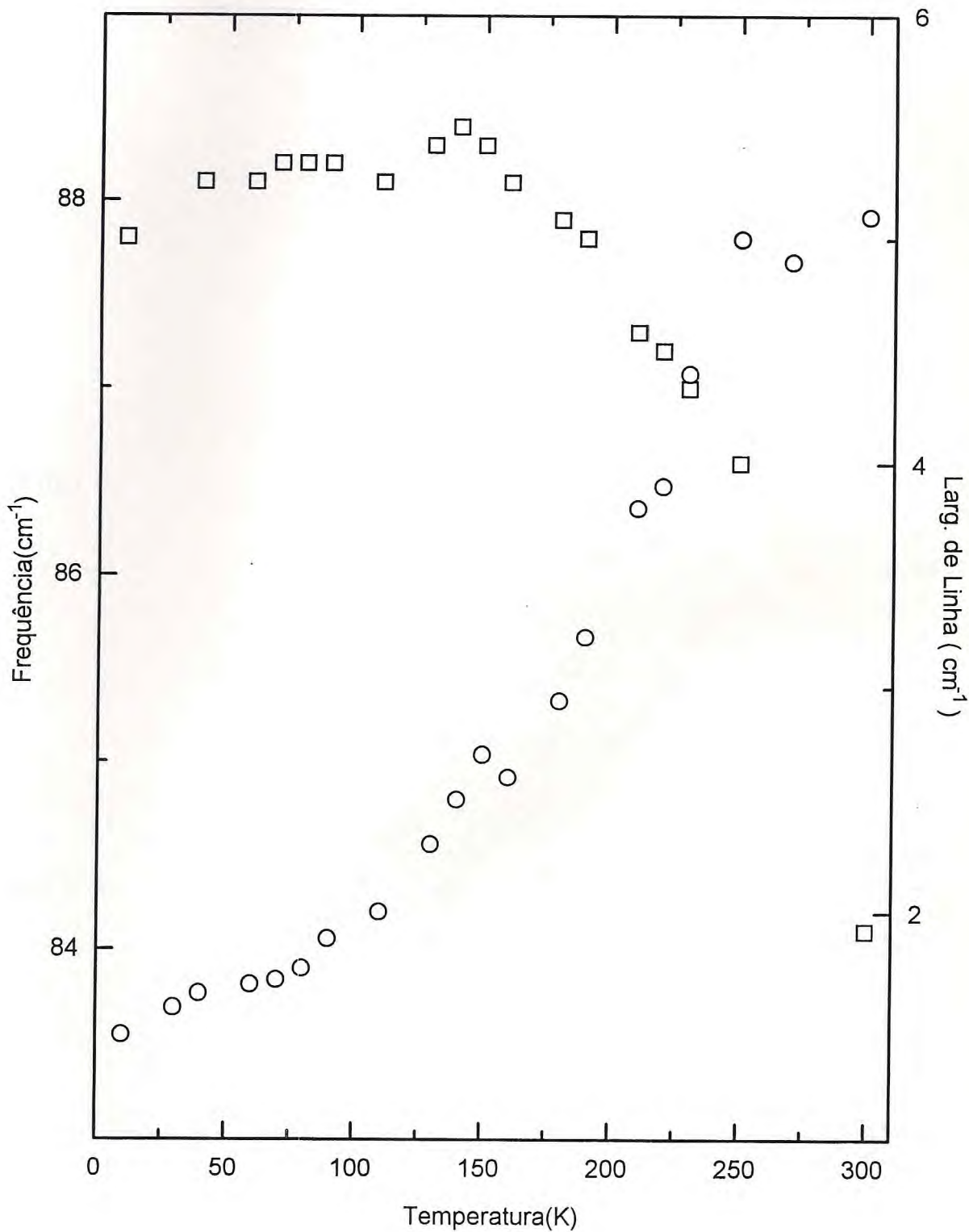


Figure 1: Dependência da frequência(quadrado) e da largura de linha(círculo) de um estiramento $\nu(A^{\rightarrow} - H^{\rightarrow} \dots \leftarrow B)$ da l-asparagina monohidratada com a temperatura

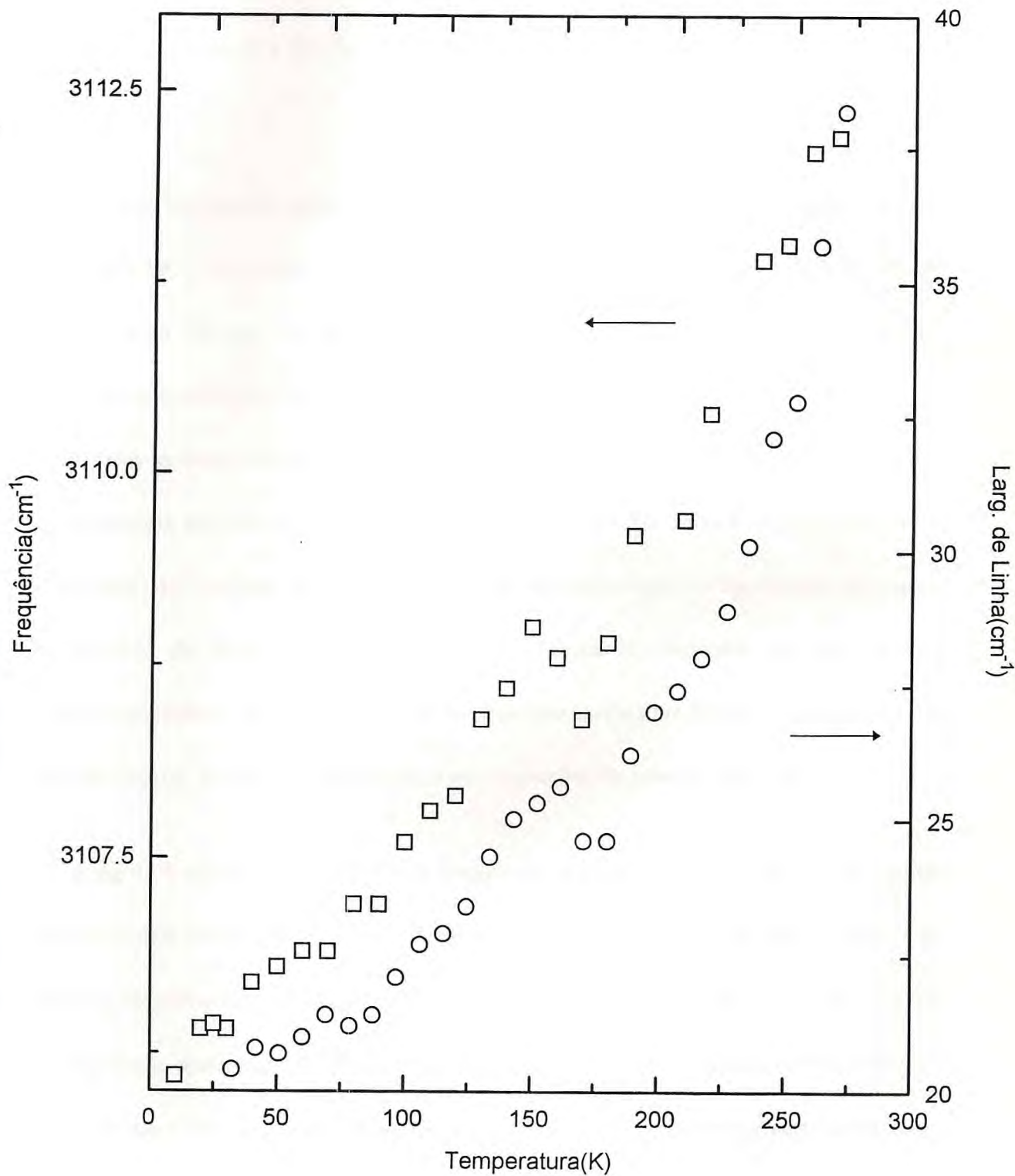


Figure 2: Dependência da frequência(quadrado) e da largura de linha(círculo) de um estiramento assimétrico do NH_3^+ da l-asparagina monohidratada com a temperatura

sentações restantes, A e B₂. As evoluções destas bandas estão representadas nas figuras 3, 4, 5 e 6.

A figura 3 mostra a região espectral da geometria X(ZZ)Y da representação A entre 475 e 600 cm⁻¹ em várias temperaturas. Observa-se claramente o desaparecimento de um pico com 538 cm⁻¹ a 160K. A intensidade integrada desta banda decresce a zero lentamente conforme mostra a Fig. 4. É importante observar que este intervalo de frequência apresenta banda menos intensa que, contudo, continua sendo observada a temperaturas maiores do que 160K. A comparação destes modos sugere que a não observação do "rocking" do CO₂⁻ a 160K possa ser provocada por mudanças nas regras de seleção. As diminuições progressivas da intensidade integrada das duas bandas sugere a ocorrência de um processo lento e que não existe uma temperatura precisa em que ela ocorre. Estes fatos são comuns em transições de fase de segunda ordem.

A figura 5 apresenta uma faixa de frequência que corresponde a alguns dos modos translacionais da representação B₂. Observa-se com extrema clareza que o número de picos na temperatura ambiente é diferente do número de picos a 160K. É difícil observar o surgimento desta banda a 160K porque ela acontece muito próxima a um pico intenso já existente. Contudo, as duas bandas deslocam-se diferentemente com a temperatura, sendo possível observar a presença dos dois picos na temperatura ambiente.

