

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ESTUDO POR MEIO DE ESPALHAMENTO RAMAN DE
CRISTAIS DE L-TREONINA COM TEMPERATURA E
PRESSÃO HIDROSTÁTICA

Benedito Lopes da Silva

ORIENTADOR: Paulo de Tarso Cavalcante Freire

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, julho de 1997.

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

- S578e Silva, Benedito Lopes da.
Estudo por meio de espalhamento Raman de cristais de L-treonina com temperatura e pressão hidrostática / Benedito Lopes da Silva. – 1997.
140 f. : il.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1997.
Orientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.
1. Cristais. 2. Raman, Espectroscopia de. 3. L-Treonina. I. Título.

CDD 530

ESTUDO POR MEIO DE ESPALHAMENTO RAMAN DE CRISTAIS DE L-TREONINA COM TEMPERATURA E PRESSÃO HIDROSTÁTICA.

Benedito Lopes da Silva

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:

Paulo de Tarso Cavalcante Freire - UFC
(orientador)

Josué Mendes Filho - UFC

Francisco Erivan de Abreu Melo - UFC

Maria Silvia Dantas - UFMG

Antonio Jeferson de Deus Moreno - UFMA

AGRADECIMENTOS:

Ao Prof. Dr. Paulo de Tarso C. Freire pela orientação constante e pela companhia nas várias noites de medidas no Laboratório de Espalhamento de Luz, discussões, dedicação a este trabalho e amizade a mim dispensada, de tal sorte que pudéssemos superar as dificuldades e este trabalho chegasse ao seu final.

Ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho que participou diretamente na confecção deste trabalho com sugestões, discussões, idéias e, como coordenador do curso de pós-graduação em Física, soube conduzir esta Coordenação, tanto do ponto de vista científico quanto do ponto de vista político, sem o qual jamais tal Instituição sobreviveria na atual conjuntura nacional. O meu muito obrigado por tudo isso e por ter em mim confiado.

Ao Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo, pela oportunidade que me deu em começar o meu trabalho no Laboratório de Espalhamento de Luz, discussões, sugestões e dicas no laboratório.

Ao Prof. Dr. Marcos Araújo pela leitura crítica do capítulo 2 desta tese e sugestões.

Ao Prof. Dr. Ilde Guedes pelo interesse no trabalho e participação no laboratório.

Ao Prof. Dr. Euclimar Passos, pela sua valiosa discussão na teoria de perturbação quântica, usada para a explanação do Espalhamento Raman.

Ao Prof. Dr. Marcos Pimenta da UFMG pela sua colaboração cedendo o Laboratório de microRaman, para a finalização deste trabalho.

À Prof. Silvia Dantas da UFMG pela ajuda no alinhamento do sistema macro-Raman, para a realização das medidas de pressão hidrostática.

Ao aluno Ado Jorio pelas dicas com o soft de controle do sistema da Dilor da UFMG.

Aos Profs. do Departamento de Ciências Exatas da UFRO, nas pessoas de: Gelso Flores, Maria da Graça Diogo, Eudes Barroso Júnior, pelos esforços em me conceder mais três meses para que pudesse confeccionar o meu trabalho.

À minha mãe Antonia Lopes da Silva (*in memoriam*) e ao meu pai Manoel Lúcio da Silva, pela responsabilidade da qual me impuseram e espírito de luta que me foi induzido.

À minha esposa Alzira F. de Araújo, pela paciência nas horas de trabalho e constantes deslocamentos de uma cidade a outra, e grande incentivo para realização deste trabalho.

À minha filha Joseane A. Lopes da Silva, pela compreensão, incentivo nas horas difíceis de tomada de decisão.

À minha cunhada Alvaci Francisca, pela companhia da minha filha e esposa.

A todos os meus irmãos, sobrinhos e cunhadas que souberam me entender nos piores momentos de minha vida.

À Antonia Caetano Rangel, pelos remédios naturais do meu uso constante.

À Dra. Luzete pela amizade a mim dispensada.

Ao aluno Themóteo Varela pela ajuda na automação do sistema Raman, Newton Barbosa Neto pela ajuda na confecção das transparências e demais alunos do grupo do Raman e colegas da UFC, pela amizade e convivência.

Aos técnicos da oficina mecânica Sales e Pial, pela confecção das peças para uso no Laboratório de Pressão Hidrostática e Laser, sem as quais este trabalho não poderia ser realizado.

Ao Pratinha e demais funcionários do Departamento de Física que direta ou indiretamente ajudaram neste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de estudo.

A FUNCAP, na pessoa de seu Presidente, Dr. João Lucas Marques Barbosa, pelo apoio e financiamento em todos os momentos à pesquisa que desenvolvemos.

Por fim este trabalho é dedicado a todos os excluídos deste rincão brasileiro, os quais lhe tiraram a moradia, os serviços, a alimentação, roubaram a sua infância e lhe tiraram o direito de ir e vir.

ÍNDICE:

<i>Capítulo 1: Introdução</i>	01
<i>Capítulo 2: Aspectos Teóricos</i>	06
Introdução.....	06
Teoria Quântica do espalhamento Rayleigh e Raman.....	07
Perturbação de primeira ordem e aproximação de dipolo elétrico.....	10
Infravermelho.....	19
Espalhamento Brillouin e Espalhamento Raman.....	23
O papel desempenhado pela simetria.....	26
Referências.....	29
<i>Capítulo 3: Os aminoácidos e a l-treonina</i>	30
Introdução.....	30
Os aminoácidos.....	30
Estudo de aminoácidos no estado sólido.....	35
A l-treonina.....	36
Referências.....	44
<i>Capítulo 4: Descrição experimental</i>	46
A amostra.....	46
Medidas óticas.....	47
A célula a extremos de diamantes.....	48
Calibração da pressão.....	53
Referências.....	54
<i>Capítulo 5: Modos normais de vibração da l-treonina</i>	55
Introdução.....	55
Tabela de caracteres.....	55
Modos externos da l-treonina.....	59
Região de frequência entre 300 cm ⁻¹ e 1000 cm ⁻¹	71
Região de frequência entre 900 cm ⁻¹ e 1700 cm ⁻¹	81
Região de frequência entre 2600 cm ⁻¹ e 3300 cm ⁻¹	90
Espectro de Infravermelho.....	95
Referências.....	100
<i>Capítulo 6: Estudo da l-treonina a altas temperaturas</i>	102
Introdução.....	102
Efeitos de temperatura.....	102
Resultados.....	105
Referências.....	115
<i>Capítulo 7: Estudo da l-treonina com pressão hidrostática</i>	116
Introdução.....	116
Resultados.....	117
Referências.....	137
<i>Capítulo 8: Conclusões e Perspectivas</i>	139

RESUMO:

Neste trabalho foram realizadas medidas de espalhamento Raman polarizado à temperatura ambiente, bem como medidas de absorção infravermelho, com o objetivo de classificar os modos normais de vibração do cristal de l-treonina, baseado num estudo de teoria de grupo e na classificação dos modos normais de outros materiais biológicos com estruturas semelhantes a deste aminoácido.

Um estudo do comportamento destes modos com a temperatura variando entre 20 K e 463 K foi realizado e uma discussão das frequências dos modos bem como uma discussão sobre anarmonicidade é fornecida. Particularmente é discutido o papel das pontes de hidrogênio no comportamento da estrutura cristalina da l-treonina e uma comparação com o comportamento de um aminoácido e uma aminosulfona também é dado.

Finalmente, é realizado um estudo dos modos normais da l-treonina com a pressão hidrostática. Foi varrido um intervalo de pressão entre 0,0 e 42,4 kbar e observado que a estrutura sofre duas transições de fase. A primeira ocorre entre 20,3 e 22,4 kbar e a segunda ocorre entre 31,9 e 35,6 kbar. A observação simultânea das bandas relacionadas a deformações CCN do esqueleto da estrutura, à torção do NH_3 e do "rock" do CO_2 fornece indício de que também ocorra uma terceira transição de fase entre as pressões de 35,6 e 39,5 kbar.

ABSTRACT:

In this work we present polarized Raman and infrared absorption measurements in l-threonine aminoacid crystal in order to assign the normal modes of the material. Such an assignment was performed based both on group theory and on the assignment of normal modes of biological crystals with similar structures.

A complete study of the temperature behavior of the normal modes of l-threonine between 20 K and 463 K is furnished as well as a study of mode frequencies and the anharmonicity observed in some modes related to the hydrogen bonds. A comparative study of the anharmonicity in l-threonine, l-asparagine and taurine is performed.

Finally is presented a study of the l-threonine normal modes with hydrostatic pressure in the range of 0.0 and 42.4 kbar. In this pressure range it was observed that the l-threonine crystals undergo two phase transitions, the first between 20.3 and 22.4 kbar and the second, between 31.9 and 35.6 kbar. Observation of three different bands (CCN deformation, NH_3 torsion and CO_2 rock) indicate that possibly a third phase transition occurs in the material, between the pressures of 35.6 and 39.5 kbar.

CAPÍTULO 1:

INTRODUÇÃO

O que é a verdade? Pilatos.

Os aminoácidos são estruturas básicas formadoras das proteínas, determinando muitas de suas propriedades. O primeiro aminoácido isolado data de 1820, e foi obtido da gelatina por H. Braconnot [1]. O último aminoácido, dos 20 que compõem as proteínas, foi descoberto em 1935 por W.C. Rose. Trata-se da treonina, o material que é discutido nesta tese, isolada a partir da hidrólise da fibrina [1].

Do ponto de vista biológico o interesse nos aminoácidos advém do fato de que eles formam todas as proteínas. Estas últimas, por sua vez, são as moléculas orgânicas mais abundantes na célula e perfazem mais da metade do seu peso seco. Como as proteínas são fundamentais na formação da estrutura celular e em suas funções, elas são encontradas em todas as partes de todas as células dos seres vivos. Trabalhar com aminoácido é, portanto, trabalhar com um “tijolo” básico da vida.

Os aminoácidos, assim como as proteínas, podem ser cristalizados e suas propriedades no estado sólido, como consequência, podem ser investigadas. Apesar de todas as reações nos organismos vivos ocorrerem com as substâncias diluídas em solução aquosa e não no estado sólido, devemos lembrar que foi o estudo de substâncias biológicas no estado sólido que forneceu a possibilidade de se compreender melhor mecanismos vitais como a divisão celular e outros associados à genética. Para citar apenas um exemplo foi a aplicação de técnicas como o espalhamento de raios-X em cristais biológicos que permitiu a descoberta da estrutura de materiais como a hélice alfa e o DNA [2]. Atualmente o grande interesse no estudo de proteínas cristalizadas é compreender os mecanismos e a topologia que fazem com que algumas drogas sejam boas para, por exemplo, atacar uma proteína

causadora de câncer ou uma disfunção genética, enquanto, que outra bastante semelhante não produza o mínimo efeito [3].

O presente trabalho versa sobre um estudo de espalhamento Raman realizado em cristais de l-treonina no intervalo de temperatura entre 20 K e 453 K à pressão atmosférica e no intervalo de pressão entre 0,0 e 42,4 kbar à temperatura ambiente. O objetivo principal deste estudo é a caracterização das vibrações do material à temperatura ambiente e o comportamento do material em todo o intervalo de temperatura acima citado, bem como numa ampla região de pressão.

Uma das motivações para o desenvolvimento do presente trabalho é a possibilidade de se trabalhar com material que apresente efeitos não-lineares, como geração de segundo harmônico, que é o dobramento da frequência da luz dentro do material. A treonina, entre todos os 20 aminoácidos fundamentais, é o que apresenta, com exceção da arginina, a melhor eficiência de conversão de segundo harmônico na forma I [4].

No que se refere ao estudo dos modos normais de vibração da l-treonina, discussão que será melhor detalhada no capítulo 3, um ponto de partida que deve ser usado é de que os aminoácidos se cristalizam na forma de “zwitterion”, ou íons dipolares $R(H)C(NH_3^+) COO^-$ ao invés da forma na qual normalmente são encontrados no estado líquido $R(H)C(NH_2)COOH$. Isto pode ser melhor compreendido lembrando-se que os aminoácidos cristalinos possuem, de uma maneira geral, pontos de fusão superiores a 200 °C [1] e são muito mais solúveis em água do que em solventes não-polares. Estas são propriedades típicas de moléculas presas na rede cristalina através de forças eletrostáticas de atração entre grupos com cargas opostas, como aquelas encontradas em redes cristalinas com alto ponto de fusão, como cloretos, sulfatos, etc. Isto quer dizer que se os aminoácidos cristalizassem numa forma não-iônica eles seriam estabilizados

por forças de Van der Waals, e como consequência, seus pontos de fusão seriam muito mais baixos.

No capítulo 2 desta tese apresentamos os aspectos teóricos relativos ao estudo da l-treonina no estado sólido. Discutimos do ponto de vista clássico e do ponto de vista quântico o espalhamento Raman, que foi a principal ferramenta experimental utilizada para o desenvolvimento deste trabalho. Discutimos também o espalhamento Rayleigh e a absorção no infravermelho e a conexão entre as teorias e os resultados que podemos obter no laboratório. Finalmente é abordado o papel desempenhado pela simetria nos problemas gerais da física e do nosso problema em particular.

O capítulo 3 fornece uma discussão bastante geral sobre os aminoácidos, mostrando a importância dos mesmos para a formação das proteínas, destas para a formação da vida e a relação existente entre um conjunto de três nucleotídeos do DNA com os aminoácidos. Fornece ainda uma ligeira discussão sobre o surgimento da vida no planeta e o que os aminoácidos, proteínas, nucleotídeos e ácidos nucléicos têm a ver com isso. Finalmente, apresenta uma discussão geral sobre a treonina no estado sólido, as pontes de hidrogênio que permitem com que a estrutura mantenha-se na forma cristalina e os ângulos e distâncias de ligação dos átomos na molécula quando elas estão na estrutura ortorrômbica.

No capítulo 4 apresentamos minuciosamente todo o procedimento experimental usado para obtermos os resultados deste trabalho. Falamos do crescimento e da preparação das amostras para utilização nas experiências. Discutimos as fontes de luz utilizadas nas experiências de espalhamento; os equipamentos que permitiram se fazer medidas a baixas e altas temperaturas e, finalmente, fazemos uma descrição detalhada da célula de pressão a extremos de diamantes, que nos permitiu atingir pressões de até 42,4 kbar.

No capítulo 5 são discutidos os modos normais de vibração da l-treonina tanto para a temperatura ambiente quanto para temperaturas variando no intervalo entre 20 K e 300 K. Para esta discussão inicialmente realizamos um estudo de teoria de grupo e a seguir com a ajuda da identificação de modos normais de vibração de estruturas semelhante à treonina, como a alanina, a asparagina, a asparagina monohidratada, a serina, a valina, a taurina, entre outros, fazemos a identificação dos modos normais do material. Neste capítulo são discutidos e comparados os resultados de infravermelho e espalhamento Raman e uma completa discussão do comportamento dos modos com a temperatura também é fornecida.

Continuando a discussão do comportamento do material com a temperatura no capítulo 6 se investiga o intervalo de temperatura entre 300 K e 463 K, que é a temperatura na qual o material se funde. Uma discussão da largura de linha e anarmonicidade de vários modos é feita, bem como o comportamento da energia dos modos com a temperatura também é fornecido.

O estudo realizado com a aplicação de pressão hidrostática no cristal de l-treonina é o assunto do capítulo 7. Nele, a evolução com a pressão de quase todos os modos normais de vibração do material é observada e como conseqüência desta análise a constatação da existência de duas transições de fase no intervalo de pressão entre 0,0 kbar e 42,4 kbar torna-se muito clara.

Por último, no capítulo 8 apresentamos as conclusões deste trabalho e as perspectivas de investigações futuras que surgem como conseqüência natural do estudo, aqui realizado, num representante deste fascinante grupo de material que são os aminoácidos.

Referências:

[1] A.L. Lehninger, *Bioquímica Volume 1: Componentes Moleculares das Células*; tradução de J.R. Magalhães, S.C. Alfieri, C.A. Tanezini e D.J. Muniz da edição americana *Biochemistry*, Ed. Edgard Blücher Ltda, (1976).

[2] J.D. Watson, F.H.C. Crick, *Nature* **171**, 737 (1953).

[3] Olhar por exemplo as dezenas de artigos publicados nas revistas *Science* e *Nature* apenas no biênio 1996 - 1997.

[4] K.L. Rieckhoff, W.L. Peticolas, *Science* **147**, 610 (1965).

CAPÍTULO 2:

ASPECTOS TEÓRICOS

A beleza está aí exatamente para nos livrar da verdade. Nietzsche.

Introdução:

É bem conhecido pelos físicos que quando luz com uma frequência de onda bem definida atinge um material, ela pode sofrer vários processos: ser refletida, ser transmitida, ser absorvida através de mecanismos de multipolos, ou espalhada [1].

O espalhamento, um dos mecanismo que será usado nesta tese para investigarmos o comportamento do material cristalino l-treonina, consiste na indução de multipolos elétricos e magnéticos por um campo eletromagnético (a luz de um laser, por exemplo) incidente sobre o sistema e na irradiação de energia por este sistema em direções diferentes daquela de incidência da luz.

Particularmente, para o caso em que o espalhamento é verificado com a frequência da luz sendo igual à frequência da luz incidente temos o espalhamento Rayleigh, e no caso em que a frequência da luz espalhada é diferente da frequência da luz incidente, temos o espalhamento Raman [2 - 4].

Desde a sua descoberta em 1928, o espalhamento Raman vem sendo observado em diversos tipos de materiais. Com o advento do laser, porém, o número de estudos utilizando o espalhamento Raman aumentou impressionantemente. Isto se deve ao fato de que a seção de choque efetiva para o espalhamento pelos fônons é da ordem de 10^{-27} cm² por célula unitária, o que implica que para se observar alguma coisa relevante numa experiência de espalhamento é necessário usar-se fontes de radiação bastante intensas.

As aplicações das técnicas de espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho são numerosas. Elas podem ser utilizadas na física, química, biologia,

ciências médicas [5, 6], sendo útil na classificação de modos normais de vibração, determinação de simetrias de compostos, identificação de compostos químicos, investigação de tamanhos de ligação, e informações quantitativas sobre forças intermoleculares e intramoleculares, dentre muitas outras.

Teoria quântica do espalhamento Rayleigh e Raman:

O otimismo do físico inglês Paul Dirac declarando em 1930 que, estando as leis de base conhecidas seria possível prever as propriedades físicas e químicas da matéria por métodos matemáticos, fazia pouco caso das dificuldades inerentes à sua aplicação. Na realidade, poucos problemas de mecânica quântica são exatamente solúveis; de modo que é necessário utilizar várias aproximações, das quais uma das mais importantes é a teoria das perturbações.

Sua hipótese básica é que o operador para a energia total (Hamiltoniana H) de um sistema pode ser separado em duas partes: um H_0 não perturbado, do qual sabe-se resolver a equação de Schrödinger e outro H' , que é o Hamiltoniano perturbado, do sistema original, que é pequeno em relação a H_0 . A solução se apresenta então sob forma de desenvolvimento em série de potências de um pequeno parâmetro (ligado a H'), do qual os termos de baixa ordem são suficientes para a obtenção de resultados satisfatórios. Por exemplo, para um sistema de N corpos em interação, supomos que seja possível a separação do Hamiltoniano numa parte representando as partículas livres (H_0) e uma outra parte descrevendo a interação (H') entre os corpos.