Como o surgimento e o desaparecimento de um pico translacional pode ser con-

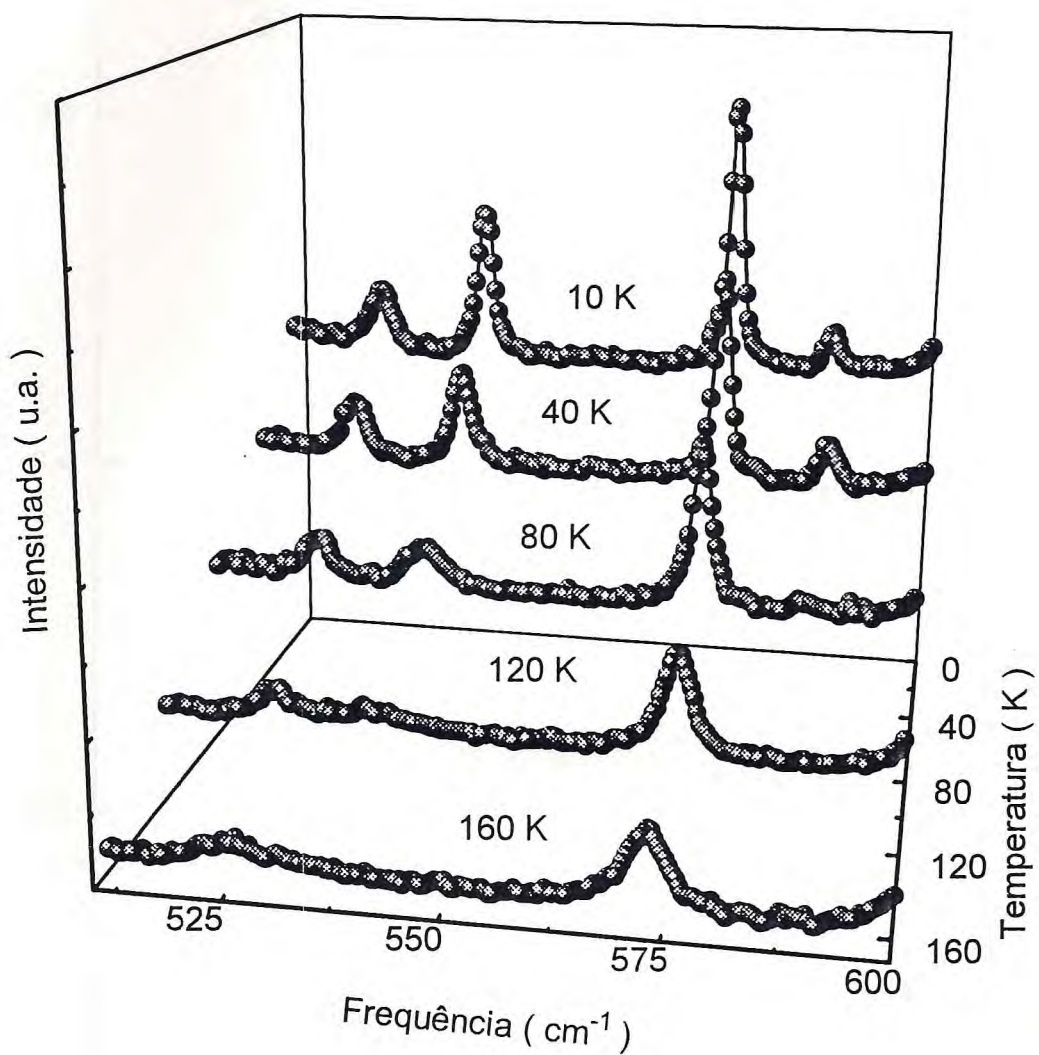


Figure 3: Espectros Raman da l-asparagina monohidratada na polarização X(ZZ)Y nas temperaturas (a) 10, (b) 40, (c) 80, (d) 120 e (e) 160K.

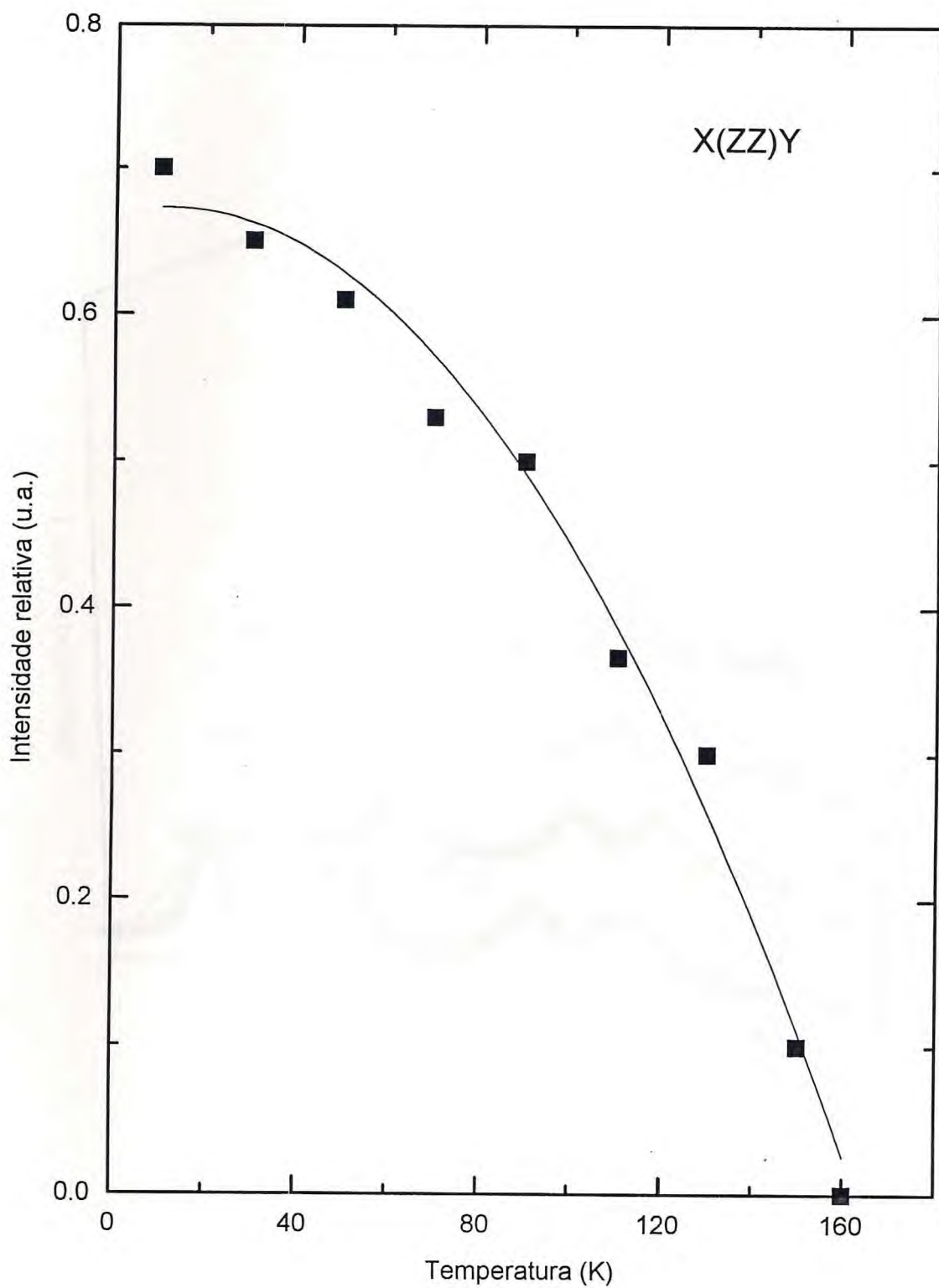


Figure 4: Intensidade do modo rocking do CO_2^- com relação à deformação do CO_2^- da l-asparagina monohidratada

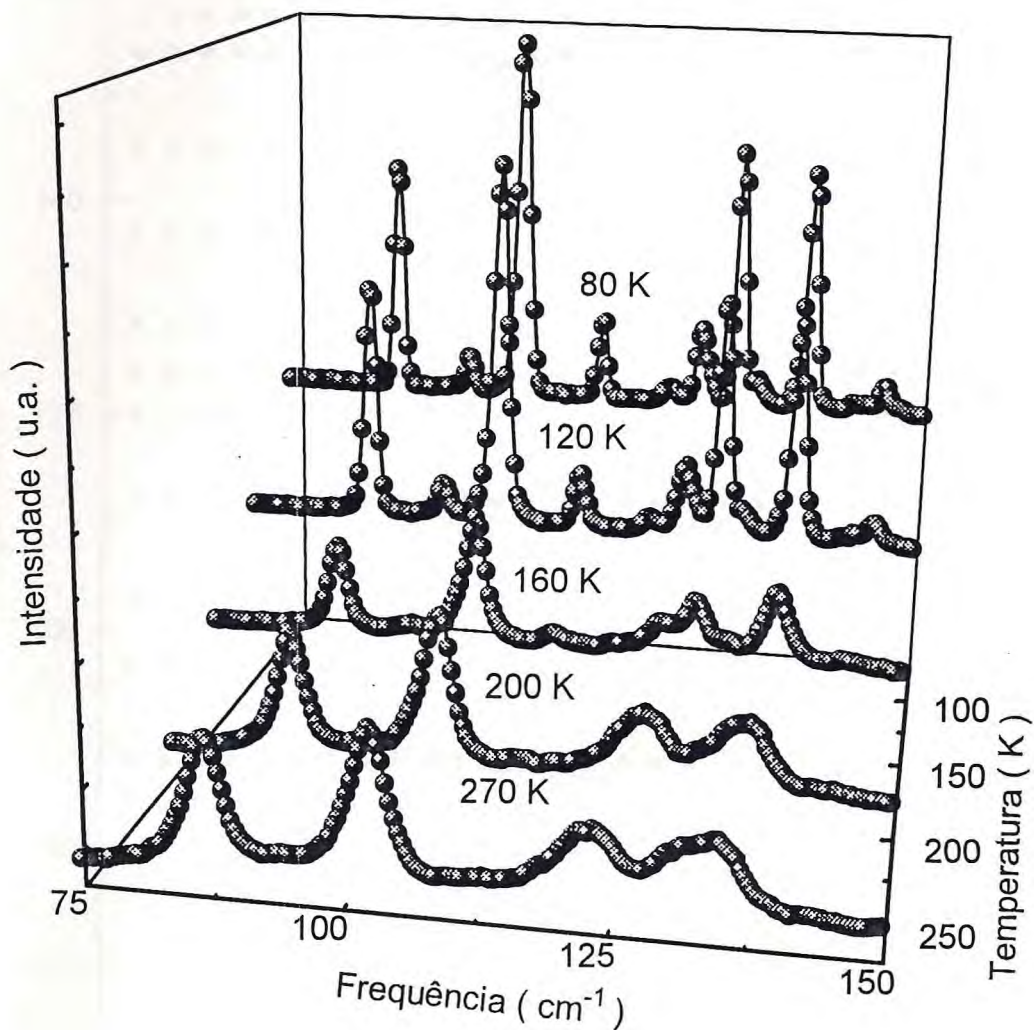
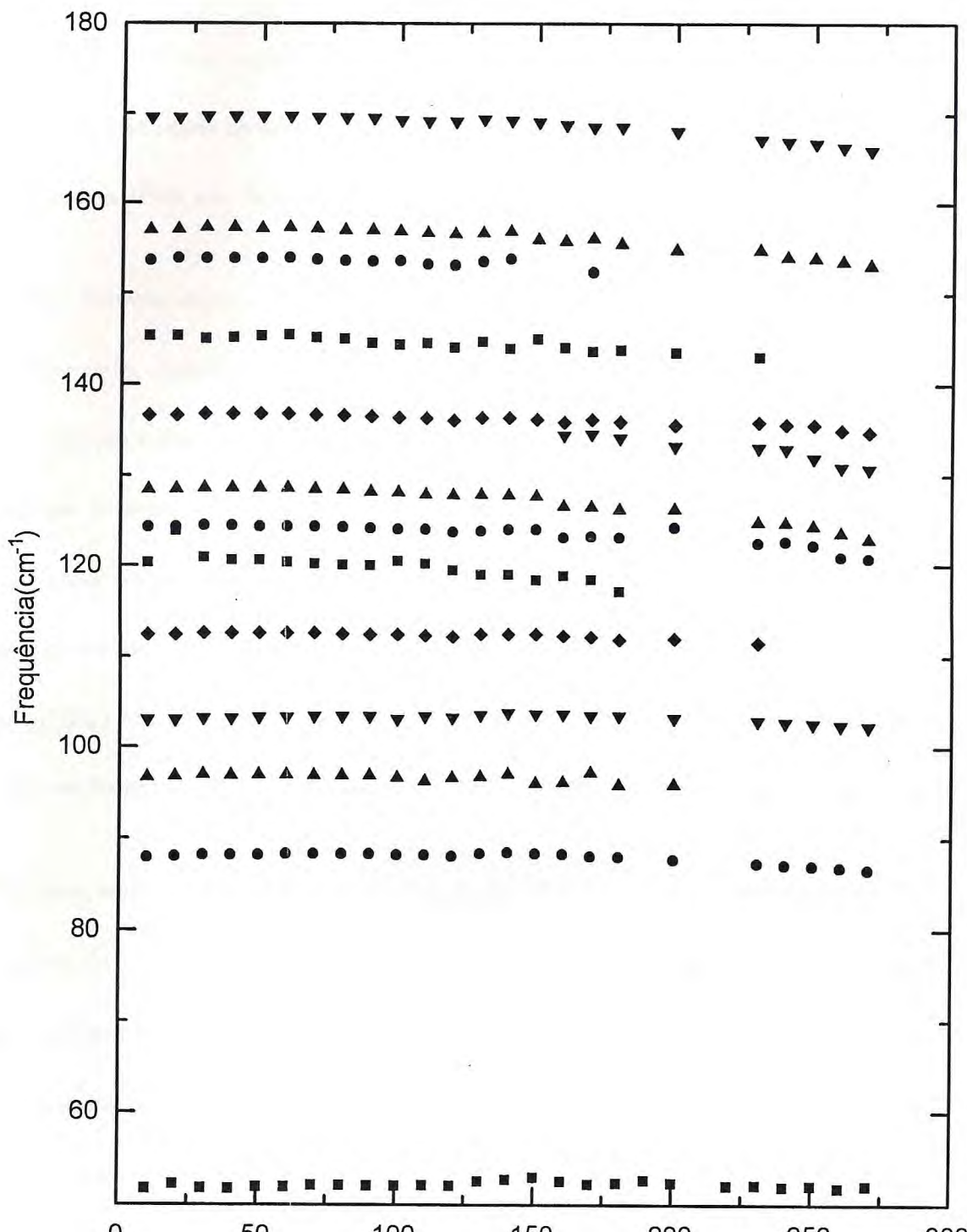


Figure 5: Espectros Raman da l-asparagina monohidratada na polarização X(ZX)Y nas temperaturas (a) 80, (b) 120, (c) 160, (d) 200 e (e) 270K.



seqüência da ocorrência de quebras na simetria translacional de grupos estruturais, admitimos a possibilidade de ocorrer uma transição de fase. Neste caso, as fases anteriores e posteriores a 160K são diferentes.

Damos atenção especial para a evolução das bandas a 841 e 825 cm^{-1} , que são, respectivamente, classificadas como $\gamma(\text{NH}_2)$ e $\gamma(\text{CO}_2^-)$. As pontes de hidrogênio que fazem a ligação entre estas estruturas produzem um acoplamento entre estes modos. A dilatação térmica sofrida por este cristal é essencialmente decorrente das variações sofridas pelas pontes de hidrogênio que por sua vez induzem mudanças nos níveis de população destes modos. A Fig. 7 mostra que ocorre aumento na intensidade do modo $\gamma(\text{NH}_2)$ em detrimento da intensidade do modo $\gamma(\text{CO}_2^-)$. Acreditamos que a intensidade do modo $\gamma(\text{CO}_2^-)$ tenderá a zero em algum valor elevado de temperatura.

As variações de intensidade e largura de linha destas bandas podem ser entendidas em termos da correlação espacial da polarizabilidade destas estruturas. Estas mudanças indicam alterações contínuas nas posições relativas das estruturas no interior da célula unitária. Não temos dúvidas em relacionar as alterações nas intensidades integradas destas vibrações com as mudanças nas pontes de hidrogênio associadas a estas estruturas. Resultado semelhante foi encontrado por Freire [8] em estudo semelhante com cristais de taurina.

Vimos que vários modos apresentam mudanças nas taxas de variação da frequência

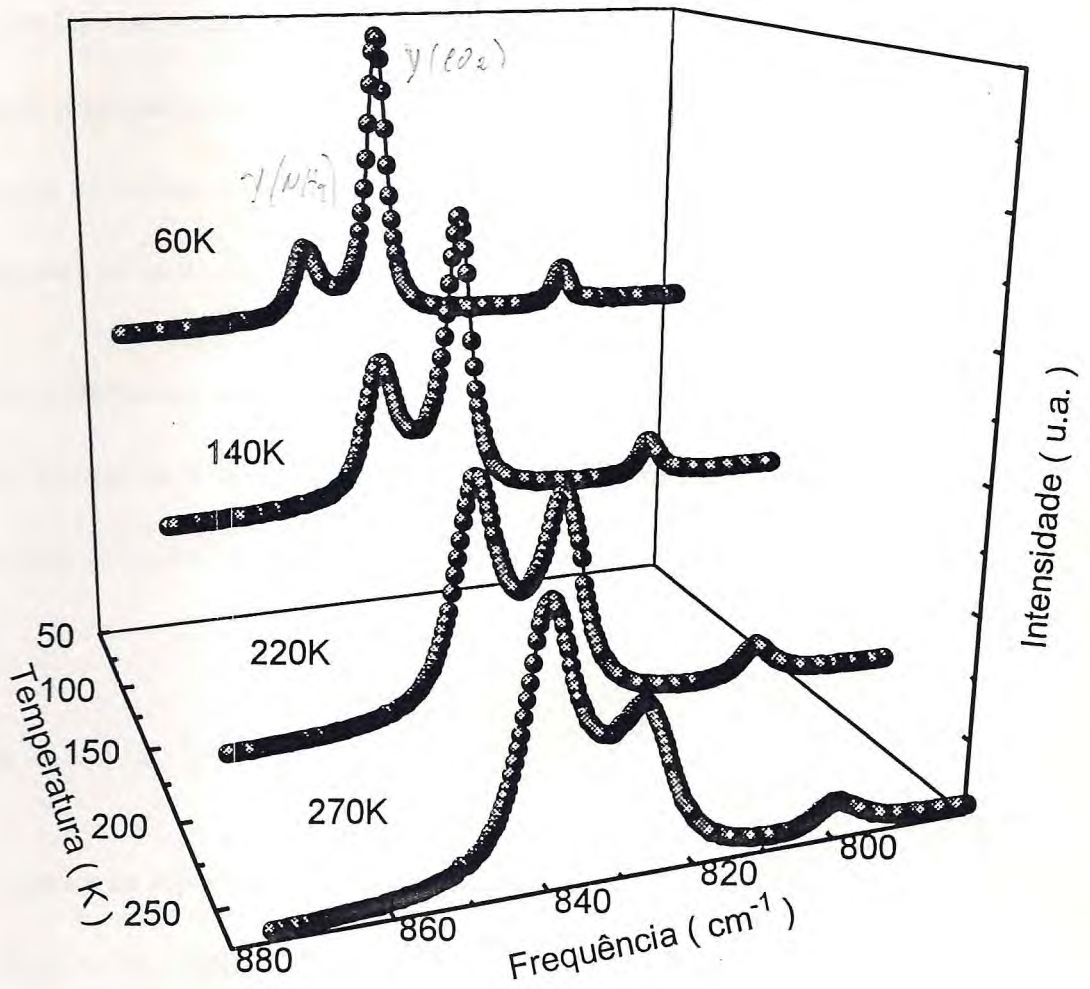


Figure 7: Espectros Raman dos modos $\gamma(\text{CO}_2^-)$ e $\gamma(\text{NH}_2)$ da l-asparagina monohidratada na polarização Y(XX)Z e temperaturas (a) 10, (b) 120, (c) 160 e (d) 270K.

e da largura de linha no intervalo de temperatura compreendido entre 140 e 160 K (Figs. 1 e 2). É importante observar que embora este efeito seja pequeno na maioria dos casos, ele é consistente com a teoria de transição de fase e acontece em todas as configurações utilizadas. Um fato incomum é a pequena diminuição da largura de linha destes modos mesmo quando a temperatura é aumentada. Observa-se ainda que após a temperatura de 160K, todos os modos voltam a possuir comportamento coerente com as teorias estabelecidas para as evoluções dos parâmetros Raman.

Conforme anunciamos anteriormente, estas alterações estão relacionadas com a dinâmica das pontes de hidrogênio, portanto, é natural esperar que todos os modos relacionados com as pontes de hidrogênio sejam influenciados pelas alterações sofridas pelo cristal.

Conclusões

Foram tomados os espectros Raman polarizados dos cristais de l-asparagina monohidratada, $\text{NH}_2\text{COCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, desde 10K até 300K. Existem diferenças entre os espectros obtidos a 10K e a temperatura ambiente, em particular, ocorrem mudanças tanto nas vibrações da rede quanto na região dos modos internos.

Admitimos a possibilidade da ocorrência de uma transição de fase com a temperatura neste material em temperatura em torno de 160K. Esta possível interpretação

decorre das alterações espectrais oriundas no surgimento e desaparecimento de picos Raman e pelas anomalias das curvas que expressam a dependência da frequência e largura de linha de algumas bandas com a temperatura[9].