A discussão que faremos a seguir é baseada no Cap. 5 da Ref. [4]. Considera-se aqui um tratamento quântico mais geral de interação de um sistema ou molécula que espalha luz, que é considerada classicamente para o tratamento de espalhamento, o que não é suficiente para explicar todos os comportamentos do

sistema, embora sirva para avaliar o comportamento de alguns parâmetros envolvidos, como o momento de dipolo que é induzido na molécula devido ao deslocamento relativo dos elétrons, os tensores polarizabilidade que dependem das vibrações das moléculas e assim por diante, como veremos numa seção posterior deste capítulo.

Suporemos a radiação como uma fonte de perturbação dos níveis de energia do sistema espalhador e usaremos uma técnica da mecânica quântica para investigar transições entre níveis de energia do sistema perturbado. Este é um procedimento muito mais preciso do que o tratamento clássico. Capacita-nos a inferir o tensor polarizabilidade e os níveis de energia do sistema espalhador. É bem verdade que o tratamento clássico da radiação não restringe a validade geral dos resultados para o espalhamento Raman e Rayleigh, porém, alguns outros fenômenos do efeito Raman não podem ser explicados fora do campo da teoria quântica.

Vamos fazer uma descrição do momento de transição do dipolo elétrico associado com uma transição do estado inicial i do sistema para o estado final f , quando o sistema está sujeito a uma incidência de radiação eletromagnética de frequência ω_0 , introduzindo uma perturbação. A equação de onda para tal sistema é

$H|\Psi\rangle = i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t}$. A Hamiltoniana para tal perturbação pode ser aproximada

exatamente por um único termo de dipolo elétrico.

Para o sistema não perturbado no estado i a função de onda dependente do tempo $\psi_i^{(0)}$ é dada por:

$$\psi_i^{(0)} = \psi_i e^{-i\omega_i t} \quad (01)$$

onde ψ_i é a função de onda independente do tempo e $\hbar\omega_i$ é a energia do estado i .

Nota-se que ψ_i possui um fator de fase arbitrário $\exp(i\delta_i)$.

Quando o sistema é perturbado a função de onda dependente do tempo ψ_i' pode ser expressa como uma expansão;

$$\psi_i' = \psi_i^{(0)} + \psi_i^{(1)} + \psi_i^{(2)} + \dots \quad (02)$$

onde $\psi_i^{(1)}$ é o termo de perturbação de primeira ordem, $\psi_i^{(2)}$ é o termo de perturbação de segunda ordem, e assim por diante.

O momento de transição do dipolo elétrico $[\vec{P}]_{fi}$, para a transição do estado inicial i ao estado final f ($i \rightarrow f$) quando o sistema é perturbado é dado por:

$$[\vec{P}]_{fi} = \langle \psi_f' | \vec{P} | \psi_i' \rangle \quad (03)$$

onde $[\]$ se refere a uma notação matricial do momento dipolo elétrico e \vec{P} é o operador momento de dipolo elétrico, definido por:

$$\vec{P} = \sum_j e_j \vec{r}_j \quad (04)$$

onde e_j é a carga elétrica, \vec{r}_j é vetor posição de j-ésima partícula e o somatório se estende sobre todas as partículas.

A introdução na equação (03) da expansão da função de onda perturbada ψ_f' e ψ_i' na forma dada pela equação (02), fornece:

$$[\vec{P}]_{fi} = [P^{(0)}]_{fi} + [P^{(1)}]_{fi} + [P^{(2)}]_{fi} + \dots \quad (05)$$

ou seja,

$$[\vec{P}]_{fi} = \left[\left\langle \psi_f^{(0)} + \psi_f^{(1)} + \psi_f^{(2)} + \dots \middle| [\vec{P}] \middle| \psi_i^{(0)} + \psi_i^{(1)} + \psi_i^{(2)} + \dots \right\rangle \right]$$

$$\begin{aligned}
[\bar{P}]_{fi} &= \langle \psi_f^{(0)} | \bar{P} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(0)} | \bar{P} | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_f^{(0)} | \bar{P} | \psi_i^{(2)} \rangle \\
&+ \langle \psi_f^{(1)} | \bar{P} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(1)} | \bar{P} | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_f^{(1)} | \bar{P} | \psi_i^{(2)} \rangle \\
&+ \langle \psi_f^{(2)} | \bar{P} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(2)} | \bar{P} | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_f^{(2)} | \bar{P} | \psi_i^{(2)} \rangle.
\end{aligned}$$

onde:

$$[P^{(0)}]_{fi} = \langle \psi_f^{(0)} | \bar{P} | \psi_i^{(0)} \rangle \quad (06)$$

$$[P^{(1)}]_{fi} = \langle \psi_f^{(1)} | \bar{P} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(0)} | \bar{P} | \psi_i^{(1)} \rangle \quad (07)$$

$$[P^{(2)}]_{fi} = \langle \psi_f^{(1)} | \bar{P} | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_f^{(2)} | \bar{P} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(0)} | \bar{P} | \psi_i^{(2)} \rangle \quad (08)$$

A equação (06) é o momento de transição, que relaciona diretamente os estados não perturbados f e i , que não será considerado aqui. $[P^{(1)}]_{fi}$ é o termo de primeira ordem no qual encontra-se o espalhamento Rayleigh e Raman e $[P^{(2)}]_{fi}$ é o termo de segunda ordem que contém termos de espalhamento Rayleigh e Raman de ordem superior e assim por diante. Agora considerar-se-á em detalhe o momento de transição de primeira ordem $[P^{(1)}]_{fi}$.

Perturbação de primeira ordem e aproximação de dipolo elétrico:

Sabe-se que as autofunções do sistema perturbado podem ser expandidas em termos das funções $\psi_i^{(0)}$ e $\psi_f^{(0)}$ como:

$$\psi_i^{(1)} = \sum_r a_{ir} \psi_r^{(0)} \quad \text{e} \quad \psi_f^{(1)} = \sum_r a_{fr} \psi_r^{(0)} \quad (09)$$

onde a soma é sobre todos os estados r do sistema, exceto i ou f . Se o sistema está inicialmente no estado $\psi_i^{(0)}$ então os coeficientes a_{ir} e a_{fr} são obtidos como:

$$\dot{a}_{ir} = -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_r^{(0)} | H' | \psi_i^{(0)} \rangle$$

$$\dot{a}_{fr} = -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_r^{(0)} | H' | \psi_f^{(0)} \rangle$$
(10)

tem-se então, um sistema de equações que pode fornecer os coeficientes a_{ir} e a_{fr} e daí pode-se obter as autofunções $\psi(\vec{q}, t)$ onde H' é a Hamiltoniana da perturbação $H = H_0 + H'$. No problema está sendo considerada uma perturbação que surge da radiação eletromagnética de frequência ω_0 . Escreve-se a intensidade da radiação do campo elétrico dependente do tempo de um modo mais geral como:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega_0 t} + \vec{E}_0^* e^{i\omega_0 t}$$
(11)

Numa primeira aproximação, a intensidade do campo elétrico não varia sobre a molécula, aproximação dipolar, assim a expressão para a Hamiltoniana perturbada contém só um termo de dipolo elétrico H'_p e pode ser expressa como:

$$H' = H'_p = -\vec{P} \cdot \vec{E}$$
(12)

onde \vec{P} é o operador momento de dipolo elétrico, já definido pela equação (04).

Se a variação da intensidade do campo elétrico sobre a molécula não é negligenciada, então a Hamiltoniana perturbada tem dois termos adicionais, H'_m , termo de dipolo magnético, e H'_θ , termo de quadrupolo elétrico, cujas contribuições não serão consideradas aqui.

A Hamiltoniana perturbada, substituindo-se a eq. 12 na eq. 10 ser expressa como:

$$\dot{a}_{ir} = -\frac{i}{\hbar} \left[\langle \psi_r^{(0)} | -\vec{P} \cdot \vec{E} | \psi_i^{(0)} \rangle \right],$$

onde \vec{E} foi dada pela equação (11). Substituindo o valor de \vec{E} dado pela equação (11) ficamos com:

$$\frac{d_{air}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_r^{(0)} | -\left[\vec{P} \cdot (\tilde{E}_0 \exp(-i\omega_0 t) + E_0^* \exp(-i\omega_0 t)) \right] | \psi_i^{(0)} \rangle$$

$$\begin{aligned} \frac{d_{air}}{dt} = & +\frac{i}{\hbar} \langle \psi_r \exp(-i\omega_r t) | \vec{P} \cdot \tilde{E}_0 \exp(-i\omega_0 t) | \psi_i \exp(-i\omega_i t) \rangle \\ & +\frac{i}{\hbar} \langle \psi_r \exp(-i\omega_r t) | \vec{P} \cdot \tilde{E}_0^* \exp(+i\omega_0 t) | \psi_i \exp(-i\omega_i t) \rangle \end{aligned}$$

$$\frac{d_{air}}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle \psi_r | \vec{P} | \psi_i \rangle \circ e^{i\omega_r t} \tilde{E}_0 e^{-i\omega_0 t} e^{-i\omega_i t} + \frac{i}{\hbar} \langle \psi_r | \vec{P} | \psi_i \rangle \circ e^{i\omega_r t} \cdot \tilde{E}_0^* e^{i\omega_0 t} \cdot e^{-i\omega_i t}$$

mas $\langle \psi_r | \vec{P} | \psi_i \rangle = [\vec{P}]_{ri}$. Integrando a equação acima,

$$a_{ir} = \frac{i}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \int \tilde{E}_0 e^{i[\omega_r - \omega_i - \omega_0]t} dt + \frac{i}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \int \tilde{E}_0^* e^{i[\omega_r - \omega_i + \omega_0]t} dt.$$

com $\omega_{ri} = \omega_r - \omega_i$, obtemos:

$$a_{ir} = \frac{i}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \int \tilde{E}_0 e^{i[\omega_{ri} - \omega_0]t} dt + \frac{i}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \int \tilde{E}_0^* e^{i[\omega_{ri} + \omega_0]t} dt$$

$$a_{ir} = \frac{i}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0 \left. \frac{e^{i[\omega_{ri} - \omega_0]t}}{i[\omega_{ri} - \omega_0]} \right|_0^t + \frac{i}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0^* \left. \frac{e^{i[\omega_{ri} + \omega_0]t}}{i[\omega_{ri} + \omega_0]} \right|_0^t$$

$$a_{ir} = \frac{1}{\hbar} \frac{[\vec{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0}{(\omega_{ri} - \omega_0)} \left\{ e^{i[\omega_{ri} - \omega_0]t} - 1 \right\} + \frac{1}{\hbar} \frac{[\vec{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0^*}{(\omega_{ri} + \omega_0)} \left\{ e^{i[\omega_{ri} + \omega_0]t} - 1 \right\}$$

$$\begin{aligned}
a_{ir} &= -\frac{1}{\hbar} \frac{[\vec{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0}{(\omega_{ri} - \omega_0)} - \frac{1}{\hbar} \frac{[\vec{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0^*}{(\omega_{ri} + \omega_0)} \\
&+ \frac{1}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \cdot \left\{ \frac{\tilde{E}_0 e^{i[\omega_n - \omega_0]t}}{(\omega_{ri} - \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0^* e^{i[\omega_n + \omega_0]t}}{(\omega_{ri} + \omega_0)} \right\} \\
a_{ir} &= -\frac{1}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0}{(\omega_{ri} - \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0^*}{(\omega_{ri} + \omega_0)} \right] \\
&+ \frac{1}{\hbar} [\vec{P}]_{ri} \cdot \left\{ \frac{\tilde{E}_0 e^{i[\omega_n - \omega_0]t}}{(\omega_{ri} - \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0^* e^{i[\omega_n + \omega_0]t}}{(\omega_{ri} + \omega_0)} \right\} \quad (13)
\end{aligned}$$

Analogamente à equação (13),

$$a_{fr}^* = \frac{1}{\hbar} [\vec{P}]_{fr} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0 \exp\{-i(\omega_{rf} + \omega_0)t\}}{(\omega_{rf} + \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0^* \exp\{-i(\omega_{rf} - \omega_0)t\}}{(\omega_{rf} - \omega_0)} \right] \quad (14)$$

onde

$$\omega_{ri} = \omega_r - \omega_i \quad \text{etc.,} \quad (15)$$

e

$$[\vec{P}]_{ri} = \langle \psi_r | \vec{P} | \psi_i \rangle \quad (16)$$

O momento de transição de primeira ordem $[P^{(1)}]_{fi}$ pode ser avaliado pela substituição das equações (09), (13) e (14) na equação (07), obtendo-se:

$$\begin{aligned}
[\vec{P}^{(1)}]_{fi} &= \langle \psi_f^{(1)} | \vec{P} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(0)} | \vec{P} | \psi_i^{(1)} \rangle \\
[\vec{P}^{(1)}]_{fi} &= \left\langle \sum_r a_{fr} \psi_r^{(0)} | \vec{P} | \psi_i e^{-i\omega_i t} \right\rangle + \left\langle \psi_f e^{-i\omega_f t} | \vec{P} | \sum_r a_{ir} \psi_r^{(0)} \right\rangle \\
[\vec{P}^{(1)}]_{fi} &= \sum_r a_{fr}^* \langle \psi_r^{(0)} | \vec{P} | \psi_i e^{-i\omega_i t} \rangle + \sum_r a_{ir} \langle \psi_f e^{-i\omega_f t} | \vec{P} | \psi_r^{(0)} \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\bar{P}^{(1)}]_{fi} &= \sum_r \frac{I}{\hbar} [\bar{P}]_{fr} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0 e^{-i(\omega_f + \omega_0)t}}{(\omega_f + \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0^* e^{-i(\omega_f - \omega_0)t}}{(\omega_f - \omega_0)} \right] \langle \psi_r e^{-i\omega_r t} | \bar{P} | \psi_i e^{-i\omega_i t} \rangle \\
&+ \sum_r \frac{I}{\hbar} [\bar{P}]_{rn} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0^* e^{i(\omega_n + \omega_0)t}}{(\omega_n + \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0 e^{i(\omega_n - \omega_0)t}}{(\omega_n - \omega_0)} \right] \cdot \langle \psi_f e^{-i\omega_f t} | \bar{P} | \psi_r e^{-i\omega_r t} \rangle \Rightarrow \\
[\bar{P}^{(1)}]_{fi} &= \frac{I}{\hbar} \sum_r [\bar{P}]_{fr} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0 e^{-i(\omega_f + \omega_0)t}}{(\omega_f + \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0^* e^{-i(\omega_f - \omega_0)t}}{(\omega_f - \omega_0)} \right] \cdot e^{i\omega_r t} \langle \psi_r | \bar{P} | \psi_i \rangle e^{-i\omega_i t} \\
&+ \frac{I}{\hbar} \sum_r [\bar{P}]_{rn} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0^* e^{i(\omega_n + \omega_0)t}}{(\omega_n + \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0 e^{i(\omega_n - \omega_0)t}}{(\omega_n - \omega_0)} \right] \cdot e^{i\omega_f t} \langle \psi_f | \bar{P} | \psi_r \rangle e^{-i\omega_r t} \Rightarrow \\
[\bar{P}^{(1)}]_{fi} &= \frac{1}{\hbar} \sum_r [\bar{P}]_{fr} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0 e^{-i(\omega_f + \omega_0)t}}{(\omega_f + \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0^* e^{-i(\omega_f - \omega_0)t}}{(\omega_f - \omega_0)} \right] \cdot [\bar{P}]_{ri} \cdot e^{+i(\omega_r - \omega_i)t} \\
&+ \frac{1}{\hbar} \sum_r [\bar{P}]_{rn} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0^* e^{i(\omega_n + \omega_0)t}}{(\omega_n + \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0 e^{i(\omega_n - \omega_0)t}}{(\omega_n - \omega_0)} \right] \cdot [\bar{P}]_{fr} e^{-i(\omega_r - \omega_f)t}
\end{aligned}$$

Finalmente,

$$\begin{aligned}
[P^{(1)}]_{fi} &= \frac{1}{\hbar} \sum_r [P]_{fr} \cdot [\bar{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0 \left[\frac{e^{-i(\omega_f + \omega_0 - \omega_r + \omega_i)t}}{(\omega_f + \omega_0)} + \frac{e^{-i(\omega_n - \omega_0 - \omega_r + \omega_f)t}}{(\omega_n - \omega_0)} \right] \\
&+ \frac{1}{\hbar} \sum_r [P]_{fr} \cdot [\bar{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0^* \left[\frac{e^{-i(\omega_f - \omega_0 - \omega_r + \omega_i)t}}{(\omega_f - \omega_0)} + \frac{e^{i(\omega_n + \omega_0 - \omega_r + \omega_f)t}}{(\omega_n + \omega_0)} \right]
\end{aligned}$$

Observemos que:

$$\omega_f - \omega_0 - \omega_r + \omega_i = \omega_r - \omega_f - \omega_0 - \omega_r + \omega_i = -(\omega_f - \omega_i + \omega_0) = -(\omega_{fi} + \omega_0) ;$$

$$\omega_n + \omega_0 - \omega_r + \omega_f = \omega_r - \omega_i + \omega_0 - \omega_r + \omega_f = (\omega_f - \omega_i + \omega_0) = \omega_{fi} + \omega_0 ;$$

$$\omega_f + \omega_0 - \omega_r + \omega_i = \omega_r - \omega_f + \omega_0 - \omega_r + \omega_i = -(\omega_f - \omega_i - \omega_0) = -(\omega_{fi} - \omega_0) ;$$

$$\omega_n - \omega_0 - \omega_r + \omega_f = \omega_r - \omega_i - \omega_0 - \omega_r + \omega_f = \omega_f - \omega_i - \omega_0 = (\omega_{fi} - \omega_0) .$$

Com isto teremos então:

$$\begin{aligned}
[\bar{P}^{(1)}]_{fi} &= \frac{1}{\hbar} \sum_r [\bar{P}]_{fr} \cdot [P]_{ri} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0 e^{i(\omega_f - \omega_0)t}}{(\omega_{rf} + \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0 e^{i(\omega_f - \omega_0)t}}{(\omega_{ri} - \omega_0)} \right] \\
&+ \frac{1}{\hbar} \sum_r [\bar{P}]_{fr} \cdot [P]_{ri} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0^* e^{i(\omega_f + \omega_0)t}}{(\omega_{rf} - \omega_0)} + \frac{\tilde{E}_0^* e^{i(\omega_f + \omega_0)t}}{(\omega_{ri} + \omega_0)} \right] \\
[\bar{P}^{(1)}]_{fi} &= \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\frac{[\bar{P}]_{fr} \cdot \tilde{E}_0 [\bar{P}]_{ri}}{(\omega_{rf} + \omega_0)} + \frac{[\bar{P}]_{fr} [\bar{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0}{(\omega_{ri} - \omega_0)} \right] \cdot e^{i(\omega_f - \omega_0)t} \\
&+ \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\frac{[\bar{P}]_{fr} \cdot \tilde{E}_0^* [\bar{P}]_{ri}}{(\omega_{rf} - \omega_0)} + \frac{[\bar{P}]_{fr} [\bar{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_0^*}{(\omega_{ri} + \omega_0)} \right] \cdot e^{i(\omega_f + \omega_0)t} \tag{17}
\end{aligned}$$

Na equação (17) os termos $[P]_{fi} = \langle \psi_f^{(1)} | \bar{P} | \psi_i^{(1)} \rangle$,

$$[P]_{ri} = \langle \psi_r^{(0)} | \bar{P} | \psi_i^{(1)} \rangle \text{ e}$$

$$[P]_{fr} = \langle \psi_f^{(1)} | \bar{P} | \psi_r^{(0)} \rangle$$

são os elementos de matriz do operador momento de dipolo elétrico do sistema. Os dois momentos de transição dependentes do tempo na equação 17 são complexos. Contudo, a radiação associada com um operador momento de transição complexa da forma:

$$P_{lm} \exp\{-i\omega_{lm} t\}$$

corresponde a de um momento de transição real da forma:

$$P_{ml} e^{-i\omega_{lm} t} + P_{ml}^* e^{i\omega_{lm} t}, \tag{18}$$

desde que a condição

$$\omega_{lm} > 0 \tag{19}$$

seja satisfeita. Caso contrário, não há radiação.