A vibração de rede que aparece na representação B_2 a 160K, o comportamento anômalo da frequência, da largura de linha e da intensidade integrada de alguns modos de vibração e o desaparecimento de um "rocking" do CO_2^- na representação A_1 , sugerem alterações no comportamento dinâmico dos sítios moleculares. Os estudos da dependência dos espectros Raman com a temperatura mostram que as regras de seleção são consistentes com a existência de estruturas ortorrômbicas em todas as fases observadas.

A explicação destes dados pode ser feita através de um rearranjo estrutural promovido pelas variações dos parâmetros de rede com conseqüente reorientação espacial das quatro moléculas que formam a célula unitária. Este novo arranjo molecular admitido como possível, deve ser tal que a estrutura cristalina deste composto continua pertencente ao grupo D_2 . A constatação de que a possível nova fase pertence ao grupo D_2 está de acordo com os critérios de Landau que impõe a obrigatoriedade de que a fase na temperatura inferior seja um subgrupo de uma fase em temperatura mais alta.

Referências

- [1] C. H. Wang e R. D. Storms, *J. Chem. Phys.* **55**, 3291(1981).

- [2] J. Leviel e Y. Marechal, *J. Chem. Phys.* **54**, 1104(1971).
- [3] H. O. Deseyn, M. L. B. F. Hereygers e S. P. Perlepes, *J. Raman Spectrosc.* **26**, 77(1995).
- [4] Y. Marechal e A. Witkowski, *J. Chem. Phys.* **48**, 3697(1968).
- [5] G. E. Walrafen e M. Abebe, *J. Chem. Phys.* **77**, 2166(1982).
- [6] G. L. Pimentel e C. H. Sderholm, *J. Chem. Phys.* **24**, 639(1956).
- [7] G. D. Chryssikos, *J. Raman Spectrosc.* **22**, 645(1991).
- [8] P. T. C. Freire, *Tese de Mestrado em Física, UFC, 1.991*).
- [9] A. J. D. Moreno, A. J. Sanjurro, F. E. A. Melo e J. Mendes Filho, *SPIE* **2730**, 393(1995).



Transições de fase com pressão hidrostática

8.1 Introdução

A aplicação de altas pressões sobre os compostos tem o efeito de diminuir as distâncias interatômicas, podendo ocasionar variação dos parâmetros de rede de até 20%. [1] Estas reduções são maiores do que os efeitos obtidos no resfriamento. As reduções dos parâmetros de rede podem ser responsáveis por alterações significativas nas propriedades dos compostos. Por exemplo, é conhecido que a aplicação de pressão é uma maneira de fortalecer as ligações de hidrogênio H...O [2]. Este fortalecimento induz uma diminuição da ligação covalente O-H. Elas modificam as ligações interatômicas das moléculas e podem induzir transições de fase. Um dos compostos largamente estudado por este processo é o gelo, porque possui estrutura simples e apresenta várias transições de fase [3]. É bem conhecido que o gelo VII apresenta um grande aumento nas frequências de estiramento O-H quando ocorre redução da distância O-O [4]. É também conhecido que os espectros Raman do gelo VIII sujeito a pressões superiores a 50 GPa exibem características que são interpretadas como evidências de formação de estruturas com pontes O-H simétricas, conhecido como gelo X [5], e estudos de altas pressões no NH₃ indicam que a simetrização da amônia pode ocorrer em aproximadamente 60 GPa [6].

Todos os espectros destes materiais apresentam uma característica comum. Os

estiramentos O-H e N-H mostram um forte decréscimo linear com o aumento da pressão. Como foi admitido a possibilidade de haver uma transição de fase na l-asparagina produzida por alterações nas pontes de hidrogênio durante o resfriamento, espera-se que este composto apresente transições de fase com o aumento da pressão hidrostática.

A espectroscopia Raman é uma das técnicas mais apropriadas para investigações de problemas deste tipo. Estes espectros carregam um número grande de informações sobre as propriedades de simetria da amostra investigada e, embora os espectros com pressão sejam em sua maioria não polarizados, esta técnica é possivelmente a mais adequada para este tipo de estudo.

Até a presente data, não existem trabalhos publicados com pressão hidrostática sobre os aminoácidos. Neste trabalho, nós apresentamos os resultados de espalhamento Raman em monocristais de l-asparagina monohidratada com pressão hidrostática variando desde 0 até 4,8 GPa. Estes dados trazem informações importantes sobre as interações deste sólido molecular. Eles mostram alterações espectrais significativas que vão desde os deslocamentos das frequências dos picos, variações de intensidades de bandas até mudanças no número de picos em determinadas regiões do espectro.

Vimos anteriormente que à pressão de 1 atm e temperatura ambiente, a l-asparagina monohidratada apresenta estrutura ortorrômbica (D_2^4) com quatro moléculas em cada célula unitária ocupando sítios de simetria C_1 . O objetivo desta investigação espec-

trocópica é fazer o acompanhamento da evolução dos modos vibracionais deste composto em função da pressão hidrostática. Nossos dados são suficientes para determinar a existência de diversas fases cristalinas deste composto, embora não possibilitem a caracterização das mesmas.

8.2 Descrição Experimental

As amostras utilizadas para medidas de espectroscopia Raman com pressão foram obtidas de placas com espessura de aproximadamente 70 μm . Sua área era pequena o suficiente para caber no orifício de 300 μm de diâmetro da gaxeta. A amostra e o rubi, colocado para calibração da pressão, foram imersos em mistura de metanol e etanol na proporção de 4 para 1. O líquido foi posto para servir como transmissor de pressão. A célula de pressão utilizada, mostrada esquematicamente no Cap. 4, consiste de um sistema gerador de pressão com janela de diamante. A desvantagem destas celas é que os experimentos ficam limitados a apenas algumas direções cristalográficas, dificultando acentuadamente a realização de espectroscopia Raman com luz polarizada. As medidas de pressão foram determinadas pelos deslocamentos das frequências, $\Delta\omega$, das linhas R_1 e R_2 do rubi. O cálculo da pressão é feito através da equação [7]

$$P = 0,132\Delta\omega,$$

onde P é medido em GPa e $\Delta\omega$ em cm^{-1} .

Os espectros Raman foram excitados pela linha 514,5 μm de um laser de argônio operando com potência de 20mW. A luz espalhada foi focalizada em um monocromador TB-400 da Jobin-Yvon. Tanto o monocromador quanto o sistema de aquisição de dados foram controlados por um computador.

8.3 Resultados e discussões

8.3.1 Considerações gerais

A aplicação de altas pressões aproximam os átomos e fortalece suas interações interatômicas e intermoleculares. Conseqüentemente, o efeito líquido esperado da aplicação de altas pressões é deslocar as bandas Raman para valores mais altos de energia. Os efeitos das pressões hidrostáticas são mais acentuadas para ligações intermoleculares do que para ligações interatômicas. Conseqüentemente, é esperado que os modos vibracionais externos apresentem deslocamentos mais acentuados com a pressão do que os modos internos[8].

As principais modificações produzidas pela compressão hidrostática da célula unitária são as seguintes:

- (1) decréscimo nos comprimentos médios das ligações do tipo A-B;
- (2) aumento nos ângulos das estruturas do tipo C-A-B.

As tendências de redução nas distâncias de ligações são confirmadas pelos acréscimos nos valores das frequências dos modos normais de vibração das estruturas envolvidas no processo. Estas variações implicam também em diminuições nos parâmetros de rede. A razão da afirmativa 2 é a compressão de grupos estruturais de uma molécula contra os grupos estruturais de outras moléculas. O resultado desta interação pode ser a reorientação espacial ou o aumento nos ângulos de ligações destas estruturas. Um dos efeitos da associação destas alterações pode ser a variação nos momentos de dipolo na direção do ângulo bissetor que reduzem as intensidades dos estiramentos simétricos.[9] Os efeitos sobre as intensidades dos estiramentos assimétricos são menos óbvios. As componentes dos momentos de dipolo destas bandas são perpendiculares ao ângulo bissetor e tendem a aumentar com os acréscimos dos ângulos $C\hat{A}B$ e a diminuir com a redução nos comprimentos da ligações. O efeito resultante destas alterações refletem-se nas variações das intensidades das bandas.

A análise da evolução das frequências dos modos Raman com a pressão mostram dois comportamentos distintos. As frequências da maioria dos modos são deslocados para valores maiores ou permanecem inalterados quando a pressão hidrostática é acrescida. Este comportamento é esperado porque o aumento da pressão provoca decréscimos tanto nas separações intermoleculares quanto intramoleculares, resultando em ligações mais fortes. Existem alguns modos com comportamentos diferentes, indicando enfraquecimento das ligações com o aumento da pressão hidrostática [10]-[15].

Todos estes modos correspondem aos estiramentos A-H de estruturas do tipo A-H...B, chamadas pontes de hidrogênio. Os átomos A e B podem ser oxigênio ou nitrogênio, que são eletronegativos. Foi citado no capítulo 7 que a força ligação A-H é função da distância de equilíbrio A-B. A redução da distância A-B produz aumento da atração H...B e resulta no enfraquecimento da ligação A-H. O enfraquecimento desta ligação produz o deslocamento das frequências Raman para valores mais baixos.

Os acréscimos das frequências dos modos normais de vibração com o aumento da pressão acontecem por duas razões. Uma delas é provocada pela variação da energia potencial por compressão volumétrica, mesmo que estes potenciais possam ser considerados harmônicos. A outra é produzida por um aumento da energia de vibração da rede. Esta é a contribuição da porção anarmônica da função energia potencial da rede.

8.3.2 Transições de fase

8.3.2.1 1ª Transição de fase

A célula unitária da l-asparagina monohidratada apresenta quatro moléculas grandes, curvas e ligadas entre si por pontes de hidrogênio de intensidade intermediária. As elevadas anarmonicidades de terceira e quarta ordem devido a processos de interações de três e quatro fônons observadas principalmente nos modos torcionais do CO_2^- , NH_3^+ e

NH₂ quando este composto é resfriado, sugere que suas moléculas possam ser reorientadas quando submetidas a pressões hidrostáticas.

Os espectros Raman da l-asparagina monohidratada obtidos na pressão hidrostática de 1bar apresentam 12 picos claramente definidos entre 0 e 200 cm⁻¹. Estes modos são classificados como modos externos das estruturas associadas com as pontes de hidrogênio $\nu(A^{\rightarrow} - H^{\rightarrow} \dots \leftarrow B)$, deformações da estrutura e torção do CO₂⁻.

A consequência imediata da compressão hidrostática é a acomodação dos esqueletos moleculares provocada pelas variações das pontes de hidrogênio. Estas alterações implicam necessariamente em alterações nas deformações de estrutura e nos modos vibracionais ligados às pontes de hidrogênio .

Entre 0 e 0,2 GPa ocorrem várias alterações espectrais importantes. Na faixa de frequência correspondente aos modos externos ocorre o surgimento de um pico correspondente a um dos estiramentos $\nu(A^{\rightarrow} - H^{\rightarrow} \dots \leftarrow B)$ (Fig. 1).

Várias alterações espectrais são observadas na região compreendida entre 200 e 750 cm⁻¹, que corresponde à região das torções e deformações de estrutura. A Fig 2 mostra os espectros Raman desta região entre 0 e 0,6 GPa. Tomando a torção do CO₂⁻(190 cm⁻¹) como referência, vemos que as mudanças mais relevantes deste intervalo de frequência são:

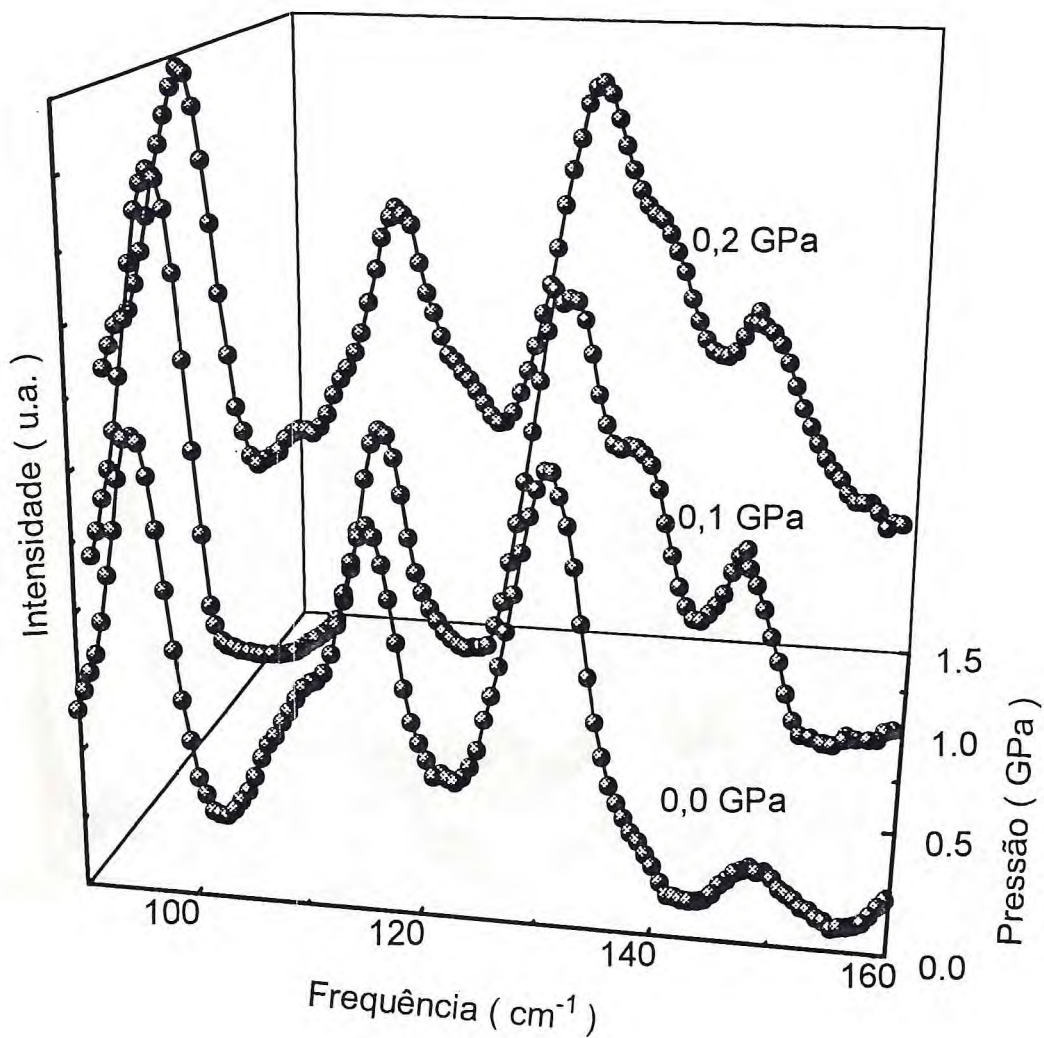


Figure 1: Espectro Raman dos modos translacionais na geometria de espalhamento e $y(x+z,x+z)y$ e pressões hidrostáticas 0, 0,1 e 0,2 GPa.

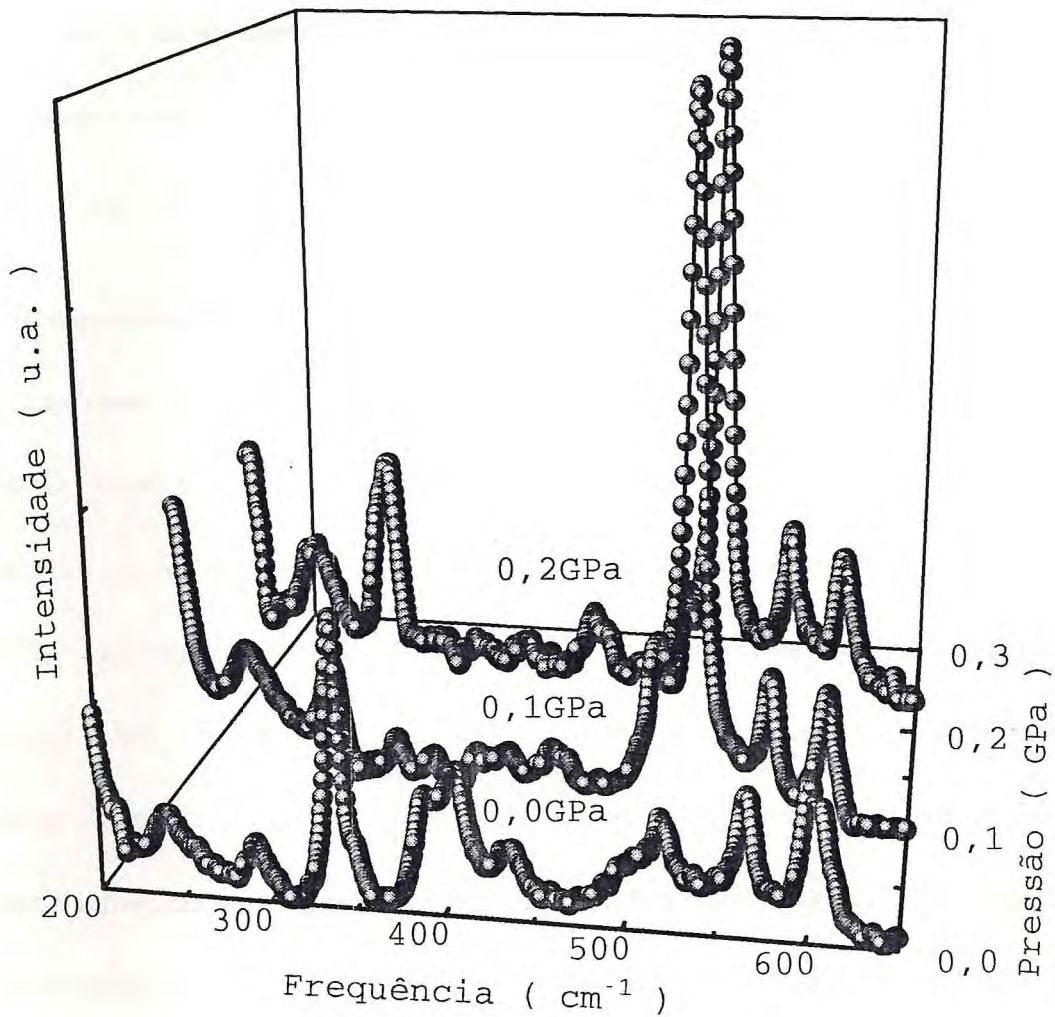


Figure 2: Espectro Raman no intervalo de frequência 200-750 cm^{-1} , geometria de espalhamento $y(x+z,x+z)y$ e pressão variando entre 0 e 0,2 GPa.

(a) o desaparecimento de três deformações de estruturas (339, 408 e 437 cm^{-1}) e da torção do NH_3 (390 cm^{-1});

(b) aumento relativo nas intensidades dos picos entre 490 e 700 cm^{-1} . Os aumentos de intensidades mais acentuados ocorrem com uma deformação de estrutura (498 cm^{-1}) e com a torção do NH_2 (521 cm^{-1}).

Os espectros Raman da região 750-1300 cm^{-1} também apresentam alterações drásticas neste intervalo de frequência. A Fig. 3 mostra o desaparecimento de dois picos. O primeiro, com frequência de 1080 cm^{-1} , corresponde a um estiramento C-N e o segundo, que apresenta frequência de 1152 cm^{-1} a 0 GPa corresponde a um "rocking" do NH_2 . Também é observado grande inversão de intensidade entre dois estiramentos C-C, um a 883 cm^{-1} e outro a 911 cm^{-1} . Alguns dos modos associados com as estruturas CH e CH_2 aparecem nestes espectros. A estabilidade destes modos reflete a pequena influência da compressão hidrostática sobre tais vibrações. Isto significa que os parâmetros da rede podem ser alterados sem mudar as energias de ligações destes átomos.

A Fig. 4 mostra que a região de alta frequência apresenta alterações sensíveis. O espectro a 0 GPa apresenta os sete picos esperados para esta região enquanto que os espectros com pressões maiores ou iguais a 0,1 GPa apresentam no mínimo nove picos. Esta figura mostra claramente dois picos novos a 0,1 GPa, um a 1.579 cm^{-1} e outro a

1.656 cm^{-1} .

8.3.2 2ª e 3ª Transições de fase

É observado que o modo translacional que surgiu a 0,1 GPa e o pico com frequência de 110 cm^{-1} a 0 GPa não aparecem no espectro a 0,6 GPa (Fig. 5) e que entre 0,9 e 1,3 GPa aparece novo modo translacional (Fig. 6). Novos aumentos de pressão continuam a prosuzir alterações espectrais importantes. A Fig. 7 mostra que existem alterações qualitativas na região dos picos translacionais para pressões acima de 2,8 GPa.