Desta forma o primeiro termo da equação (17) terá um corresponde operador de momento de transição real se:

$$\omega_0 - \omega_{fi} > 0 \quad (20)$$

Se ω_{fi} é negativo ($\omega_{fi} < 0$), isto é, o estado final é de mais baixa energia do que o estado inicial, esta condição é sempre satisfeita. Similarmente, se ω_{fi} é zero ($\omega_{fi} = 0$), isto é, os estados iniciais e finais têm a mesma energia, esta condição também é sempre satisfeita. Se $\omega_{fi} > 0$, isto é, o estado final do sistema é de mais alta energia do que o estado inicial, então é necessário que a energia do quantum de luz incidente seja superior à diferença de energia do estado final menos a energia do estado inicial do sistema. O momento de transição real correspondendo ao primeiro termo da equação (17) é portanto:

$$[P^{(1)}]_{fi} = [P_0^{(1)}]_{fi} e^{-i(\omega_0 - \omega_{fi})t} + [P_0^{(1)}]_{fi}^* e^{i(\omega_0 - \omega_{fi})t} \quad (21)$$

onde

$$[\bar{P}_0^{(1)}]_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{([\bar{P}]_{fr} \cdot \vec{E}_0)[\bar{P}]_{ri}}{(\omega_{rf} + \omega_0)} + \frac{[\bar{P}]_{fr}([\bar{P}]_{ri} \cdot \vec{E}_0)}{(\omega_{ri} - \omega_0)} \right\} \quad (22)$$

$[P_0^{(1)}]_{fi}^*$ é o complexo conjugado, e para manter completa foi escrito $[\vec{P}]_{ri}$ no lugar de $[\bar{P}]_{ri}$. Uma vez que tais momentos de transição podem ser complexo naqueles casos especiais onde as únicas boas funções de onda são complexas. Se $\omega_{fi} > 0$, este momento de transição é associado ao espalhamento Raman Stokes em $\omega_0 - (\omega_{fi})$. Se $\omega_{fi} < 0$, este momento de transição é associado ao espalhamento Raman anti-Stokes, em $\omega_0 + (\omega_{fi})$. Se $\omega_{fi} = 0$, este momento de transição é associado ao espalhamento

Rayleigh em ω_0 . Mais adiante veremos como o tratamento clássico fornece os diversos tipos de espalhamento. O segundo termo em (17) terá um momento de transição correspondente real

$$\text{se } -\omega_0 - \omega_{fi} > 0, \quad (23)$$

ou seja,

$$\omega_i - \omega_f > \omega_0 \quad (24)$$

Qual o significado desta condição? Esta condição significa que a energia do estado inicial deve exceder aquela do estado final por uma quantidade que é maior do que ω_0 . Assim se ω_0 encontra-se na região do espectro visível, o estado inicial do sistema pode ser um estado eletrônico excitado. Esta situação não será abordada nestas linhas.

A amplitude do momento de transição definida pela equação (22) pode ser reorganizada de modo que a amplitude do campo elétrico de radiação do sistema excitado é separado dos outros fatores. Pode-se notar que:

$$\left[\tilde{P} \right]_{ri} \cdot \tilde{E}_0 = \left[\tilde{P}_x \right]_{ri} \cdot \tilde{E}_{x_0} + \left[\tilde{P}_y \right]_{ri} \cdot \tilde{E}_{y_0} + \left[\tilde{P}_z \right]_{ri} \cdot \tilde{E}_{z_0} \quad (25)$$

onde $\left[\tilde{P}_x \right]_{ri} \dots$ e $\tilde{E}_{x_0} \dots$ são componentes do operador momento de transição e amplitude de campo elétrico respectivamente. Quando essas expansões são introduzidas na equação (22) e os termos são juntados encontra-se que as componentes x das amplitudes do operador momento de transição podem ser relacionada às amplitudes do campo elétrico complexo da seguinte forma:

$$\left[P_{x_0}^{(1)} \right]_{fi} = \sum_y \left[\alpha_{xy} \right]_{fi} \tilde{E}_{y_0} \quad \text{e} \quad \left[P_{x_0}^{(1)*} \right]_{fi} = \sum_y \left[\alpha_{xy}^* \right]_{fi} \tilde{E}_{y_0}^* \quad (26)$$

$$\text{sendo: } \left[\alpha_{xy} \right]_{fi} = \left\langle \Psi_f \left| \alpha_{xy} \right| \Psi_i \right\rangle$$

$$[\alpha_{xx}]_{fi} = \langle \psi_f | \alpha_{xx} | \psi_i \rangle$$

$$[\alpha_{xy}]_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{[P_y]_{fr} [P_x]_{ri}}{(\omega_{rf} + \omega_0)} + \frac{[P_x]_{fr} [P_y]_{ri}}{(\omega_{ri} - \omega_0)} \right\} \quad (27)$$

$$[\alpha_{xy}^*]_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{[P_x]_{ir} [P_y]_{rf}}{(\omega_{rf} + \omega_0)} + \frac{[P_y]_{ir} [P_x]_{rf}}{(\omega_{ri} - \omega_0)} \right\} \quad (28)$$

Para melhor clareza dessas equações, vejamos o significado da equação $\vec{P}^{(1)} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$, em que \vec{P} e \vec{E} são vetores e $\vec{\alpha}$ é um tensor. Esta equação implica que a magnitude das componentes de \vec{P} estão relacionadas com as magnitudes das componentes de \vec{E} por três equações lineares da forma:

$$P_x = \{ \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \}$$

$$P_y = \{ \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \}$$

$$P_z = \{ \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \}$$

onde os coeficientes α_{ij} são chamados de componentes do tensor polarizabilidade, que pode ser escrito numa forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Similarmente, para o espalhamento Rayleigh, têm-se:

$$[P^{(1)}]_{ii} = [P_0^{(1)}]_{ii} e^{-i\omega_0 t} + [P_0^{(1)}]_{ii}^* e^{i\omega_0 t} \quad (29)$$

onde as componentes x da amplitude do operador momento de transição são dadas por:

$$\left[P_{x_0}^{(1)} \right]_{ii} = \sum_y \left[\alpha_{xy} \right]_{ii} E_{y_0} \quad \text{e} \quad \left[P_{x_0}^{*(1)} \right]_{ii} = \sum_y \left[\alpha_{xy}^* \right]_{ii} E_{y_0}^* \quad (30)$$

e as transições de polarizabilidade complexas são dadas por:

$$\left[\alpha_{xy} \right]_{ii} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{\left[P_y \right]_{ir} \left[P_x \right]_{ri}}{\left(\omega_{ri} + \omega_0 \right)} + \frac{\left[P_x \right]_{ir} \left[P_y \right]_{ri}}{\left(\omega_{ri} - \omega_0 \right)} \right\} \quad (31)$$

$$\left[\alpha_{xy}^* \right]_{ii} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{\left[P_x \right]_{ir} \left[P_y \right]_{ri}}{\left(\omega_{ri} + \omega_0 \right)} + \frac{\left[P_y \right]_{ir} \left[P_x \right]_{ri}}{\left(\omega_{ri} - \omega_0 \right)} \right\} \quad (32)$$

As equações (27), (28), (31) e (32) são importantíssimas porque elas relacionam a polarizabilidade com os níveis de energia e as funções de ondas do sistema espalhador. Outras discussões, referentes por exemplo à dependência da frequência, teoria da polarizabilidade de Placzek, espalhamento Raman ressonante, poderiam ser realizadas usando como ajuda o formalismo até aqui desenvolvido, mas isto extrapola os objetivos destas linhas gerais.

Infravermelho:

Consideremos um sistema de N partículas de coordenadas x_i, y_i, z_i e massas m_i . A equação de Schrödinger para este sistema será:

$$\sum_i \left(1/m_i \right) \nabla_i^2 \Psi + \left(8 \pi^2 / h^2 \right) (E - V) \Psi = 0, \quad (33)$$

onde E é a energia total do sistema e V é a energia potencial. Se o deslocamento dos núcleos das moléculas é pequeno comparado com as distâncias internucleares, podemos usar a chamada *aproximação harmônica*, na qual a energia potencial toma a seguinte forma:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} q_i q_j, \quad (34)$$

onde $q_1, q_2, q_3, q_4, \dots$ significam $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots$. Por outro lado a energia cinética pode ser escrita como:

$$T = \sum_i \frac{1}{2} m_i (x_i'^2 + y_i'^2 + z_i'^2) \quad (35)$$

ou na forma mais geral

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j} b_{ij} q_i' q_j' \quad (36)$$

onde $b_{ij} = 0$ para $i \neq j$, $b_{11} = b_{22} = b_{33} = m_1$, $b_{44} = b_{55} = b_{66} = m_2$, etc.

Se definimos novas coordenadas da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} x_1 &= q_1 = c_{11} \eta_1 + c_{12} \eta_2 + c_{13} \eta_3 + \dots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ q_i &= c_{i1} \eta_1 + c_{i2} \eta_2 + c_{i3} \eta_3 + \dots, \end{aligned} \quad (37)$$

podemos reescrever as equações 2 e 4 como:

$$V = \sum_i \frac{1}{2} \lambda_i \eta_i^2 \quad (38a)$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \eta_i'^2 \quad (38b)$$

Os coeficientes λ_i são obtidos da seguinte equação secular:

$$\begin{vmatrix} k_{11} - b_{11} \lambda & k_{12} - b_{12} \lambda & \dots \\ k_{21} - b_{21} \lambda & k_{22} - b_{22} \lambda & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix} = 0$$

O interessante é que a energia total pode ser reescrita agora como:

$$H = \frac{1}{2} (\lambda_1 \eta_1^2 + \eta_1'^2) + \dots + \frac{1}{2} (\lambda_1 \eta_1^2 + \eta_1'^2) + \dots \quad (39)$$

ou seja, como a soma de $3N$ termos independentes com a forma da energia de um oscilador harmônico simples de massa unitária. Em outras palavras: o sistema de N

partículas pode ser considerado como a superposição de $3N$ osciladores harmônicos simples independentes com novas coordenadas η_i dadas por:

$$\eta_i = A_i \cos(2\pi \nu_i t + \varphi_i), \quad (40)$$

onde $\nu_i = 1/2\pi \lambda_i^{1/2}$ são as chamadas frequências normais de vibração.

Na aproximação harmônica qualquer movimento vibracional de uma molécula pode ser decomposto em uma soma de vibrações normais com amplitudes apropriadas [7]. As frequências normais são as frequências nas quais as moléculas emitem ou absorvem, e que geralmente encontram-se próximas do infravermelho.

Observemos que do ponto de vista da eletrodinâmica clássica movimentos de um sistema atômico que estão conectados com uma mudança de momento de dipolo implica na emissão ou absorção de radiação [1]. Se uma molécula está vibrando sob a ação de um campo externo a distribuição de carga da mesma variará periodicamente e da mesma forma o seu momento de dipolo. As vibrações normais que estão associadas com mudanças de dipolo serão observadas no infravermelho e são por isto denominadas de infravermelho ativas.

Seja ν_i a frequência de uma vibração fundamental, ou a frequência de um modo normal de vibração. Frequências do tipo $2\nu_i$, $3\nu_i$, etc, são denominadas de *overtones* e *combination tones*. *Overtones* e *combination tones* são inativos no infravermelho uma vez que o movimento vibracional, na aproximação harmônica, não contém as frequências $2\nu_i$, $\nu_i + \nu_k$, etc.

A mudança na direção em relação a um sistema de coordenadas do momento de dipolo é o que produzirá a mudança no vetor momento de dipolo \mathbf{P} . Isto quer dizer que a mudança da magnitude do momento de dipolo não é relevante para a produção de uma mudança em \mathbf{P} ; nas moléculas que estão vibrando sob a ação de um campo externo a magnitude do dipolo permanece praticamente invariante. Para moléculas não simétricas cada modo normal de vibração está associado a uma

variação do momento de dipolo. Em moléculas simétricas algumas vibrações normais produzem mudança no momento de dipolo, associadas com modos ativos no infravermelho, enquanto que outras vibrações normais não produzem mudança em P , e nestes casos estão associadas com modos não ativos no infravermelho. Consideremos como exemplo o caso da molécula C_2H_4 que é bastante ilustrativo para esta discussão (Figura 2.1). Claramente, os modos normais ν_7 , ν_9 a ν_{12} , são ativos no infravermelho, uma vez que com estas vibrações surge na molécula um momento de dipolo.

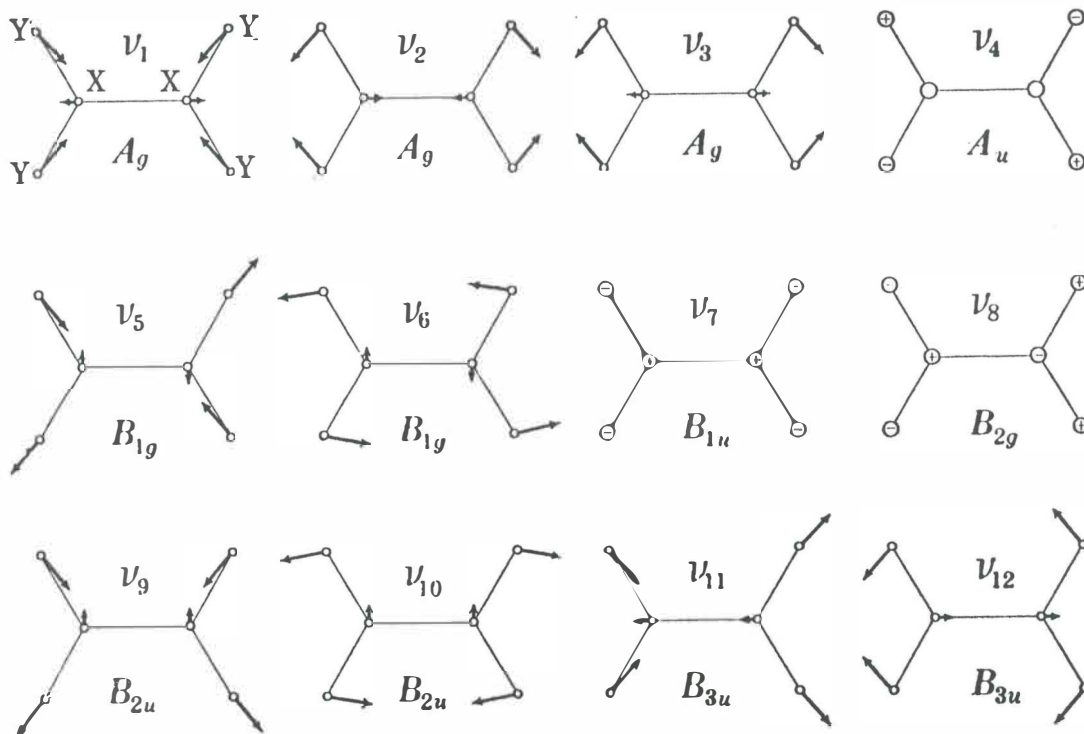


FIGURA 2.1:
Modos normais de vibração da molécula de C_2H_4 .

Espalhamento Brillouin e Espalhamento Raman:

Geralmente os livros textos e os tratados sobre espalhamento Raman discutem inicialmente o tratamento clássico do espalhamento Raman e apenas a seguir mostram o tratamento quântico. Invertendo a ordem, inicialmente mostramos o formalismo mais rigoroso e agora, como um resumo geral falamos dos espalhamentos Raman e Brillouin do ponto de vista clássico.

A principal diferença entre o espalhamento inelástico vibracional em líquidos e em sólidos é que em líquidos a luz é espalhada pelas variações de polarizabilidade associadas com um modo vibracional da molécula. Nos sólidos, por exemplo num cristal iônico da forma $A^+ B^-$, os pares iônicos oscilam; uma vez que a ligação entre os mesmos é muito forte, um dos íons A^+ induz um correspondente movimento de todos os íons B^- numa reação em cadeia contínua. Isto faz com que a molécula perda a sua identidade e a vibração torna-se uma onda que se propaga por todo o cristal. Esta onda é um modo normal de vibração do cristal, e sua quantização corresponde a um fônon.

Processos Raman de primeira ordem envolvem fônons do centro da zona de Brillouin, enquanto processos de ordem superior envolvem fônons da fronteira da zona de Brillouin. Nos experimentos mostrados nesta tese todos os fônons são do centro da zona de Brillouin.

Na verdade podemos fazer uma distinção no que se refere ao espalhamento Raman. Esta denominação está mais relacionada a espalhamento por fônons óticos, enquanto que o espalhamento inelástico por fônons acústicos é chamado de espalhamento Brillouin. De fato, foi Brillouin que num estudo teórico predisse que se luz monocromática fosse espalhada de um meio ótico, apareceriam bandas laterais devidas a um desvio Doppler ocasionado pela geração de um onda sonora,

onda esta produzida pela onda luminosa quando encontra moléculas no seu caminho [8].

O espalhamento Brillouin pode ser usado para observar fônons acústicos no centro da zona. A energia dos fônons envolvidos no espalhamento Brillouin estudados com radiação visível é geralmente muito menor do que a energia térmica; da mesma forma o comprimento de onda destes fônons é muito maior que as distâncias interatômicas. Por causa disto uma descrição clássica do continuum é geralmente aceitável.

Para direções de incidência (i) e espalhamento (s) dadas, os desvios de frequência $\Delta \omega$ das componentes Brillouin, num cristal cúbico por exemplo, são dadas por:

$$\Delta \omega = \pm 2 \omega_L n (v_s / c) \text{sen} (\theta / 2), \quad (41)$$

onde ω_L é a frequência de excitação, n é o índice de refração, c é a velocidade da luz no vácuo, θ é o ângulo de espalhamento, v_s é a velocidade da onda de som responsável pela reflexão de Bragg. v_s pode ser escrito como $X^{1/2} / \rho$, onde X é uma combinação apropriada dos módulos elásticos (c_{ij}) e ρ é a densidade do material. A intensidade de uma componente de Brillouin é obtida das variações no índice de refração produzido pelos *strains* gerados pela onda sonora. As mudanças em n estão relacionadas aos *strains* através das constantes elato-ópticas (p_{ij}). a análise baseada nas considerações anteriores nos conduz ao tensor de espalhamento T caracterizando um dado fônon.

Em relação ao espalhamento Raman, inicialmente daremos uma visão clássica do fenômeno, ou seja, uma abordagem alternativa à abordagem feita no começo deste capítulo. Consideremos uma molécula que não efetua rotação, mas que vibra sob a ação de um campo elétrico oscilante de frequência ω_0 . O momento

de dipolo \mathbf{P} induzido na molécula devido ao campo \mathbf{E} será em primeira aproximação:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (42)$$

onde α é o tensor polarizabilidade, que mede a facilidade com que os elétrons da molécula podem ser deslocados para produzir um dipolo elétrico sob a ação do campo externo.