O comportamento das deformações fora do plano do NH_2 e CO_2^- refletem as mudanças estruturais sofridas pela estrutura molecular da asparagina durante a compressão. É observado que o pico do $\gamma(\text{CO}_2^-)$ avança em direção ao pico do $\gamma(\text{NH}_2)$. Este deslocamento é tal que estas vibrações parecem ser degeneradas a partir de 2 GPa (Fig. 3). Nesta figura ainda é observado o surgimento de um pico com frequência de 1.116 cm^{-1} a 1,8 GPa.

A Fig. 8 mostra as evoluções das frequências dos modos da rede com a pressão. Este gráfico mostra todos os picos translacionais que surgem ou desaparecem durante os processos de transição de fase.

Conclusão

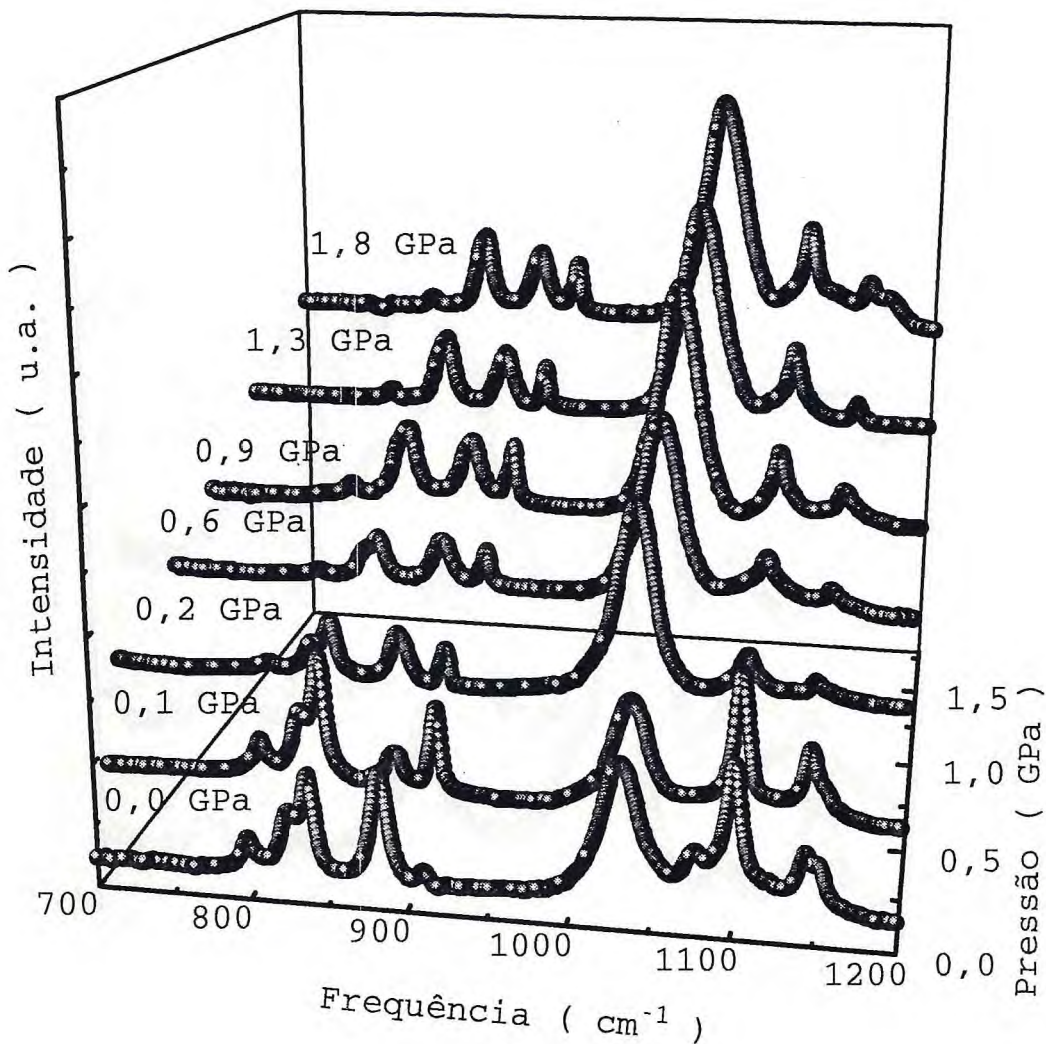


Figure 3: Espectro Raman no intervalo de frequência 750-1300 cm^{-1} , geometrias $y(x+z,x+z)y$ e pressões entre 0 e 1,8 GPa.

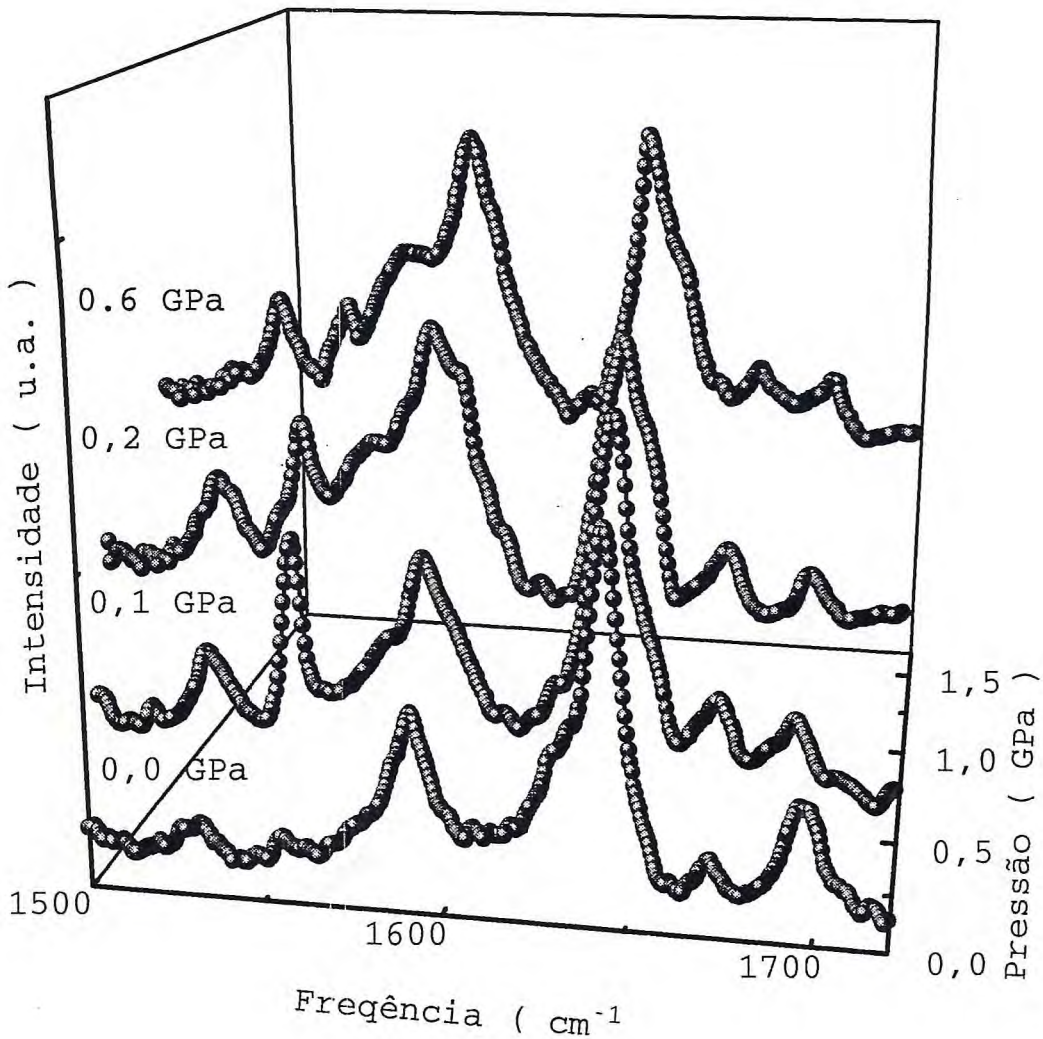


Figure 4: Espectro Raman no intervalo de frequência 1500-1750 cm^{-1} , geometrias de espalhamento $y(x+z,x+z)y$ e pressões entre 0 e 0,6 GPa

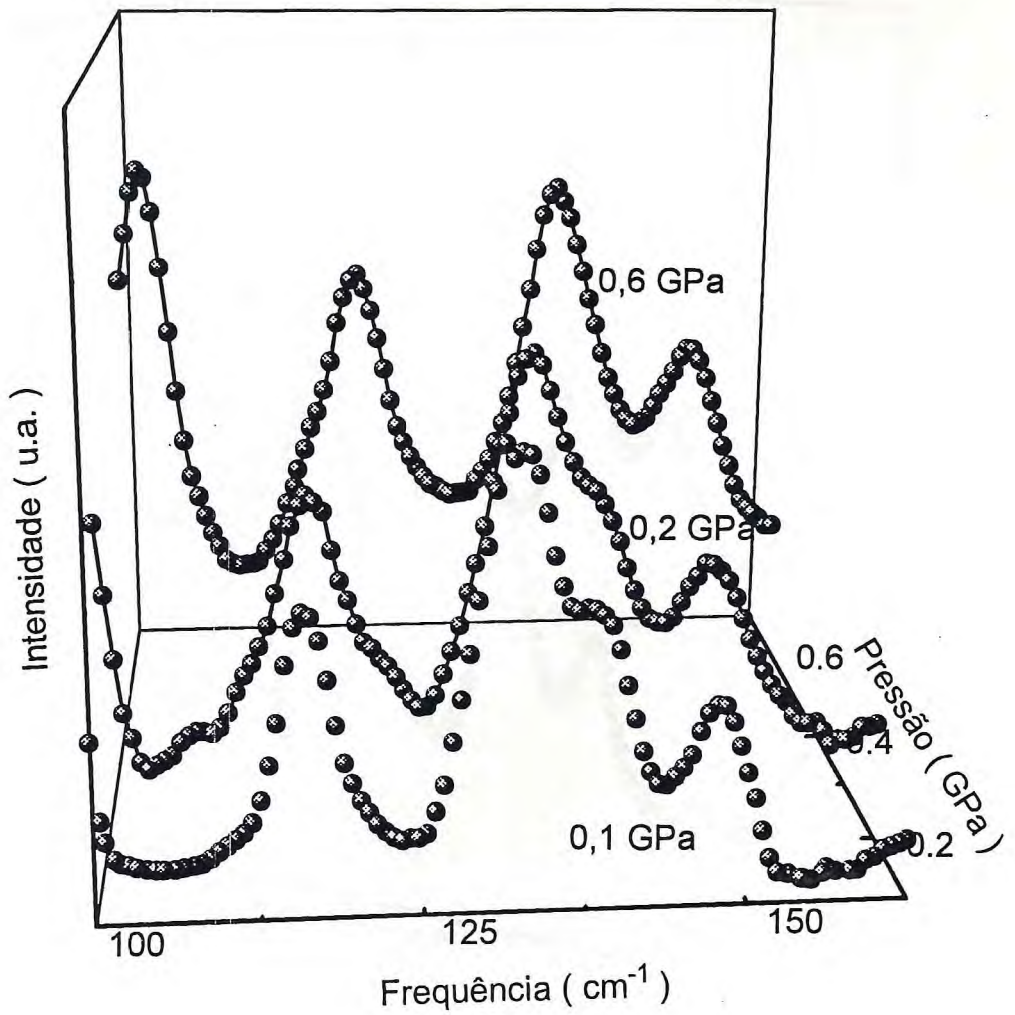


Figure 5: Espectro Raman dos modos translacionais na geometria de espalhamento $y(x+z,x+z)y$ e pressões entre 0,1 e 0,6 GPa.