A variação da polarizabilidade com as vibrações da molécula podem ser conhecidas expandindo-se cada termo do tensor polarizabilidade em uma série de Taylor com respeito às coordenadas normais de vibração:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum (\partial \alpha_{ij} / \partial Q_k)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum \sum (\partial^2 \alpha_{ij} / \partial Q_k \partial Q_l)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (43)$$

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

Pegando apenas os termos envolvendo até derivada de primeira ordem em Q na equação 43 e considerando o modo normal de vibração particular Q_k teremos:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum (\partial \alpha_{ij} / \partial Q_k)_0 Q_k \quad (44)$$

onde Q_k é a k -ésima coordenada normal. Para facilitar a notação façamos a seguinte identificação $(\alpha'_{ij})_k \equiv (\partial \alpha_{ij} / \partial Q_k)_0$ onde α'_k é o tensor derivada da polarizabilidade associado ao modo normal k . A equação 44 fica então:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_k \quad (45)$$

Suponhamos que a molécula realize movimento harmônico simples de tal modo que:

$$Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (46)$$

onde Q_{k0} é a amplitude da coordenada normal e δ_k é um fator de fase. Substituindo a equação 46 na equação 45 teremos:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha_k' Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k). \quad (47)$$

Uma vez que

$$E = E_0 \cos(\omega_0 t) \quad (48)$$

a equação 142 fica:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \alpha_k' E_0 Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \cos(\omega_0 t). \quad (49)$$

Neste ponto podemos fazer uso de uma identidade trigonométrica,

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

e colocar a equação 9 na seguinte forma:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} Q_{k0} \alpha_k' E_0 \cos[(\omega_0 + \omega_k)t + \delta_k] + \frac{1}{2} Q_{k0} \alpha_k' E_0 \cos[(\omega_0 - \omega_k)t - \delta_k]. \quad (50)$$

Em função das frequências ω_0 e ω_k a equação 10 fica:

$$P = P(\omega_0) + P(\omega_0 + \omega_k) + P(\omega_0 - \omega_k),$$

onde o primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh, o segundo termo corresponde ao espalhamento Raman anti-Stokes e o terceiro termo corresponde ao espalhamento Raman Stokes, como foi explicado anteriormente.

O papel desempenhado pela simetria:

Sem sombra de dúvidas, a simetria é fundamental para a resolução de problemas na física bem como para lançar luz naqueles que não permitem uma solução direta. Além disto, existe o aspecto estético. Podemos citar vários exemplos que mostram uma coisa e outra: a) A simetria das equações do eletromagnetismo e o trabalho de Maxwell; b) A “invenção” dos quasi-cristais por R. Penrose num trabalho em que ele discutia exatamente o papel da estética na matemática “The Rôle of Aesthetics in Pure and Applied Mathematical Research” [9]; c) o trabalho de Weyl na física. Aliás este último disse certa vez: “Meu trabalho sempre procurou unir a verdade à beleza; mas quando tenho que escolher por uma das duas, geralmente escolho a beleza” [10]; d) a simetria no modelo de Gell-Mann - Nakano - Nishijima,

onde cada conjunto de determinadas partículas elementares (mésons, bárions e anti-bárions) formam grupos de oito partículas que podem ser expressas num diagrama planar, onde num eixo são representados os isospins e no outro eixo é a hipercarga ou a estranheza. Existem outros numerosos exemplos na física que no momento não têm interesse.

Em mecânica quântica a simetria do espaço (isotropia e homogeneidade) e a simetria do tempo estão intimamente relacionadas com aquilo que poderíamos chamar as leis magnas da física, que são as teorias de conservação do momento angular, do momentum e da energia.

Na verdade, a simetria do tempo extrapola em muito a mecânica quântica. Ela é completamente verdadeira na mecânica clássica e na teoria da relatividade. Aqui tocamos numa questão crucial, um ponto nevrálgico, de todo o arcabouço da teoria física: a segunda lei da termodinâmica é incompatível com a simetria temporal, isto é, há uma diferença profunda entre ir do passado para o futuro e ir do futuro para o passado. Do ponto de vista microscópico, da física estatística, não existe diferença, mas do ponto de vista de sistemas macroscópicos, os seres humanos por exemplo, sem dúvida existe uma inexorável flecha do tempo. Por que então, a nível macroscópico, nos deparamos com processos irreversíveis e a nível microscópico todos os processos são reversíveis? Esta é uma segunda questão que está embutida no problema da falta de simetria temporal do ponto de vista termodinâmico. Como estas são divagações que não estão diretamente ligadas com o assunto desta seção, terminamos esta discussão dizendo que tentativas de se resolver estes problemas nos últimos tempos têm envolvido noções de instabilidades, definindo-se sistemas dinâmicos reversíveis como casos particulares limites do comportamento dinâmico. Da mesma forma a irreversibilidade é vista como conseqüência de condições macroscópicas fora do equilíbrio [11].

Pois bem, restrinjamo-nos à simetria espacial, que é muito mais simples do que aquela que foi pincelada no parágrafo anterior. Mais particularmente, fiquemos restritos às simetrias de moléculas. A teoria de vibrações em sólidos considera uma molécula como um sistema de massas pontuais que vibram com pequena amplitude de vibração em torno de suas posições de equilíbrio. Associadas à simetria das moléculas que formam os compostos existem regras de seleção que são determinadas pelos chamados tensores Raman. A pergunta que se coloca, é pois: que transições vibracionais podem ser observadas pelo espalhamento Raman e quais delas são proibidas? Para responder a esta questão definamos um operador \mathbf{R} que representa uma operação de simetria na molécula. Isto significa que após se realizar esta operação a molécula fica numa posição análoga aquela que ela possuía antes da operação de simetria ser realizada. (A teoria matemática que trata com operações de simetria é a teoria de grupos e será discutida no capítulo 5 desta tese). Este operador \mathbf{R} comutará com o operador Hamiltoniano, uma vez que a molécula numa posição equivalente não terá energia diferente. Em outras palavras:

$$[\mathbf{R}, \mathbf{H}] = 0, \quad (51)$$

o que implica que existe uma base completa de funções de onda simultânea para os dois operadores. Portanto, podemos ter uma idéia a respeito dos estados de energia do sistema apenas olhando as operações de simetria que podem ser realizadas, sem termos que nos preocupar com a resolução da equação de Schrödinger equivalente.

Referências:

- [1] J. D. Jackson, *Eletrodinâmica Clássica*, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1983.
- [2] D. Bermejo, *Introducción a la Espectroscopia Raman*, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Sec. Geral da OEA, Washington, D.C. (1988).
- [3] M.M. Suchchinskii, *Raman Spectra of Molecules and Crystals*, Israel Program for Scientific Translations Ltd. (1972).
- [4] D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, Inc., 1977.
- [5] R. Barbucci, A. Magnani, C. Rancolini, S. Silvestri, *Biopolymers* **31**, 827 (1991).
- [6] A.T. Tu, in *Spectroscopy of Biological Systems*, ed. por R.J. H. Clark e R.E. Hester, vol. 13, Wiley, Chichester (1986).
- [7] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*: Van Nostrand Reinhold, New York (1945).
- [8] S.P.S. Porto, Light Scattering with laser sources, in *Light scattering spectra of solids*, Ed. by G.B. Wright.
- [9] R. Penrose, *Bull. Inst. Math. and its Applic.* **10**, 266 (1974).
- [10] S. Chandrasekhar, *Physics Today*, pg. 25, july 1979.
- [11] I. Prigogine e I. Stengers, *Entre o tempo e a eternidade*, Ed. Companhia das Letras, Trad. R.L. Ferreira do original francês “Entre le temps et l’éternité”, 1992.

CAPÍTULO 3:

OS AMINOÁCIDOS E A L-TREONINA

Introdução:

Neste capítulo daremos uma visão geral acerca dos aminoácidos, sua importância biológica e detalharemos o aminoácido l-treonina, que é o assunto desta tese. Juntamente com a discussão da importância dos aminoácidos para a vida faremos uns rápidos comentários a respeito de sua origem, de suas principais características e do papel desempenhado pelos aminoácidos de uma maneira geral sobre ela, bem como a relação entre estas moléculas e aquelas dos nucleotídeos, que são os outros constituintes fundamentais das células vivas.

Os aminoácidos:

Os aminoácidos são compostos fundamentais para a vida. Eles são os constituintes de todas as proteínas que estão presentes em todos os seres vivos. Embora o número de aminoácidos não seja muito pequeno, apenas 20 deles entram na constituição das proteínas. Existem outros aminoácidos nas células, mas fora das proteínas. Uma proteína, na verdade, é uma longa cadeia de aminoácidos, formada por um número superior a 200 unidades de aminoácidos (observemos que destes 200, muitos deles são repetidos uma vez que somente 20 aminoácidos diferentes participam da formação das proteínas, como falamos). Se considerarmos que na média existem apenas 200 aminoácidos por proteínas e 20 diferentes espécies, então o número de diferentes proteínas que podem ser produzidas é da ordem de $20^{200} \sim 10^{260}$! [2] Para efeito de comparação, acredita-se que no universo existam cerca de

10^{80} átomos. É óbvio que nem todos estes tipos de proteínas existem, mas de qualquer forma este cálculo mostra a diversidade de proteínas que se pode construir com estes 20 “tijolos” básicos.

Cada aminoácido é constituído por um grupo amino (NH_2) e um grupo carboxílico (COOH) ligados a um átomo de carbono, que por sua vez está ligado a um átomo de hidrogênio e a um dos 20 grupos de átomos que diferenciam os aminoácidos entre si. Estes últimos grupos são chamados de radicais e representados pela letra R. Todo aminoácido pode ser escrito da seguinte forma



Quando os aminoácidos formam uma estrutura cristalina eles passam ao estado de íon bipolar formando a chamada estrutura de “zwitterion”, quando o grupo carboxílico perde um próton que se liga ao grupo amino formando a amônia



Na tabela 3.1 apresentamos os nomes dos 20 aminoácidos, os radicais destes aminoácidos bem como suas abreviaturas.

Os aminoácidos, juntamente com os nucleotídeos, formando respectivamente as proteínas e os ácidos nucleicos é o que se pode chamar de linguagem da vida. Enquanto as proteínas atuam como catalisadores para fazer outras substâncias químicas reagirem entre si de uma maneira altamente específica, os ácidos nucleicos organizam as proteínas, dizendo-lhes o que fazer. As funções básicas das células dos seres vivos são o **metabolismo**, que é desempenhado pelas proteínas, e a **replicação**, que é desempenhado pelos ácidos nucleicos [1].

TABELA 3.1

AMINOÁCIDOS E SEUS RADICAIS

DENOMINAÇÃO	ABREVIATURA	RADICAL
Alanina	ALA	CH ₃
Arginina	ARG	NH ₂ C(NH) ₂ (CH ₂) ₃
Asparagina	ASN	NH ₃ CO(CH ₂)
Ácido Aspártico	ASP	COOH(CH ₂)
Cisteina	CYS	SH(CH ₂)
Glutamina	GLN	NH ₂ CO(CH ₂) ₂
Ácido Glutâmico	GLU	COOH(CH ₂) ₂
Glicina	GLY	H
Histidina	HIS	(C ₃ N ₂ H ₄)CH ₂
Isoleucina	ILEU	(CH ₃) ₂ CH ₂ CH
Leucina	LEU	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂)
Lisina	LYS	NH ₂ (CH ₂) ₄
Metionina	MET	CH ₃ S(CH ₂)
Fenilalanina	PHE	(C ₆ H ₅)CH ₂
Prolina	PRO	3CH ₂
Serina	SER	OH(CH ₂)
Treonina	THR	CH ₃ (OH)CH
Triptófano	TRY	(C ₆ H ₄)HNC ₂ HCH ₂
Tirosina	TYR	(OHC ₆ H ₄)CH ₂
Valina	VAL	(CH ₃) ₂ CH

Como vamos falar um pouco sobre o papel desempenhado pelos *aminoácidos na natureza da vida e um pouco sobre a própria origem da vida* como parte da discussão que motiva este trabalho, será necessário definirmos alguma coisa sobre os nucleotídeos e os ácidos nucleicos.

Um nucleotídeo consiste numa molécula de açúcar mais uma de fosfato e um grupo lateral, que é conhecido como base. Estas bases, que estão ligadas ao açúcar, são de quatro formas diferentes - adenina, guanina, citosina e timina, no caso do DNA e uracil no lugar da timina, no caso do RNA. Já o DNA, o ácido desoxirribonucleico consiste numa sequência destes nucleotídeos. A denominação "ácido" **vein do iato de** que o grupo fosfato em condições normais possui uma carga negativa e "desoxirribose" denomina o tipo de açúcar, a ribose, na qual falta um

grupo “oxi”. A mensagem genética é transmitida pela sequência exata das bases ao longo de uma cadeia do ácido.

Uma questão importantíssima que já foi respondida a respeito da vida foi a conexão entre as funções básicas das células dos seres vivos, qual seja, a relação entre o metabolismo e a replicação. Esta relação é o que se chama de código genético. Cada conjunto de três nucleotídeos, três bases, no ácido nucleico corresponde a uma informação precisa à célula para a produção de um determinado aminoácido. E o conjunto de vários aminoácidos que são emparelhados sequencialmente é que vão formar as proteínas. A mensagem genética de um determinado fragmento do ácido nucleico é traduzida, portanto, por esta sequência de três grupos laterais, os codons. Como existem quatro bases, existem $4^3 = 64$ possíveis codons, dos quais 61 são traduzidos como aminoácidos e 3 deles são traduzidos como fim de cadeia, término de uma proteína. Na Tabela 3.II mostramos o dicionário que relaciona as 4 letras dos ácidos nucleicos com a linguagem de 20 letras (aminoácidos) das proteínas.

TABELA 3.II

O CÓDIGO GENÉTICO

1º ↓	2º →	U	C	A	G	3º ↓
	U	PHE	SER	TYR	CYS	U
	U	PHE	SER	TYR	CYS	C
	U	LEU	SER	PARE	PARE	A
	U	LEU	SER	PARE	TRP	G
	C	LEU	PRO	HIS	ARG	U
	C	LEU	PRO	HIS	ARG	C
	C	LEU	PRO	GLN	ARG	A
	C	LEU	PRO	GLN	ARG	G
	A	ILEU	THR	ASN	SER	U
	A	ILEU	THR	ASN	SER	C
	A	ILEU	THR	LYS	ARG	A
	A	MET	THR	LYS	ARG	G
	G	VAL	ALA	ASP	GLY	U
	G	VAL	ALA	ASP	GLY	C
	G	VAL	ALA	GLU	GLY	A
	G	VAL	ALA	GLU	GLY	G

A vida é necessariamente replicação e metabolismo? É possível vida metabólica sem replicação ou vida replicativa sem metabolismo? Estas perguntas surgem quando se procura entender ou se ter um vislumbre sobre a origem da vida. Uma primeira tentativa de resposta a estas perguntas foi fornecida por Von Neumann no seu “A teoria lógica e geral do autômato”. Para ele não importa o quanto os dois aspectos da vida tal como a conhecemos hoje, metabolismo e replicação, possam estar interligados, eles são logicamente separáveis.

Tais questões também foram estudadas em laboratório. M. Eigen foi capaz de fazer RNA crescer a partir de nucleotídeos, sem que houvesse nenhuma molécula inicial para ser copiada, mas com uma proteína catalisadora para lhes dizer o que fazer. L. Orgel mostrou que nucleotídeos poderão, sob certas circunstâncias, fabricar RNA se lhes for dada uma molécula inicial para ser copiada, mas sem nenhuma proteína para guiá-los; e que íons de zinco em solução são bons catalisadores para a síntese de RNA. Em outras palavras, Eigen fez RNA usando proteína e nenhum RNA, enquanto Orgel fez RNA usando RNA e nenhuma proteína. No que concerne à origem da vida descobrindo se o RNA é a molécula viva original seria necessário produzi-lo sem nenhuma proteína e sem nenhum RNA. Isto não foi ainda conseguido em laboratório [1].

Outros problemas que podemos citar para encerrar esta discussão é que considerando que na Terra primitiva existisse uma atmosfera redutora saturada de luz ultravioleta, deveriam existir aminoácidos sendo criados em grande quantidade. Isto já foi realizado em laboratório. Por outro lado, a síntese pré-biótica de nucleotídeos, que formam os ácidos nucleicos, partindo diretamente de seus componentes elementares não foi conseguida em laboratório.

Resumindo, a vida pode ter se formado com o surgimento simultâneo de proteínas e ácidos nucleicos. Nas condições da atmosfera primitiva da Terra, experimentalmente mostrou-se que é fácil se produzir aminoácidos e difícilmente se produzir nucleotídeos. Por outro lado pode-se produzir facilmente ácidos nucleicos a partir de nucleotídeos, mas é difícilmente se produzir proteínas a partir da junção aleatória de aminoácidos. Existem, pois, dois problemas para a origem da vida: 1) a formação de nucleotídeos para a futura formação de ácidos nucleicos; 2) a formação de proteínas a partir dos aminoácidos. Muitos estudos ainda serão necessários para se responder a estas questões.

Estudo de aminoácidos no estado sólido:

No final da década de 30 e início da década de 40 as distâncias das ligações bem como os ângulos de ligações dos átomos em algumas estruturas cristalinas como a diketopiperazina, a glicina e a DL-alanina estudadas por métodos de difração de raios-X, foram usadas nas tentativas de se descobrir as prováveis configurações nas cadeias polipeptídicas nas proteínas [3, 4].

A importância do estudo dos espectros vibracionais de aminoácidos por técnicas de espalhamento Raman e absorção infra vermelho deve-se ao fato de que com ele se pode obter informações acerca da conformação molecular e da natureza das ligações de hidrogênio nestas substâncias [5]. Uma frequente dificuldade no estudo destes materiais advém do fato de que tais moléculas possuem um grande número de átomos e na célula unitária do cristal existem várias moléculas, o que no final das contas fornece uma grande quantidade de modos vibracionais, dificultando sobremaneira a interpretação dos espectros Raman e de infra vermelho.

Um outro resultado que o estudo com temperatura de espalhamento Raman em aminoácidos, dando-se ênfase à intensidade e à forma de certos modos vibracionais, pode fornecer é a respeito de determinados aspectos microscópicos do

movimento molecular [5]. Estudos já realizados na l-alanina forneceram alguns resultados sobre a interação de longo alcance entre as moléculas que existem na forma de zwitterion, sobre o movimento de deformação da estrutura de “esqueleto” CCNC [5] e sobre o movimento de torção do grupo NH_3^+ [5, 6].

Uma das principais características destes cristais moleculares é, sem dúvida, o fato de que as moléculas mantêm-se ligadas formando a estrutura cristalina através de pontes de hidrogênio. Entre os trabalhos realizados tem havido uma certa preocupação com o efeito da ligação do hidrogênio na frequência de estiramento N-H, por exemplo. Um estudo com temperatura dos modos vibracionais pode destacar facilmente que modos estão ligados às pontes de hidrogênio porque tais modos possuem uma grande anarmonicidade na vibração de estiramento do tipo $\text{V}_{\text{X-H...Y}}$ do átomo de hidrogênio na ligação [7]. Bandas do espectro de absorção infravermelho que estão associadas com modos de estiramento do hidrogênio da ponte são bastante largas. Da mesma forma bandas correspondentes a modos de deformação do grupo AH...B ou mesmo vibrações de estiramento de ligações adjacentes são razoavelmente largas, maiores do que 25 cm^{-1} . De uma maneira geral a vibração de estiramento X-H da estrutura X-H...Y possui frequência de vibração entre 1700 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , enquanto que a frequência de deformação está entre 800 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} [8]. Na identificação dos modos da l-treonina conferiremos este resultado geral.