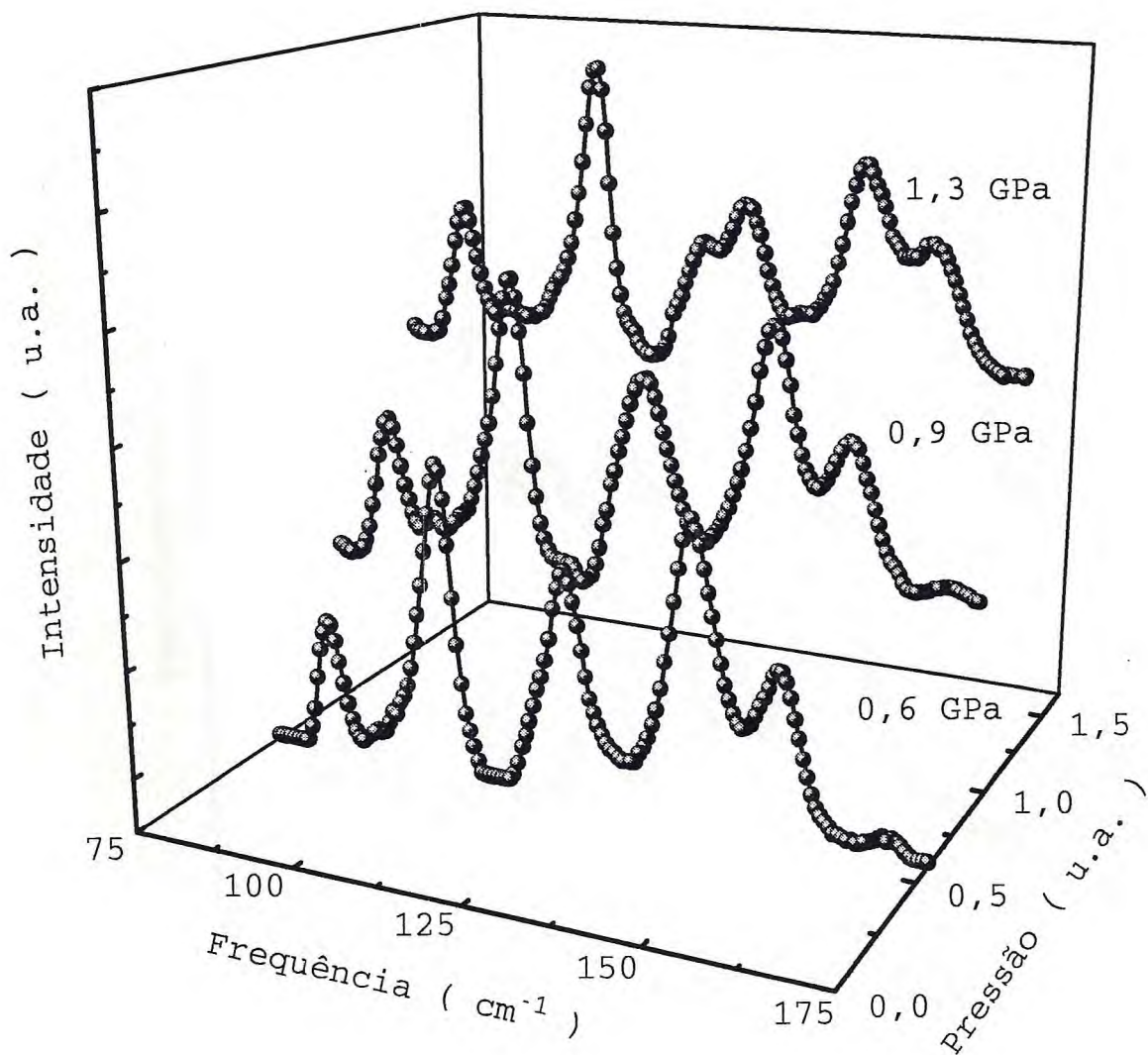


Figure 6: Espectro Raman dos modos translacionais na geometria de espalhamento $y(x+z,x+z)y$ e pressões entre 0,6 e 1,3 GPa.

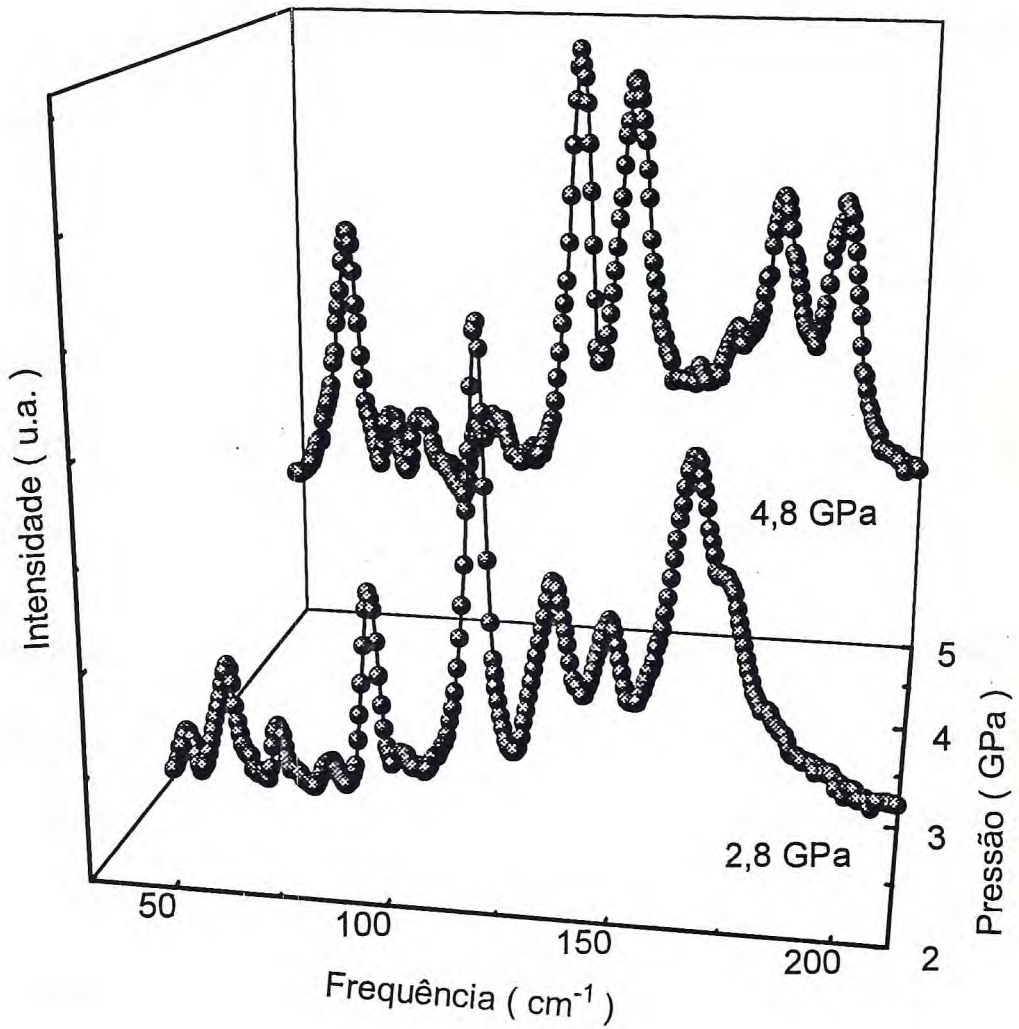


Figure 7: Espectro Raman dos modos translacionais na geometria de espalhamento $y(x+z,x+z)y$ e pressões de 2,8 e 4,8 GPa.

Realizamos um estudo detalhado da evolução dos espectros Raman da l-asparagina monohidratada em função da pressão hidrostática. Foram observados várias alterações importantes nos espectros obtidos. Em particular, ressaltamos o surgimento e o desaparecimento de picos, principalmente de picos associados aos modos translacionais. As mudanças no número de picos de baixa frequência somente podem ser explicados por alterações nas regras de seleções impostas pela simetria do cristal. A análise supracitada indica que a l-asparagina monohidratada apresenta pelo menos três transições de fase com a pressão hidrostática. A primeira ocorre antes de 0,2 GPa, a segunda entre 0,2 e 0,6 GPa e a terceira entre 0,9 e 1,3 GPa. Os resultados apresentados sugerem ainda a existência de pelo menos mais uma transição em pressões superiores a 1,3 GPa.

Como as transições de fase estão associadas com as pontes de hidrogênio, seria interessante estabelecer a hierarquia destas pontes. Entretanto a complexidade causada pela elevada densidade de picos desta região impossibilitou a execução desta tarefa. Além disto, os átomos eletronegativos das pontes (oxigênio e nitrogênio) estão sempre ligados a mais de uma ponte.