A l-treonina:

A l-treonina é um importante constituinte de várias proteínas comuns, como a γ -globulina humana, a β -lactoglobulina, a insulina, a hemoglobina, a lactoalbumina, etc. [9] Ela cristaliza-se no grupo espacial D_2^4 ($P2_12_12_1$) com dimensões da célula unitária dadas por [9]:

$$a = 1,364 \text{ nm}, \quad b = 0,775 \text{ nm}, \quad c = 0,516 \text{ nm}.$$

A densidade do cristal à temperatura ambiente é $\rho = 1,464 \text{ g/cm}^3$. O peso molecular da l-treonina é 119,1 e na célula unitária do cristal existem quatro moléculas. (É interessante destacar que o número de moléculas na célula unitária da l-treonina coincide com o número de moléculas de dois outros materiais já estudados no Laboratório de Espalhamento de Luz da Universidade Federal do Ceará: uma aminosulfona, a taurina $\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3$ [10], e um aminoácido, a asparagina monohidratada [11]; outros aminoácidos como a l-alanina [5] também apresentam 4 moléculas por célula unitária).

Na Fig. 3.1 a molécula de treonina é apresentada juntamente com as distâncias interatômicas e os ângulos de ligação. Tais informações também são fornecidas na Tab. 3.III. Observou-se que a distância $\alpha\text{C} - \text{N}$ é igual a 1,490 Å, o que está de acordo com a soma dos raios covalentes. Já a distância $\text{C}_{\text{III}} - \text{C}_{\text{IV}}$ é curta, 1,505 Å. Quanto aos ângulos de ligação, dois deles apresentam consideráveis desvios do ângulo tetraédrico esperado ($109,5^\circ$), o $\text{C}_{\text{II}} - \text{C}_{\text{III}} - \text{O}_{\text{III}}$ com $104,1^\circ$ e o $\text{C}_1 - \text{C}_{\text{II}} - \text{C}_{\text{III}}$ com $113,4^\circ$. Na Fig. 3.2 mostramos uma vista da estrutura cristalina da l-treonina vista ao longo do eixo c na direção negativa e ao longo do eixo b na direção positiva. Na Fig. 3.3 mostramos a estrutura ao longo do eixo a na direção decrescente de x . Em todas estas figuras aparece uma molécula que é designada pela letra M . As outras três moléculas que estão situadas na mesma célula unitária e estão relacionadas com a molécula M por três eixos de parafuso (screw axes) paralelos a a , b e c são designadas por A , B e C . Se a molécula M possui coordenadas atômicas (x, y, z) então as outras três moléculas terão coordenadas atômicas $(x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 1 - z)$, $(1 - x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z)$ e $(\frac{1}{2} - x, 1 - y, z + \frac{1}{2})$. Observemos que outras moléculas em células unitárias adjacentes que eventualmente aparecem nestas figuras são designadas com as mesmas letras mas com subscritos que indicam os vetores de translação relacionando estas moléculas com as moléculas A , B , C e M . Isto significa que a

molécula designada por C_{innp} ocupa a posição que seria ocupada pela molécula C se esta fosse transladada pelo vetor da rede cristalina $m a + n b + p c$.

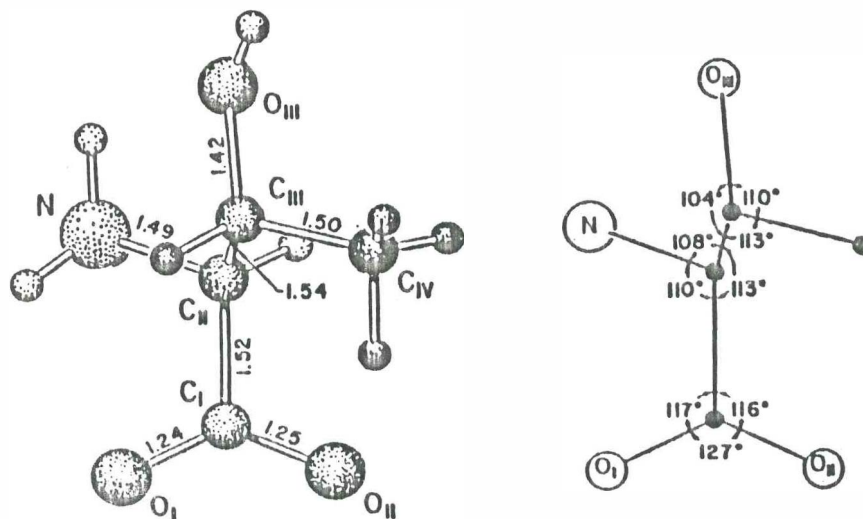


FIGURA 3.1:
Molécula de treonina mostrando as distâncias interatômicas e os ângulos de ligação

TABELA 3.III

DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS INTRAMOLECULARES
E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO DA L-TREONINA

	Distância (Å)		ângulo(graus)
C _I - C _{II}	1,517		
C _{II} - C _{III}	1,542		
C _{III} - C _{IV}	1,505	O _I - C _I - O _{II}	126,9
C _{II} - N	1,490	O _I - C _I - C _{II}	117,0
C _I - O _I	1,236	O _{II} - C _I - C _{II}	116,1
C _I - O _{II}	1,253	C _I - C _{II} - C _{III}	113,4
C _{III} - O _{III}	1,424	C _I - C _{II} - N	110,4
		C _{II} - C _{III} - C _{IV}	112,5
		C _{II} - C _{III} - O _{III}	104,1
N...O _I	2,672	N - C _{II} - C _{III}	108,0
N...O _{III}	2,678	O _{III} - C _{III} - C _{IV}	110,5
C _I - C _{IV}	3,084		
O _{II} - C _{IV}	3,106		

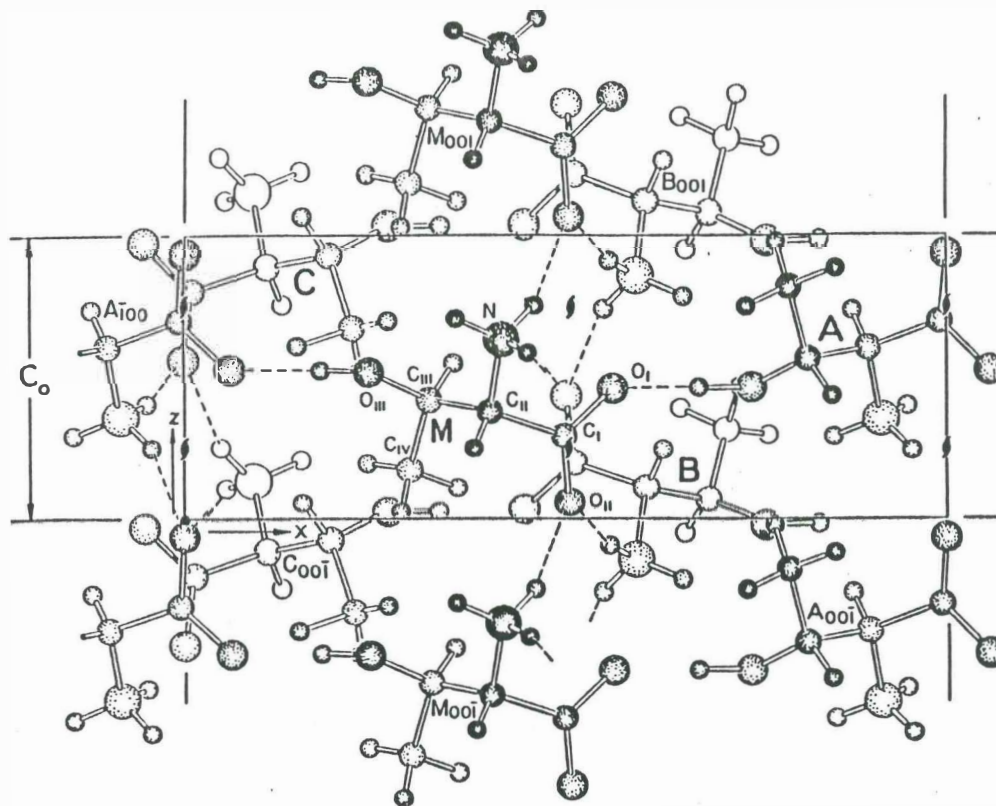
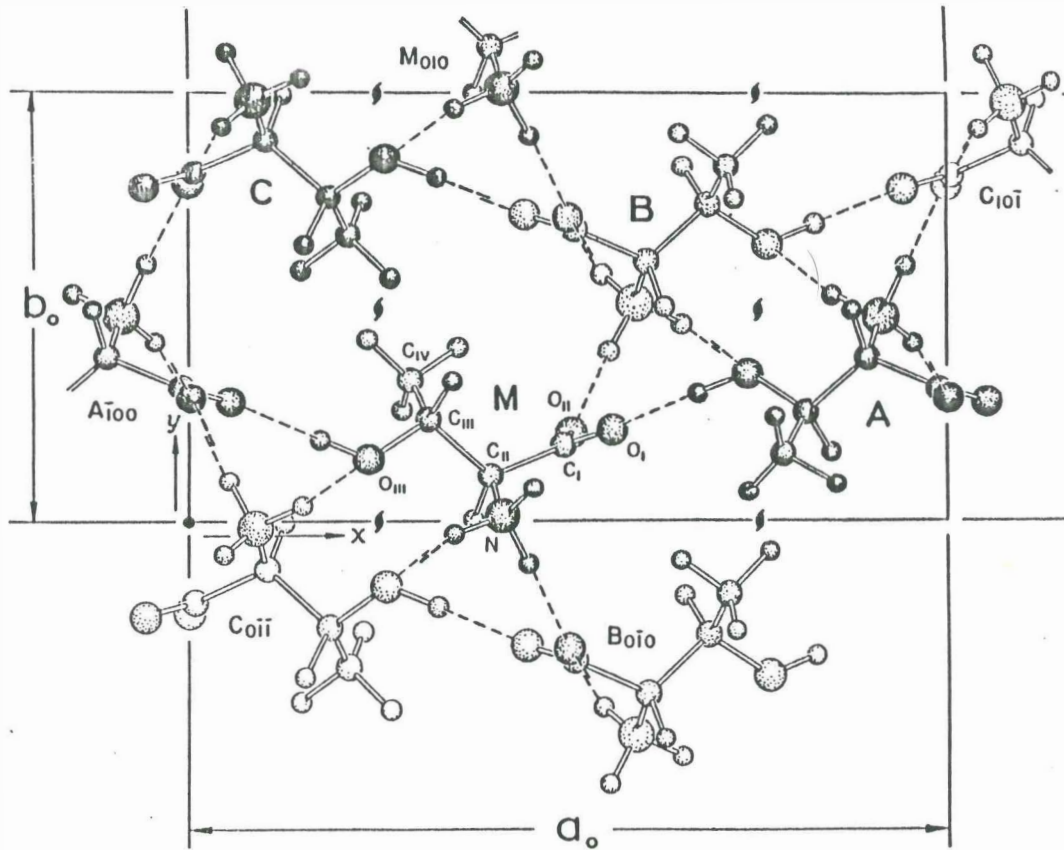


FIGURA 3.2:

Vistas da estrutura da L-tryptofina: (a) figura superior, mostrando a estrutura ao longo do eixo c na direção negativa; (b) figura inferior, mostrando o eixo b na direção positiva. As pontes de hidrogênio aparecem como linhas pontilhadas.

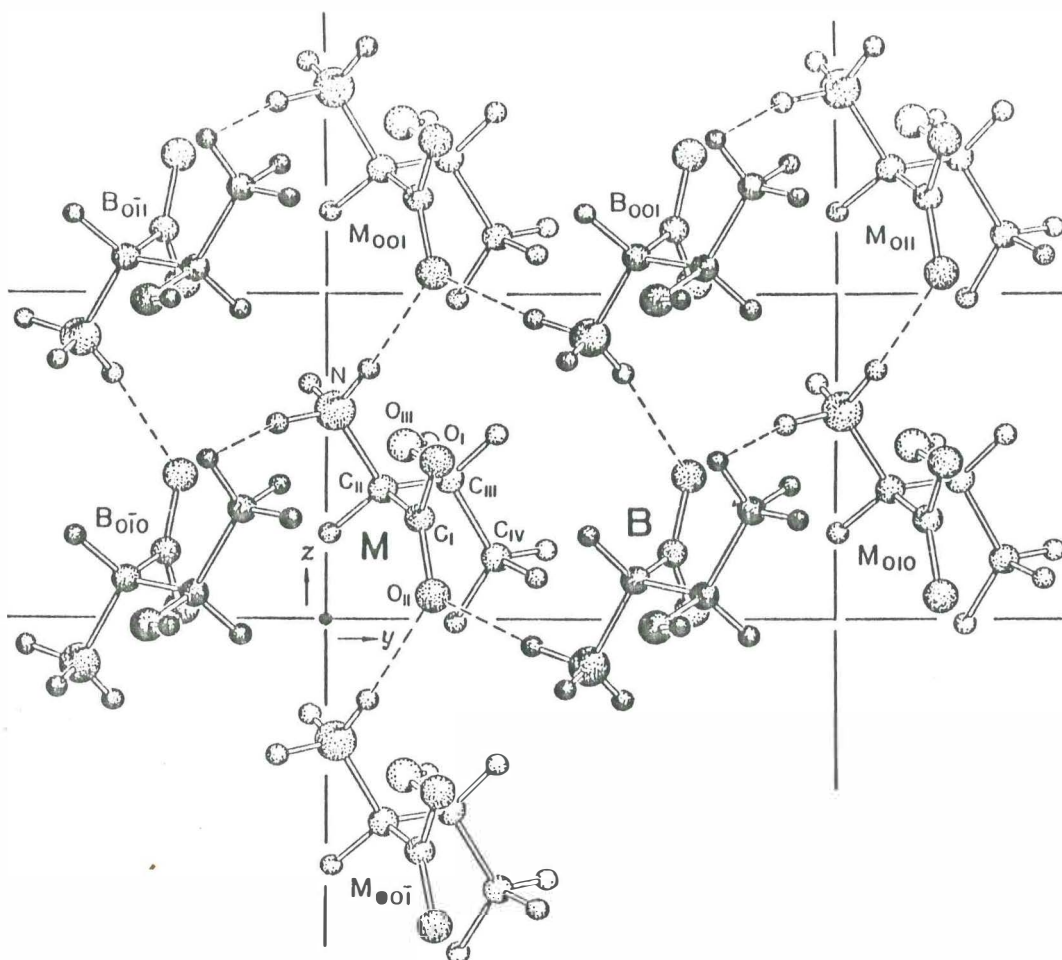


FIGURA 3.3:

Vista da estrutura da treonina observando-se ao longo do eixo *a* na direção negativa. As moléculas do tipo A e C não são apresentadas nesta figura.

Em cristais como a glicina, a alanina [9], a asparagina [11], uma das mais importantes causas para a coesão das moléculas na estrutura cristalina são as pontes de hidrogênio entre os grupos aminos e os átomos de oxigênio carboxílico. A estrutura da treonina parece manter-se unida em duas dimensões pelas pontes de hidrogênio entre os grupos aminos e os átomos de oxigênio carboxílicos, e na terceira dimensão, com pontes de hidrogênio entre grupos hidroxilos e átomos de oxigênio carboxílicos. Na Tab. 3.IV mostramos um resumo das ligações intermoleculares, incluindo as pontes de hidrogênio, envolvendo a molécula M. A coesão na direção *c* na estrutura é fortemente dependente das pontes de hidrogênio, que mantêm unidas as moléculas em cadeias verticais infinitas, M, M₀₀₁, M₀₀₂, ... etc. Isto pode ser apreciado da Fig. 3.2b. Na direção *b* a coesão também é fortemente

dependente das pontes de hidrogênio que mantêm unidas as moléculas numa cadeia infinita M, B, M₀₁₀, B₀₁₀, M₀₂₀, B₀₂₀, ..., conforme a Fig. 3.2a [9].

O trabalho de Shoemaker et al. [9] nos mostra que a conclusão das ligações nos três diferentes eixos ser como descrito acima está baseado em alguns fatos. Primeiro, o átomo de nitrogênio da molécula M e o oxigênio do grupo carboxílico O_{II} da molécula M₀₀₁ estão separados de 2,90 Å e o átomo de nitrogênio da molécula M e o oxigênio O_{II} do B₀₋₁₀ estão separados de 2,80 Å. Estas distâncias são comparáveis às distâncias N...O nas ligações N-H...O devido a pontes de hidrogênio em outros cristais orgânicos como 2,98 e 3,03 Å na uréia [12], 2,76 e 2,88 Å na glicina [13] e 2,84 e 2,88 Å na alanina [14].

Uma outra ligação envolvendo o grupo amino da molécula M é com o átomo O_I do grupo carboxílico da molécula B_{0-II}. A distância N...O é 3,08 Å. Nenhum dos três átomos de H do grupo amino encontra-se na linha reta entre os átomos de oxigênio e nitrogênio. A mais curta distância H...O mede aproximadamente 2,7 Å. Para haver uma ponte de hidrogênio, a distância H...O em alguns casos não deve exceder 2,0 Å [9] e os átomos de hidrogênio devem estar mais ou menos na linha que liga os átomos de nitrogênio aos átomos de oxigênio. Isto significa que neste caso não existe ponte de hidrogênio. A explicação para a proximidade entre os átomos de nitrogênio e oxigênio neste caso é apenas devido a intervenção de forças de van der Waals e à força de atração eletrostática entre o grupo amino carregado positivamente e o átomo de oxigênio carregado negativamente como assinala Schoemaker et al. na Ref. 9.

Falta ainda discutirmos uma ponte de hidrogênio, qual seja, do átomo O_{III} do grupo hidroxila da molécula M com o átomo O_I do grupo carboxila da molécula A₁₀₀. Foi observado que a distância O_{III} ... O_I mede 2,66 Å. Já o ângulo C_{III} - O_{III} ... O_I é de 120° , que é bastante próximo do ângulo tetraédrico ideal para a formação da

ligação de hidrogênio. Observemos que a distância O - H ... O no gelo é de 2,76 Å [15] e de aproximadamente 2,6 Å no ácido oxálico [16]. Esta ponte de hidrogênio, supõe-se, desempenha um papel fundamental na coesão da estrutura ao longo da direção *a*.

Quanto ao grupo carboxila da molécula M, sabe-se que o átomo O_I forma uma ponte de hidrogênio com o grupo hidroxila da molécula A, como se pode ver muito claramente na Fig. 3.2a, enquanto que o átomo O_{II} forma duas pontes de hidrogênio, uma com o grupo amino da molécula M₀₀₋₁ e a outra com o grupo amino da molécula B, como também facilmente se observa na Fig. 3.2b. Já os grupos metil estão muito próximos dos eixos de parafuso verticais. A distância C ... C entre grupos metil das moléculas M e C (ou C₀₀₋₁) é de 3,79 Å.

Até este ponto podemos resumir dizendo que as pontes de hidrogênio são as principais responsáveis pela forte coesão do cristal, o que fornece a este último uma relativamente alta densidade e dureza. Entretanto, as forças eletrostáticas também devem desempenhar um razoável papel na coesão da estrutura cristalina. Como observado na ref. [9], uma vez que os grupos carboxílicos, carregados negativamente, estão aproximadamente em planos paralelos a (100) e distam de 6,8 Å e como os grupos aminos, carregados positivamente, estão a 1,3 Å dos centros de uma figura imaginária retangular definida nestes planos pelos grupos carboxílicos (Fig. 3.3), significa que as forças eletrostáticas estão confinadas a estes planos. Como consequência, elas contribuem para a coesão na direção *a*. Juntamente com as pontes de hidrogênio entre os grupos aminos e carboxílicos, estas forças eletrostáticas conectam as moléculas em camadas paralelas ao plano (100). Na Fig. 3.4 mostra-se tais moléculas (moléculas A e C, para melhor visualização não aparecem na figura). Como consequência das forças coesivas dentro das camadas serem mais fortes do que as forças entre elas, seria esperado que

existisse um plano de clivagem para o cristal paralelo ao plano (100). De fato, isto é observado.

TABELA 3.IV

DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS INTERMOLECULARES
E ÂNGULOS DA L-TREONINA

Do átomo (X) da molécula M	Ao átomo (Y)	Da molécula (1)	Molécula com ligação equivalente (2)	Distância X ... Y (angstrom)	ângulo CX ... Y (graus)	ângulo X ... YC (graus)
		Pontes	de	hidrogênio		
N	O _{II}	M ₀₀₁	M ₀₀₋₁	2,90	116	128
O _{III}	O _I	A- ₁₀₀	A	2,66	120	136
N	O _{II}	B ₀₋₁₀	B	2,80	98	122
N	O _{III}	C ₀₋₁₀	C ₀₋₁₋₁	3,10	132	120
		Outras	distâncias			
N	C _{II}	M ₀₀₁	M ₀₀₋₁	3,92		
C _{III}	C _{IV}	M ₀₀₁	M ₀₀₋₁	3,94		
N	C _{IV}	M ₀₀₁	M ₀₀₋₁	3,73		
O _I	O _{II}	M ₀₀₁	M ₀₀₋₁	3,14		
O _I	C _{IV}	A	A- ₁₀₀	3,67		
C _{IV}	O _I	B	B ₀₋₁₀	3,69		
C _I	C _{II}	B	B ₀₋₁₀	3,71		
O _I	C _{II}	B	B ₀₋₁₀	3,59		
O _I	O _{II}	B	B ₀₋₁₀	3,92		
O _{II}	O _I	B	B ₀₋₁₀	4,00		
N	O _{II}	B ₀₋₁₁	B ₀₀₁	3,08	161	134
C _{IV}	C _{IV}	C	C ₀₀₋₁	3,79		
C _{III}	C _{IV}	C	C ₀₀₋₁	3,81		
O _{III}	C _{II}	C ₀₋₁₀	C ₀₋₁₋₁	3,28		
O _{III}	C _{III}	C ₀₋₁₀	C ₀₋₁₋₁	3,74		
O _{III}	C _{IV}	C ₀₋₁₀	C ₀₋₁₋₁	3,83		
N	C _{IV}	C ₀₋₁₀	C ₀₋₁₋₁	3,87		

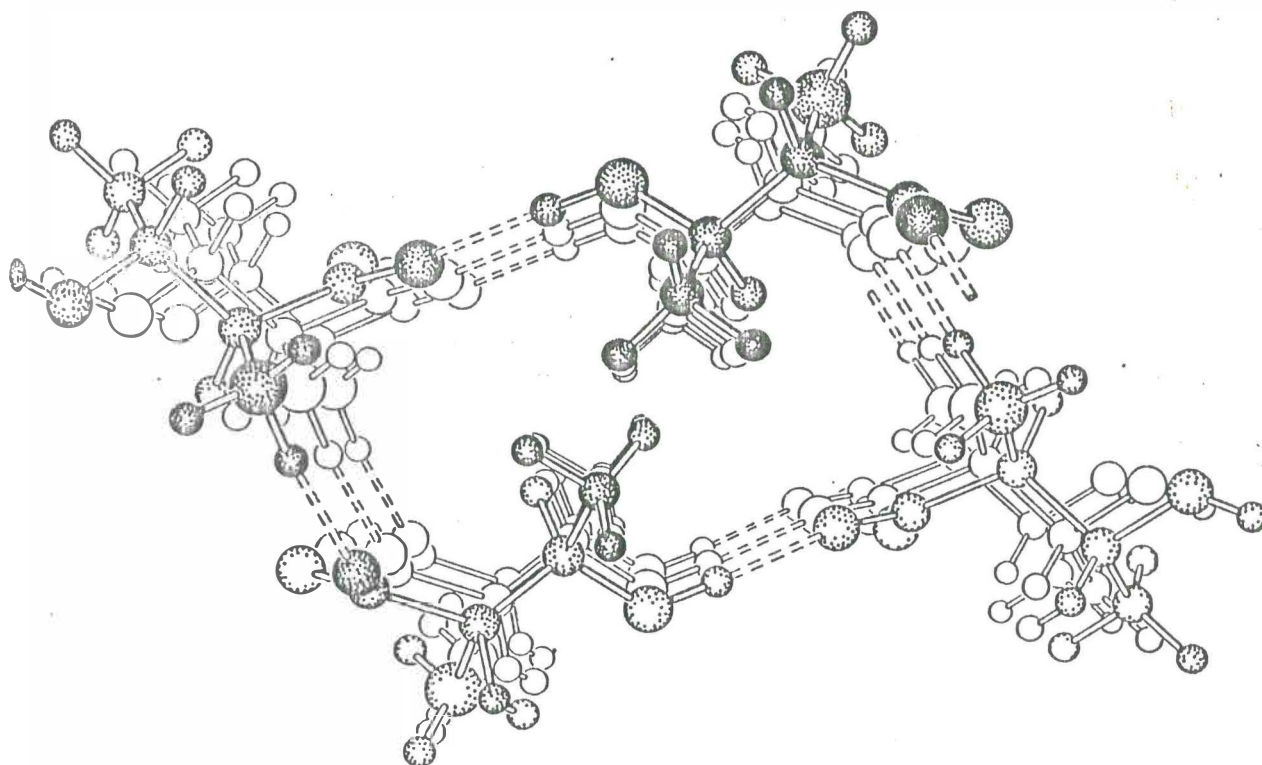


FIGURA 3.4:

Vista da estrutura da treonina vista ao longo de um eixo de parafuso paralelo ao eixo c , mostrando parte de uma espiral infinita de moléculas conectadas por pontes de hidrogênio.

Referências:

- [1] F. Dyson, *Infinito em todas as direções*. Ed. Best Seller, São Paulo (1988).
Tradução de F. S. Vugman da edição original inglesa "Infinite in All Directions".
- [2] F. Crick, *Vida: o mistério da sua origem e natureza*. Ed. Gradiva, Lisboa (1988).
Tradução de M.C.D. Magalhães da edição original inglesa "Life itself".
- [3] R.B. Corey, *Chem. Rev.* **26**, 227 (1940).
- [4] R.B. Corey, *Advances in Protein Chemistry* **4**, 385 (1948).

- [5] C.H. Wang and R.D. Storms, *J. Chem. Phys.* **55**, 3291 (1971).
- [6] S. Forss, *J. Raman Spectrosc.* **12**, 266 (1982).
- [7] Y. Marechal, *Chem. Phys. Lett.* **13**, 237 (1972).
- [8] G. Turrell, "Infrared and Raman spectra of crystals", Academic Press, 1972.
- [9] D.P. Shoemaker, J. Donohue, V. Schomaker and R.B. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2328 (1950).
- [10] P. T. C. Freire, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1991.*
- [11] A. J. D. Moreno, *Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1996.*
- [12] R.W.G. Wyckoff and R.B. Corey, *Z. Krist.* **89**, 462 (1934).
- [13] G. Albrecht and R.B. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1087 (1939).
- [14] H.A. Levy and R.B. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2095 (1941).
- [15] W.H. Barnes, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A125**, 670 (1929).
- [16] J.D. Dunitz and J.M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **142** (1947).

CAPÍTULO 4:

DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

*De nada serve, ó deuses da morte, enquanto tiverdes
Em vosso poder, prisioneiro, o homem acossado pelo destino,
Escutar sorrindo o vosso canto sóbrio.*

Hölderlin

Neste capítulo descrevemos a parte experimental dos nossos experimentos, mostrando detalhadamente os instrumentos e como os mesmos foram arrançados para a obtenção dos resultados que apresentamos em toda esta tese. Discutimos também a orientação e preparação das amostras usadas nos experimentos.

A amostra:

As amostras utilizadas neste trabalho foram crescidas pelo método da evaporação lenta do solvente, dissolvendo-se 12 g de pó de l-treonina em 100 ml de água tridestilada. A solução era preparada a uma temperatura de 50 ° C e permanecia numa temperatura típica de 40 ° C. Os cristais crescidos tinham dimensões típicas de 3 x 4 x 6 mm. Após obtidos os cristais, os mesmos eram orientados por raio-X, quando só então passavam para a etapa de corte. Para se fazer o corte no material a amostra era fixada sobre matrizes de aço inoxidável com cera de abelha. O corte do cristal nas direções cristalográficas foi realizado com um fio diamantado, o que permitia a obtenção de um corte preciso e com ausência de tensão sobre a amostra. Como última etapa de preparação das amostras para os experimentos, fazíamos o polimento, que consistia inicialmente no desbaste da superfície em lixas de números 400, 600, 1000 e 1200 e a seguir o polimento propriamente dito com pasta de diamante com granulações de 6, 3, 1 e 1/4 micra. Para as medidas de pressão hidrostática as amostras sofreram o mesmo processo de polimento, com a diferença que a espessura final ficou em torno de 0,1 mm.

Medidas óticas:

O laser usado como excitação nas nossas experiências com temperatura foi um laser de argônio da Spectra Physics operando com uma potência entre 800 e 1200 mW na linha 514,5 nm. Nestas experiências, após a luz sair do laser ela incidia num prisma que desviava de 90° o seu percurso e, a seguir, num espelho que desviava de mais 90° o caminho da luz. A seguir era colocado um rodador de polarização para selecionarmos a primeira componente do tensor Raman (P_2) a ser investigado no cristal $P_1(P_2 P_3) P_4$, onde os P_i s poderiam, de acordo com a orientação do cristal, ser X, Y ou Z. A notação acima, que será usada na descrição de todos os espectros Raman, é a chamada notação de Porto, onde P_1 representa a direção da luz que entra no cristal, P_2 representa a direção da polarização da luz que entra no cristal, P_3 a direção da polarização da luz que sai do cristal e, finalmente, P_4 a direção em que a luz deixa o cristal.

A seguir com o auxílio de dois outros espelhos a luz era conduzida ao cristal. Dependendo de se era usado o dedo frio (para baixas temperaturas) ou o forno (para altas temperaturas) a luz entrava no cristal ou por baixo ou lateralmente, respectivamente, após passar por uma lente focalizadora. Depois que a luz era espalhada no cristal ela passava por um polarizador para selecionarmos a segunda componente do tensor Raman $P_1(P_2 P_3) P_4$.

Nas medidas realizadas a baixas temperaturas foi utilizado um sistema de refrigeração de hélio a ciclo fechado, produzido pela Air Products and Chemicals Inc., modelo CSA - 102, tipo CG1. Como calibrador de temperatura usamos um termopar cromel vs ouro - 0,07 % de ferro com um controlador de temperatura produzido em nosso laboratório. A temperatura era lida em milivolts com quatro algarismos significativos num multímetro digital da Hewlett-Packard, modelo 3465-

A, tendo como referência o ponto de fusão da água. Já nas medidas de altas temperaturas com o forno (também fabricado em nosso laboratório) usamos como calibrador de temperatura um termopar cobre-níquel (cobre-constantan) usando novamente como referência o ponto de fusão da água.

Para a análise da luz espalhada pela amostra nas medidas com temperatura foi utilizado um monocromador duplo Spex 1402 equipado com uma fotomultiplicadora operando com uma tensão DC de 1500 V. Após a saída da fotomultiplicadora o sinal, tipicamente da ordem de 10^{-9} A, era lido num eletrômetro 610C Solid State da Keithley Instruments. Posteriormente, o mesmo era enviado a um microcomputador onde em tempo real aparecia na tela e após o espectro ser tomado, o mesmo era armazenado em ASCII. O processamento dos espectros foi realizado usando-se um microcomputador Pentium 32 Mb Ram, operando com o "soft" gráfico Origin, versão 3.5.

Nas medidas de espalhamento Raman com pressão hidrostática foi usado como espectrômetro um monocromador triplo micro-Raman DILOR XY equipado com um detetor do tipo *gold-array* e um laser de argônio operando com uma potência de 700 mW.

A célula a extremos de diamantes:

Para se atingir altas pressões hidrostáticas utilizamos a célula a extremos de diamantes do tipo "National Bureau of Standards" (NBS), conhecida como DAC (Diamond Anvil Cell). Esta célula é interessante para se trabalhar a altas pressões devido ao fato de possuir duas janelas óptica, os extremos de diamante, o que permite fazer a experiência numa geometria *backscattering* e ao mesmo tempo projetar o interior da célula num anteparo atrás da mesma, permitindo desta forma se observar o seu interior. Isto é uma grande vantagem quando se compara com a

máquina de pressão com safira, que só possui uma janela ótica. O modelo usado por nós pesa cerca de dois quilos e apesar do seu tamanho diminuto pode atingir uma pressão de até 10 GPa, ou cerca de 10 vezes a pressão do fundo do mar nas mais profundas fossas abissais do nosso planeta.

Na figura 4.1 apresentamos um desenho da célula de pressão a extremos de diamantes, que possui um princípio de funcionamento similar ao de um quebra-nozes [1]. A força é gerada através de um parafuso (1) e das molas prato no extremo da base da célula. Esta é transmitida através de um braço de alavanca (5) a um pistão móvel no outro extremo. Tal alavanca multiplica por dois a força gerada. O suporte do diamante inferior (12'), que encontra-se parafusado no pistão, possui base semi-esférica para permitir o ajuste angular. O diamante superior é fixo numa peça (10') que possibilita o ajuste translacional. Estes ajustes permitem o alinhamento dos diamantes antes da utilização da máquina, o que diminui bastante o risco de quebra dos diamantes. Para evitar-se a aplicação de uma pressão não uniforme no interior da célula, é necessário que as janelas sejam alinhadas paralelamente a menos de uma franja de interferência, utilizando-se luz visível. Isto é conseguido através de um processo interativo de ajuste translacional e angular dos extremos de diamante sob um microscópio. A cunha de ar presente entre as faces dos diamantes é a responsável pelo aparecimento do padrão de interferência. A franja no ponto de contato dos dois diamantes é escura. Ao se pressionar o pistão provoca-se um movimento das franjas a partir do ponto de contato. Uma pequena pressão em diferentes pontos na circunferência externa do pistão mostrará a qualidade do alinhamento: o movimento de até uma franja de interferência é aceitável. De qualquer forma, após este ajuste visual se processa um teste com AgI em pó. Este material à pressão ambiente é de cor amarela e sofre uma transição de fase em aproximadamente 0,6 GPa, provocando uma mudança de cor. Sob luz

transmitida, e ainda trabalhando-se com o auxílio de um microscópio, a nova fase é mais escura do que o amarelo da fase inicial, e padrões simétricos, círculos centrados no eixo do diamante, podem ser usados como forte evidência de que um bom alinhamento foi conseguido.

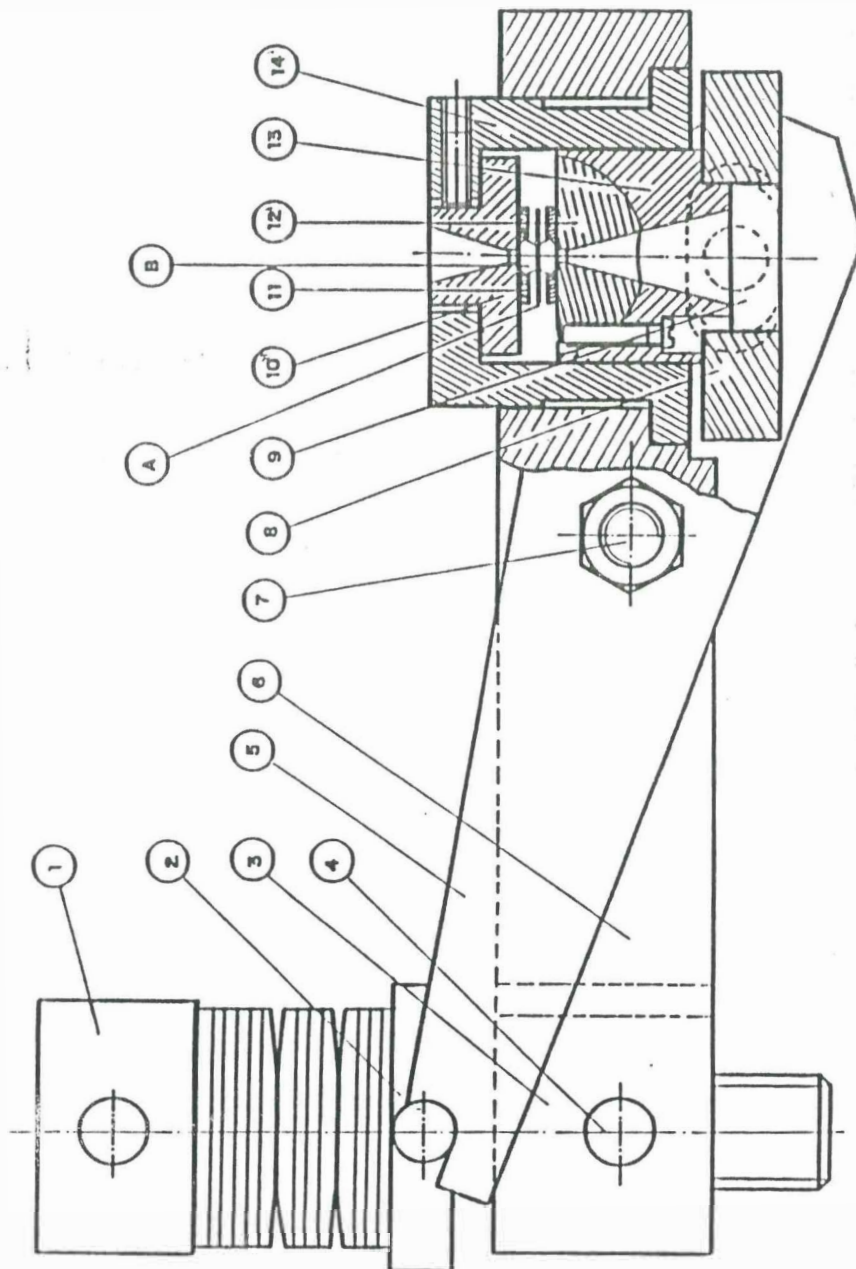


Figura 4.1:
Célula de pressão hidrostática a extremos de diamante.

A figura 4.2 mostra um corte lateral do compartimento de amostra da célula de pressão a extremos de diamante e uma vista lateral da gaxeta. O que permitiu o uso destas células foi exatamente a introdução da técnica da gaxeta metálica. Esta técnica foi introduzida por Van Valkenburg em 1965 [2]. O compartimento é simplesmente um furo na gaxeta de metal (INCONEL X 750) colocada entre as faces dos dois diamantes. Para se fazer o furo coloca-se a chapa de 0,25 mm de espessura entre os dois diamantes e se aperta o parafuso de tal forma que na chapa fiquem impressas as marcas dos extremos de diamante. Consegue-se descobrir na prática a pressão necessária para se obter uma boa marca, apenas após algumas vezes de uso da célula. O metal da gaxeta extruda em direção às bordas dos diamantes reduzindo a sua espessura para aproximadamente 0,18 mm. A chapa é então retirada da célula de pressão e levada a uma furadeira, onde se faz um furo de cerca de 0,3 mm no centro da marca. Após esta operação, se rebarba o furo e coloca-se a chapa novamente na célula sobre o diamante inferior na mesma orientação de quando ela foi marcada, tendo-se o cuidado de se recentralizar o furo entre os diamantes. Aperta-se novamente a chapa até que o furo se reduza para um diâmetro de aproximadamente 0,2 mm, observando-se, obviamente, com um microscópio.