Nós interpretamos estes resultados essencialmente em termos do acoplamento entre os modos de estiramento A-H e A-H...B, onde A e B podem ser nitrogênio ou oxigênio. As mudanças nos valores das pontes de hidrogênio modificam os sítios locais e impedem a manutenção da simetria translacional para cada grupo de simetria em que jaz a

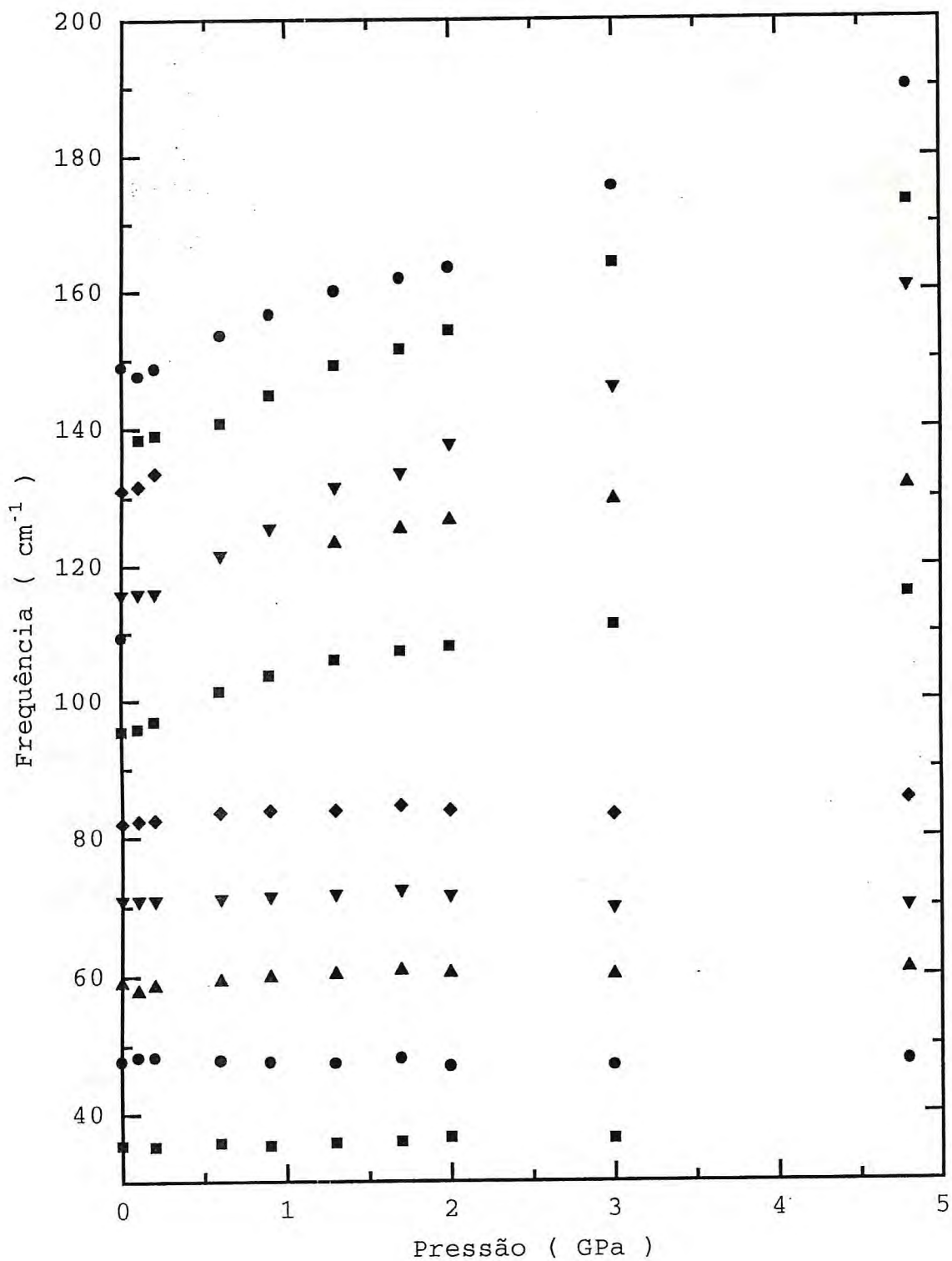


Figure 8: Evolução das frequências Raman dos modos translacionais da l-asparagina com a pressão hidrostática.

estrutura da l-asparagina para um dado intervalo de pressão hidrostática.

Os resfriamentos e a aplicação de pressão induzem transições semelhantes nos materiais porque ambos proporcionam redução nos parâmetros de rede. A diferença fundamental nestes processos é o vínculo associado a cada caso. A redução de temperatura produz redução na energia do sistema e a aplicação de pressão leva a um estado de maior densidade. É esperado que décimos de GPa de pressão promovem alterações nos parâmetros de rede equivalentes a redução de temperatura da ordem de dezenas de K. Entretanto, não foi possível correlacionar as transições de fase com a pressão hidrostática com as alterações espectrais observadas com a temperatura.

É evidente que nossas conclusões devem ser confirmadas por outras técnicas. Em particular, as transições de fase supracitadas devem ser observadas e analisadas precisamente por difração de raios-X e espalhamento de nêutrons.

Referências

- [1] A. Jayaraman, *Rev. Sci Instrum.* **57**, 1013(1986).
- [2] K. M. Yenice, M. D. Reed, S. A. Lee e C. S. Chang *J. Raman Spectrosc.* **22** , 679(1991)
- [3] B. Kamb *Physics and Chemistry of Ice*, p 28, Royal Society of Canada, Ottawa, (1973)

- [4] G. E. Walrafen, M. Abebe, F. A. Mauer, S. Block, G. I. Piermarini e R. Munro, *J. Chem. Phys.* **77**, 2166(1982)
- [5] K. R. Hirsch e W. B. Holzapfeld, *Phys. Lett.* **101A**, 142(1984)
- [6] M. Gauthier, Ph. Pruzan, J. C. Chervin e J. M. Besson, *Phys. Rev B.* **37**, 2102(1988)
- [7] G. J. Piermarini e S. Block, *Rev. Sci. Instrum.* **46** 973(1975)
- [8] W. S. Zhou, K. M. Yenice, S. A. Lee e A. Anderson, *J. Raman Spectrosc.* **27**, 9(1996)
- [9] Joseph Reynolds F. S. C. e S. S. Sternstein, *J. Chem. Phys.* **41**, 1, 47(1964)
- [10] R. C. Lord e R. E. Merrifield *J. Chem. Phys.* **21**, 163(1953).
- [11] G. L. Pimentel e C. H. Sederholm *J. Chem. Phys.* **24**, 639(1956).
- [12] S. A. Lee, D. A. Pinnick, S. M. Lindsay e R. C. Hanson *Phys. Rev. B* **34**, 2799(1986)
- [13] K. R. Hirsch e W. B. Holzapfel em *J. Chem. Phys.* **84** 2771(1986)
- [14] A. Anderson, S. DeMoor e R. C. Hanson, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 471(1987)
- [15] J. F. Mammone, S. K. Sharma e M. Nicol, *J. Phys. Chem.* **84**, 3130(1980)

Capítulo 9

Conclusão

Os objetivos deste trabalho foram classificar os modos Raman da l-asparagina monohidratada e analisar as evoluções dos parâmetros Raman com a temperatura e a pressão hidrostática. Damos ênfase nas anarmonicidades de alguns modos e nas eventuais transições de fase.

A classificação dos modos Raman da l-asparagina monohidratada foi feita com base nos trabalhos publicados sobre classificação dos modos normais de vibração de outros aminoácidos, principalmente o trabalho de Casado et al, que classificou os modos internos da asparagina anídrica, inclusive com deuteração dos grupos NH_2 e NH_3^+ . Também fizemos uso das evoluções dos parâmetros com a temperatura para dirimir dúvidas de algumas classificações já existentes na literatura.

Encontramos quase todos os modos de cada uma das quatro representações irreduzíveis do grupo fator D_2 . Os modos na temperatura ambiente, em número de 237, estão distribuídos como

$$\Gamma = 60A + 59(B_1 + B_2 + B_3).$$

Damos atenção especial aos modos de estiramento A-H, onde $A = (\text{O}, \text{N})$ porque estas vibrações não podem ser dissociadas dos modos de baixa frequência, especialmente dos modos de estiramento A-H...B. De fato, este acoplamento é forte o suficiente para

produzir alterações semelhantes nestes modos durante os processos de acomodação estrutural envolvendo os átomos das pontes de hidrogênio.

As curvas de dispersão dos parâmetros Raman de vários fônons da l-asparagina foram ajustados considerando haver anarmonicidade de terceira e quarta ordem, ou seja, processos de três e quatro fônons. Foi notado que todos os modos anarmônicos estão associados a estruturas ligadas às pontes de hidrogênio.

A inversão nas intensidades dos modos que vibram fora do plano das moléculas NH_2 e CO_2^- indicam haver processo de reorientação estrutural quando a molécula está sujeita a variações de temperatura ou pressão. Admitimos que estes modos estão acoplados e que as alterações nos parâmetros de rede provocam mudanças nas polarizabilidades associadas a estes modos. Os efeitos da reorientação estrutural destes íons moleculares provocados pelo acréscimo de temperatura é produzir aumento na intensidade do $\gamma(CO_2^-)$ e decréscimo na intensidade do $\gamma(NH_2)$.

Ocorrem alterações espectrais com a temperatura tanto na região dos modos da rede quanto na região dos modos internos. Todos os picos que surgem ou desaparecem estão sempre associados com as estruturas CO_2^- , NH_2 , NH_3^+ e H_2O que estão ligadas com as moléculas vizinhas por pontes de hidrogênio. Isto significa que as mudanças espectrais observadas neste material estão associadas com a dinâmica destas ligações. A molécula da asparagina apresenta uma estrutura formada por um esqueleto de quatro

carbonos não lineares. Esta estrutura pode ser considerada frouxa espacialmente e as diminuições nas pontes de hidrogênio provocam torções no esqueleto levando algumas estruturas para sítios locais diferentes. Contudo, estas alterações não são suficientes para caracterizar uma transição de fase.

Os espectros Raman obtidos com a pressão hidrostática indicam claramente a ocorrência de pelo menos três transições de fase até 4,8 GPa. Elas ocorrem nos seguintes intervalos de pressão:

$$0,0 < P < 0,2 \text{GPa},$$

$$0,3 < P < 0,6 \text{GPa}$$

e

$$0,9 < P < 1,3 \text{GPa}.$$

Na primeira transição, observamos mudanças qualitativas e quantitativas nos espectros Raman, com alterações no número de modos da rede e modos internos. Esta é caracterizada como uma transição de fase estrutural, onde mudam tanto a estrutura cristalina quanto os sítios locais de simetria dos íons moleculares. Nas segunda e terceira transições de fase, observamos mudanças quantitativas somente nos espectros referentes aos modos da rede, o que caracteriza uma transição de fase estrutural sem alterações nos sítios locais de simetria dos íons moleculares.