Ainda com o auxílio do microscópio faz-se o carregamento da célula. A amostra que se vai estudar e um pequeno pedaço de rubi que serve como calibração são então colocados no compartimento de pressão. Por último se coloca o líquido compressor, ou transmissor de pressão, que no caso de nossas experiências foi uma mistura de 4:1 de metanol:etanol. Esta mistura permanece perfeitamente hidrostática até pressões de 10,4 GPa, e como consequência, em todos os experimentos de pressão realizados nesta tese tivemos um ambiente hidrostático.

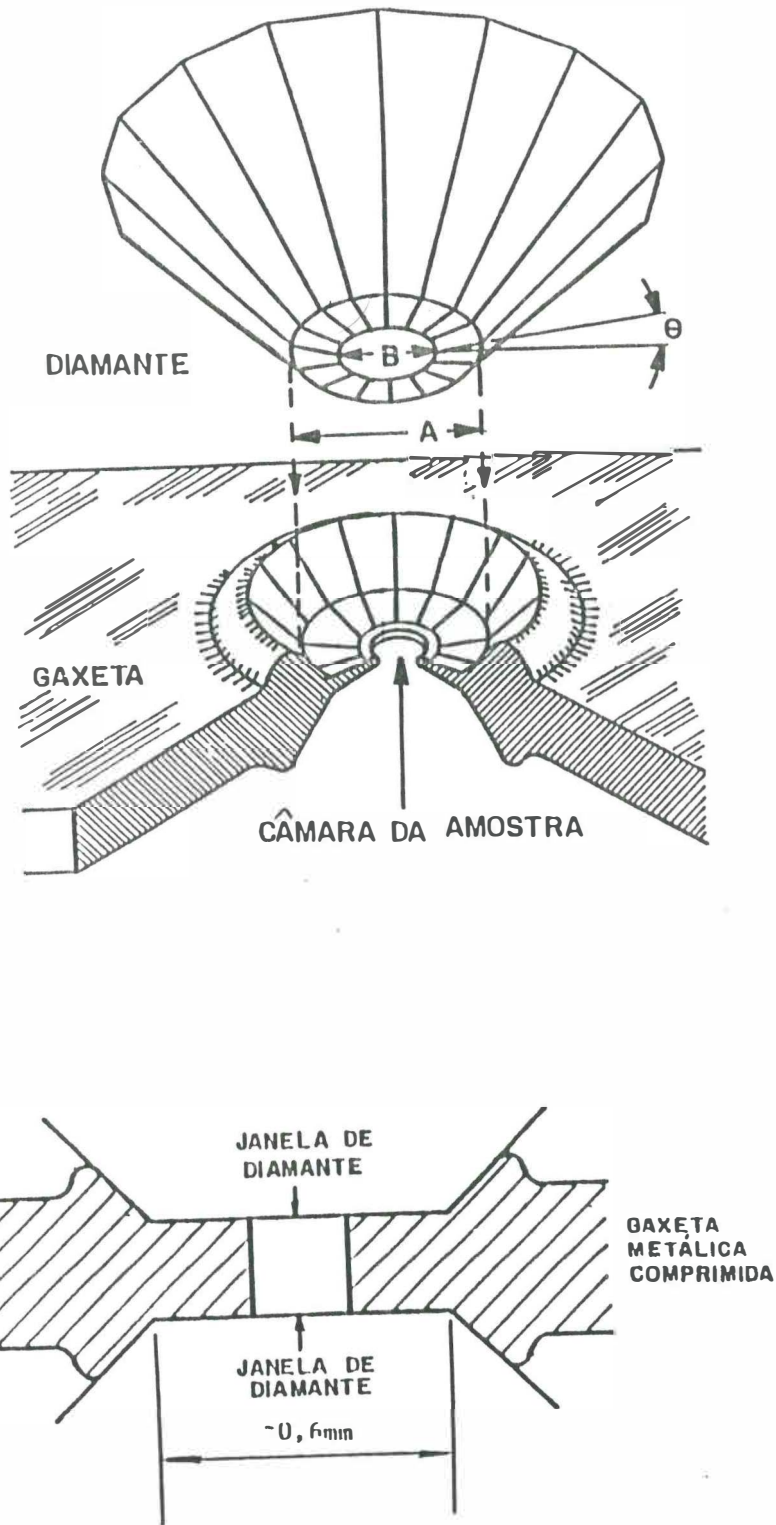


Figura 4.2:
Corte lateral do compartimento de amostra da célula de pressão a extremos de diamante e uma vista lateral da gaxeta.

Calibração da pressão:

A calibração da pressão no interior da célula a extremos de diamante é realizada com a técnica da luminescência do rubi. Ela foi introduzida por Forman et al. em 1972 [3]. Neste trabalho os autores mostraram que entre 1 e 22 kbar as linhas R do $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ desviam-se linearmente com a pressão hidrostática e que as mesmas alarguescem-se quando um ambiente não hidrostático é experimentado no interior da célula. Isto porque uma tensão aplicada paralelamente ao eixo-c produz um aumento de ΔR , isto é, da diferença de energia entre R_1 e R_2 , enquanto que uma tensão normal ao eixo-c produz uma diminuição de ΔR [4]. As linhas R são bastante intensas, sendo que R_1 e R_2 , à pressão atmosférica, possuem comprimentos de onda de 692,7 e 694,2 nm, respectivamente. Piermarini et al. mostraram que até uma pressão de 190 kbar, o desvio de energia destas linhas é linear [5, 6]. Posteriormente mostrou-se que mesmo para pressões superiores a indicada acima o comportamento das linhas R do rubi é linear. Este deslocamento é de 7,53 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$. Embora esta seja a principal maneira de se calibrar a pressão numa célula a extremos de diamantes, existem outras técnicas, que podem ser vistas nas referências [7] e [8], mas que não entraremos em maiores detalhes porque não as utilizamos no presente trabalho.

Referências:

- [1] J.R. Mei, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.
- [2] A. Jayaraman, Rev. Mod. Phys. **55**, 65 (1983).
- [3] R.A. Forman,, G.J. Piermarini, J.D. Barnett, and S. Block, Science **176**, 284 (1972).
- [4] D.M. Adams, R. Appleby and S.K. Sharma, J. Phys. E: Scient. Inst. **9**, 1140 (1976).
- [5] G.J. Piermarini, and S. Block, Rev. Sci. Instrum. **46**, 973 (1975).
- [6] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, and R.A. Forman, J. Appl. Phys. **46**, 2774 (1975).
- [7] D. de Viry, J.P. Denis, N. Tercier and B. Blanzat, Solid State Commum. **63**, 1183 (1987).
- [8] P.T.C. Freire, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

CAPÍTULO 5:

MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DA L-TREONINA

*O que a imaginação toma como belo deve ser verdade
- tenha existido antes ou não. Keats*

Introdução:

Neste capítulo fazemos um estudo detalhado das vibrações da l-treonina. Inicialmente procederemos a uma discussão dos modos normais em termos de teoria de grupo. Com a ajuda deste estudo faremos uma previsão da quantidade de modos normais esperados no nosso material. Juntamente com as frequências dos modos normais de vibração de outros materiais que possuem estruturas semelhantes ao material l-treonina faremos a identificação dos modos normais de vibração à temperatura ambiente.

A seguir fazemos uma análise detalhada dos espectros Raman da l-treonina no intervalo de temperatura entre 20 K e 300 K bem como do espectro de infravermelho na temperatura ambiente. Apresentamos também um estudo detalhado das frequências dos fônons óticos dos espectros em função da temperatura.

Tabela de caracteres:

Para se efetuar o cálculo do número de modos vibracionais internos de uma determinada representação irredutível utiliza-se a relação [1] :

$$n_i' = n_i - (T + T' + R') ; \quad (1)$$

onde n_i é exatamente o número de modos que aparecem em uma determinada representação irredutível, T é o número de modos acústicos, T' é o número de

modos translacionais externos e R' é o número de modos rotacionais. Além disto, é necessário conhecermos algumas grandezas. São elas:

a) Φ_g , que é o ângulo de rotação da operação g . No caso do grupo D_2 , $\Phi_E = 0$ e $\Phi_{C_2} = 180^\circ$;

b) ω_g , o número de átomos da célula unitária que permanece invariante na operação g . $\omega_E = 68$, ou seja, todos os átomos da célula primitiva da l-treonina, e $\omega_{C_2} = 0$. Isto ocorre em virtude da complexidade da molécula, o que faz com que a mesma possua baixíssima simetria;

c) s representa o número de grupos estruturais. No caso da l-treonina, dividimos a mesma em seis grupos estruturais, quais sejam, CH_3 , CH , OH , CH , NH_3 e COO ;

d) $\omega_g(s)$ representa o número de grupos estruturais que permanecem invariantes sob a operação g . Como a molécula da l-treonina foi dividida em 6 grupos estruturais, então existem 24 grupos que ficam invariantes sob a operação E , $\omega_E(s) = 24$. Nenhum destes grupos fica invariante frente a uma rotação de 180° e, portanto, $\omega_{C_2}(s) = 0$;

e) p representa o número de grupos monoatômicos;

f) $\omega_g(s - p)$ representa o número de grupos estruturais poliatômicos que ficam invariantes sob a operação G ;

g) $\chi(n_i)$ é o caráter da operação n_i , que é dado pela relação:

$$\chi(n_i) = \omega_g \cdot (\pm 1 + 2 \cos \Phi_g) \quad (2)$$

Nesta relação o sinal $+$ é usado para rotações próprias e o sinal $-$ é usado para rotações impróprias, ou seja, rotações seguidas de inversão. Os caracteres $\chi(T)$, $\chi(T')$ e $\chi(R')$ são dados, respectivamente, por:

$$\chi(T) = \pm 1 + 2 \cos \Phi_g \quad (3)$$

$$\chi(\Gamma') = [\omega_g(s) - 1] \cdot (\pm 1 + 2 \cos \Phi_g) \quad (4)$$

$$\chi(R') = [\omega_g(s - p)] \cdot (\pm 1 + 2 \cos \Phi_g) \quad (5).$$

Com os caracteres acima é possível, então, calcular o número de modos em todas as representações irredutíveis do grupo Γ_k através da equação:

$$N_k = (1/N) \sum_j h_j \chi_k(R) \chi_j(R), \quad (6)$$

onde N é a ordem do grupo, h_j é o número de operações de simetria contidas na classe j ($h_j = 1$ no nosso caso), $\chi_k(R)$ é o caráter da representação irredutível e $\chi_j(R)$ é o caráter das representações obtida na parte inferior esquerda da tabela de caracteres. Neste caso, em particular:

$$N_k = (1/4) \sum_j \chi_k(R) \chi_j(R) \quad (7).$$

Por exemplo, calculemos o número de modos translacionais externos T' .

$$T'(A) = 1/4 [\chi_k(E) \chi_{T'}(E) + \chi_k(C_{2z}) \chi_{T'}(C_{2z}) + \chi_k(C_{2y}) \chi_{T'}(C_{2y}) + \chi_k(C_{2x}) \chi_{T'}(C_{2x})] \Rightarrow T'(A) = 1/4 [69 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1] = 18. \quad (8)$$

$$T'(B_1) = 1/4 [\chi_k(E) \chi_{T'}(E) + \chi_k(C_{2z}) \chi_{T'}(C_{2z}) + \chi_k(C_{2y}) \chi_{T'}(C_{2y}) + \chi_k(C_{2x}) \chi_{T'}(C_{2x})] \Rightarrow T'(B_1) = 1/4 [69 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 + (-1) \cdot 1] = 17. \quad (9)$$

$$T'(B_2) = 1/4 [\chi_k(E) \chi_{T'}(E) + \chi_k(C_{2z}) \chi_{T'}(C_{2z}) + \chi_k(C_{2y}) \chi_{T'}(C_{2y}) + \chi_k(C_{2x}) \chi_{T'}(C_{2x})] \Rightarrow T'(B_2) = 1/4 [69 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 1] = 17. \quad (10)$$

$$T'(B_3) = 1/4 [\chi_k(E) \chi_{T'}(E) + \chi_k(C_{2z}) \chi_{T'}(C_{2z}) + \chi_k(C_{2y}) \chi_{T'}(C_{2y}) + \chi_k(C_{2x}) \chi_{T'}(C_{2x})] \Rightarrow T'(B_3) = 1/4 [69 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 + (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1] = 17. \quad (11)$$

Para os modos rotacionais da l-treonina:

$$R'(A) = 15. \quad (12)$$

Ainda para a representação A, os modos acústicos são:

$$T(A) = 0. \quad (13)$$

Desta forma os modos internos ativos na representação A são dados então por:

$$n_i'(A) = 51 - (0 + 18 + 15) = 18. \quad (14)$$

Uma outra maneira de encontrar os modos é simplesmente separando a molécula nas seis unidades CH₃, CH, OH, CH, NH₃ e COO e contando os números de modos. No CH₃ os quatro átomos produzem 4 x 3 = 12 modos, sendo 3 de translação, 3 de rotação e 12 - (3 + 3) = 6 modos vibracionais. O cálculo anterior é o mesmo para o NH₃. Para o CO₂ temos 3 x 3 = 9 modos normais, sendo 3 modos de translação, 3 modos de rotação e 3 modos de vibração. Para o CH existem associados a ele 2 x 3 = 6 modos normais, sendo 3 de translação, 2 de rotação e 1 vibracional; isto também vale para o OH, que possui dois átomos. Somando, então, os modos translacionais perfazem 18 modos, os rotacionais perfazem 15 modos e os vibracionais são em número de 18. Estes dados são sumarizados na tabela abaixo.

Tabela I
Tabela de Caracteres para a l-treonina.

D ₂ ⁴	E	C ₂ ^z	C ₂ ^y	C ₂ ^x	n _i	T	T'	R'	n _i '	Ram.	IV
A	1	1	1	1	51	0	18	15	18	xx yy zz	
B ₁	1	1	-1	-1	51	1	17	15	18	xy	z
B ₂	1	-1	1	-1	51	1	17	15	18	xz	y
B ₃	1	-1	-1	1	51	1	17	15	18	yz	x
Φ _g	0	180	180	180							
ω _g	68	0	0	0							
ω _g (s)	24	0	0	0							
ω _g (s- p)	24	0	0	0							
χ(n _i)	204	0	0	0							
χ(T)	3	-1	-1	-1							
χ(T')	69	1	1	1							
χ(R')	72	0	0	0							

Modos externos da l-treonina:

Nesta seção apresentamos o estudo dos modos vibracionais da l-treonina na região dos modos externos. Estes modos são devidos às vibrações da rede e de uma maneira geral, possuem energias menores do que 300 cm^{-1} .

Na figura 5.1 apresentamos os espectros Raman da l-treonina nas 6 geometrias de espalhamento para as 4 representações irreduzíveis do grupo D_2^4 tomados a temperatura ambiente para o cristal de l-treonina.

O presente trabalho não ficou restrito apenas a um estudo dos modos normais deste aminoácido a temperatura ambiente. Também era interesse investigar a estabilidade da estrutura num grande intervalo de temperatura, ou seja, procurar eventuais transições de fase induzidas pela variação da temperatura. Na figura 5.2 apresentamos os espectros Raman da l-treonina nas 4 representações irreduzíveis do grupo D_2^4 tomados a uma temperatura de 20 K. Observamos que há uma perfeita concordância no número de picos nas duas temperaturas, afora os picos bastante racos que são vistos no espectro de baixa temperatura e que não são mais visíveis no espectro de alta temperatura. Isto, de maneira nenhuma, caracteriza uma transição de fase. O que está acontecendo é que devido ao próprio efeito de temperatura todas as bandas vão ficando menos intensas e mais largas, contribuindo para tal fato, principalmente, efeitos de anarmonicidade [2].

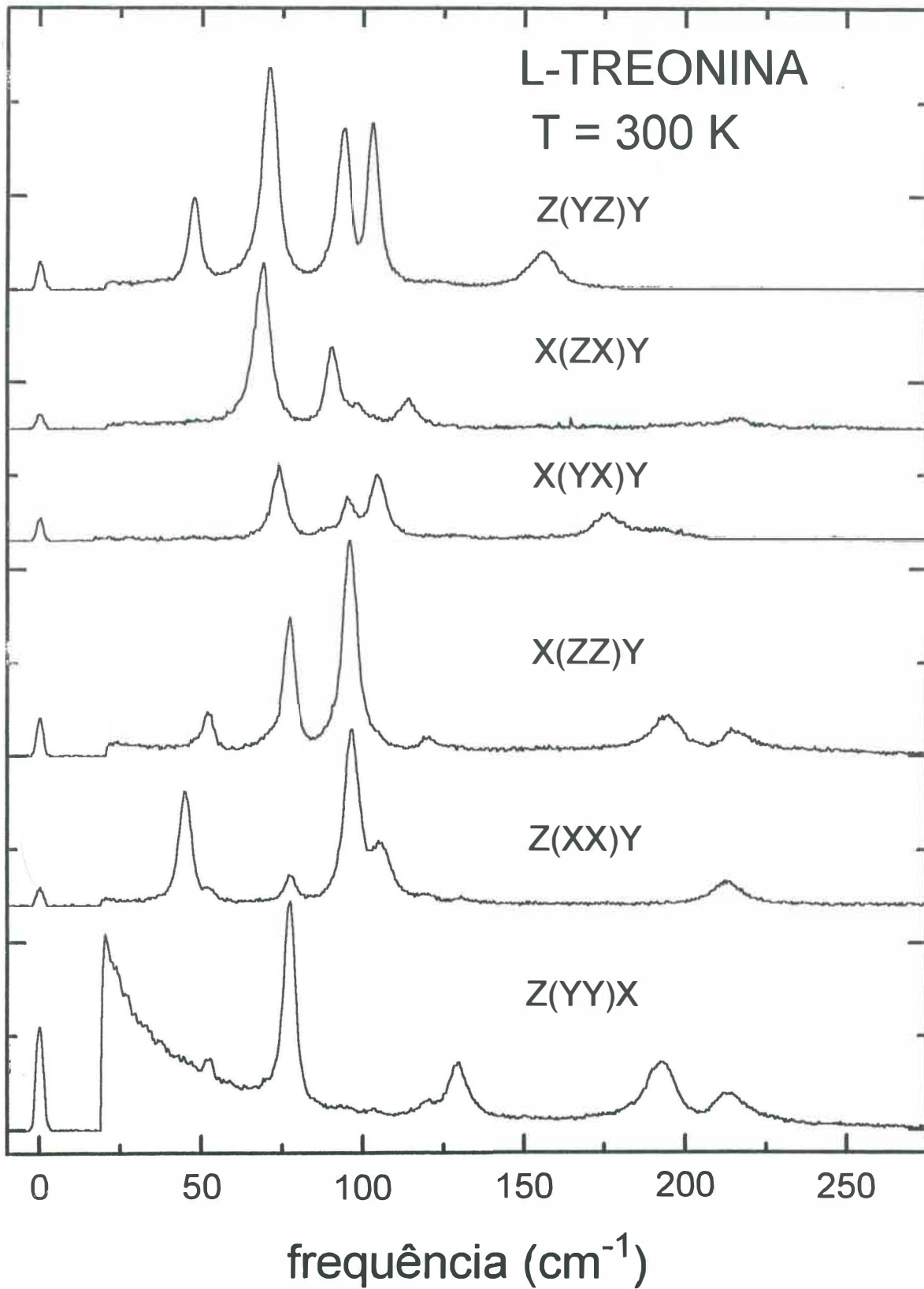


FIGURA 5.1:
Espectros Raman da l-treonina nas 6 geometrias de espalhamento para as 4 representações irreduzíveis do grupo D_2^4 a temperatura de 300 K.

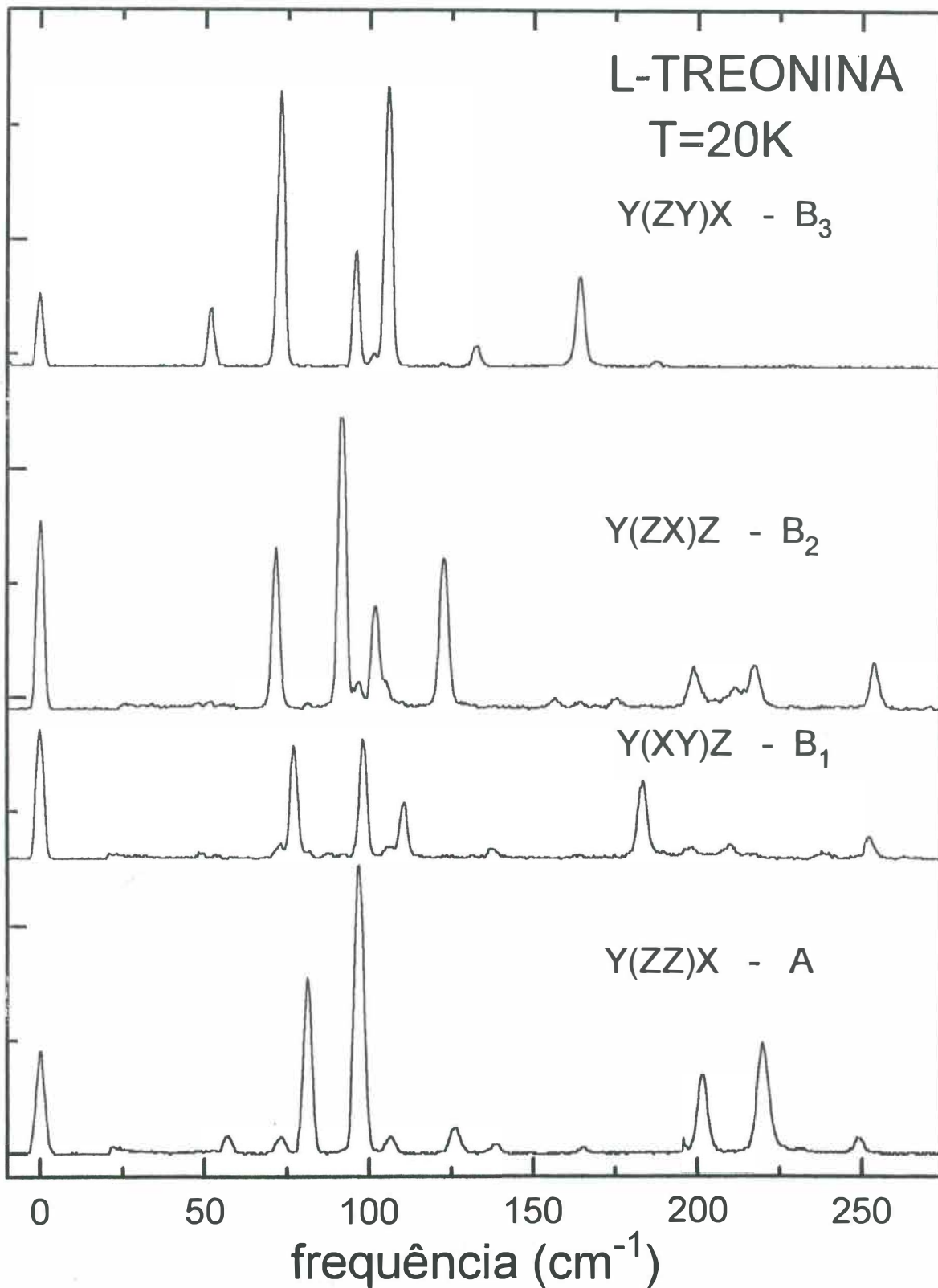


Figura 5.2:
Espectros Raman da l-treonina nas 4 representações irreduzíveis do grupo D_{2d}
tomados na temperatura de 20 K para a região dos modos externos.

Para observarmos melhor o acima citado efeito de temperatura, na figura 5.3 apresentamos a evolução dos espectros Raman desde a temperatura de 20 K até 300 K para a geometria de espalhamento $Y(ZZ)X$ da representação irreduzível A do grupo fator D_{2d} . A figura mostra em todos os espectros uma linha em 0 cm^{-1} , que nada mais é do que a linha do laser, ou o chamado espalhamento Rayleigh, obtido colocando-se um pequeno anteparo na entrada do espectrômetro para evitar-se danificar o detetor com a grande quantidade de luz do espalhamento elástico. Nas nossas experiências este anteparo consistiu na colocação de algumas folhas de papel. O que interessa neste momento da discussão são as bandas de baixa intensidade. Podemos ver, por exemplo, que a banda em aproximadamente 73 cm^{-1} , que é bem visível no espectro na temperatura mais baixa, ainda é visível no espectro da temperatura de 50 K e um pouco visível nas demais temperaturas até 200 K. Na temperatura de 300 K ela não é facilmente vista devido ao alargamento da banda mais intensa existente a seu lado ($\sim 82\text{ cm}^{-1}$) mas de qualquer forma aparece como uma pequena calda do pico mais intenso. Este é um segundo motivo para se efetuar um estudo dos modos normais com a temperatura: mesmo quando não se observa transição de fase, pode-se tirar a dúvida sobre a existência ou não de um modo com baixíssima intensidade na temperatura ambiente.

Da mesma forma, o modo em aproximadamente 126 cm^{-1} , que é bem visível no espectro da temperatura de 20 K na geometria de espalhamento $Y(ZZ)X$, aparece apenas como uma pequena protuberância na parte de alta energia da banda de 98 cm^{-1} . Os outros modos nesta região que são vistos em baixas temperaturas e não são mais observados no espectro da temperatura ambiente são aqueles com energias de 149 e 248 cm^{-1} . Na figura 5.4 apresentamos a evolução das frequências dos modos Raman com a temperatura para a região dos modos externos para a geometria de espalhamento $Y(ZZ)X$. Nesta figura para os modos nos quais estão representados

apenas 2 ou 3 pontos, não significa que os mesmos tenham desaparecido completamente nos espectros tirados em temperaturas superiores a 50 K ou 100 K. O que acontece é que devido ao fato deles estarem com uma intensidade muito baixa, os ajustes através de gaussianas e lorentzianas que forneciam tanto a frequência do modo quanto a sua largura não eram muito bons e, portanto, não foram colocados no gráfico.

Para as frequências dos modos externos observados nos espectros da geometria de espalhamento Y(ZZ)X em função da temperatura na tabela 5.II apresentamos os valores de um ajuste linear do tipo:

$$\omega = \omega_0 + a \cdot T, \quad (15)$$

onde ω é o valor da frequência do modo a temperatura T , ω_0 é a frequência que o modo teria a temperatura próximo de 0 K e a representa a inclinação de ω com a temperatura. Todos os modos, como é esperado, diminuem de energia com o aumento da temperatura. A exceção é o modo em 248 cm^{-1} . Observemos, no entanto, que o ajuste neste caso foi feito com apenas 2 pontos, o que pode fornecer um grande erro.

Tabela 5.II:

Ajuste linear para a frequência dos modos externos da l-treonina em função da temperatura para a geometria Y(ZZ)X

ω_0 (cm^{-1})	a ($\text{cm}^{-1} / \text{K}$)
57,0	-0,0194
81,6	-0,0196
76,2	-0,0071
97,6	-0,0123
107,6	-0,0607
126,2	-0,0262
139,4	-0,0584
202,5	-0,0337
219,6	-0,0203
248,5	0,0286

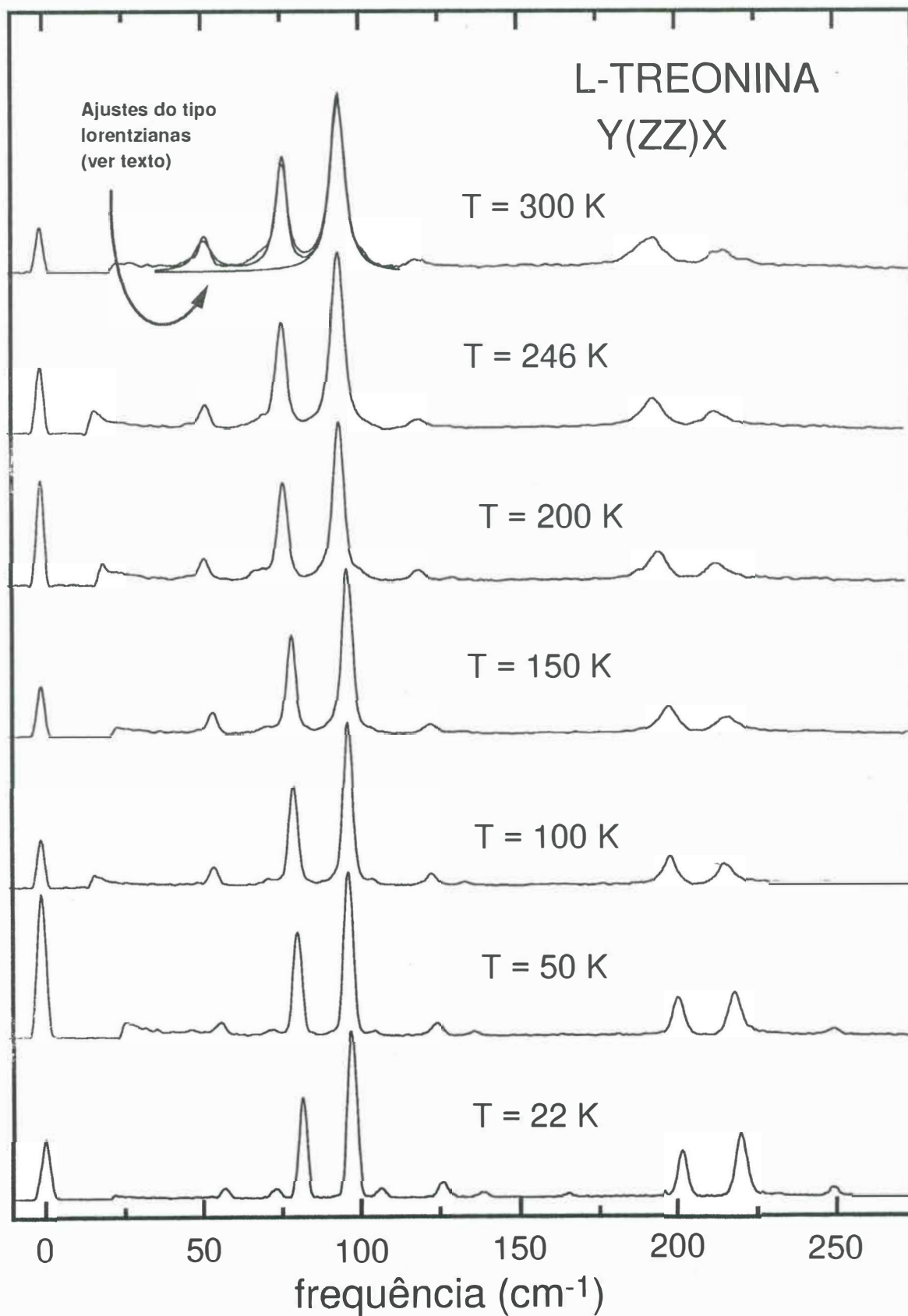


Figura 5.3:
Evolução dos espectros Raman da temperatura de 20 K até 300 K na região dos modos externos para a geometria de espalhamento Y(ZZ)X da representação A do grupo fator D_2^4 .

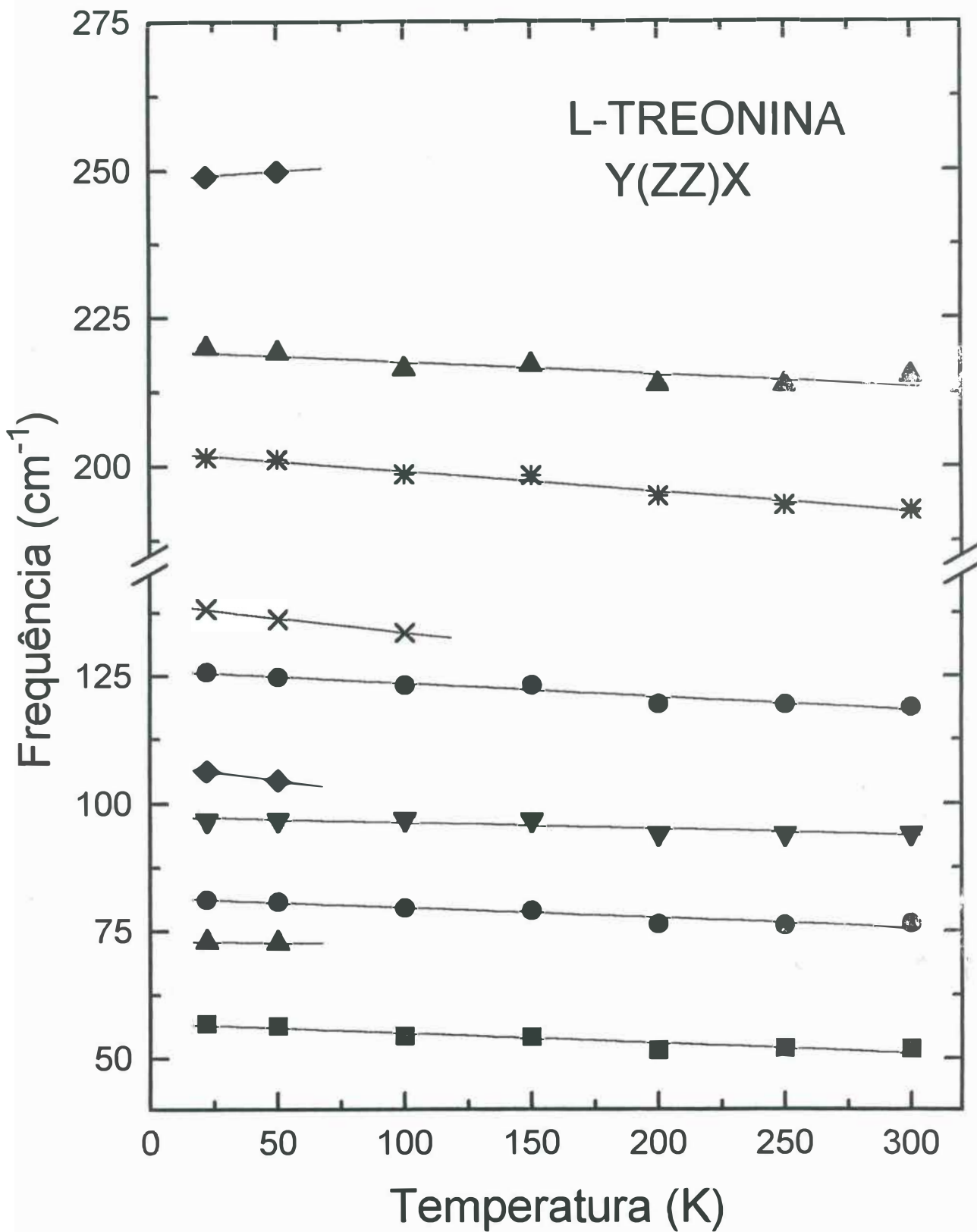


Figura 5.4:
Evolução das frequências dos modos Raman com a temperatura para a região dos modos externos para a geometria de espalhamento Y(ZZ)X.

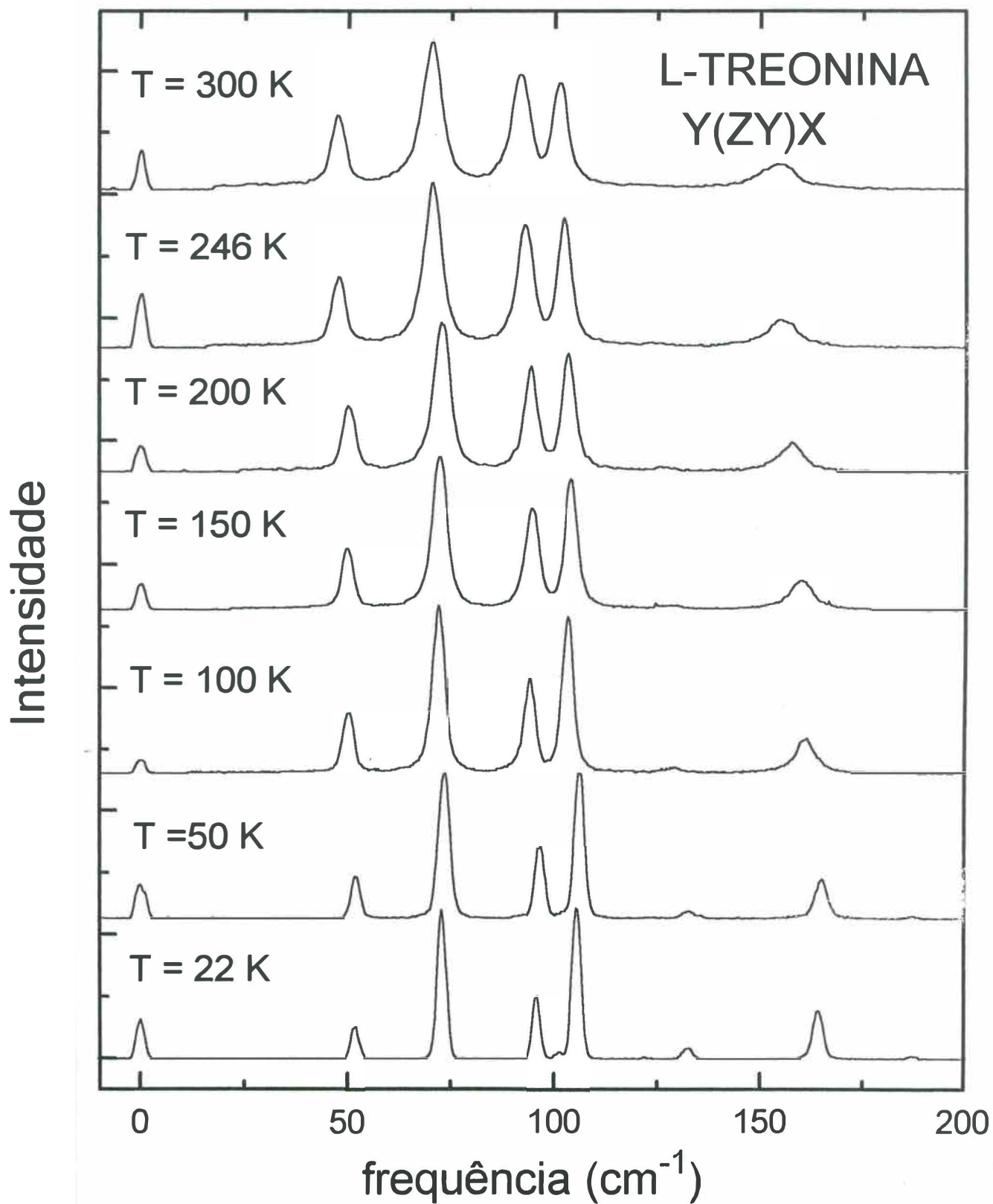


Figura 5.5:
Evolução dos espectros Raman da temperatura de 20 K até 300 K na região dos modos externos para a geometria de espalhamento Y(ZY)X.

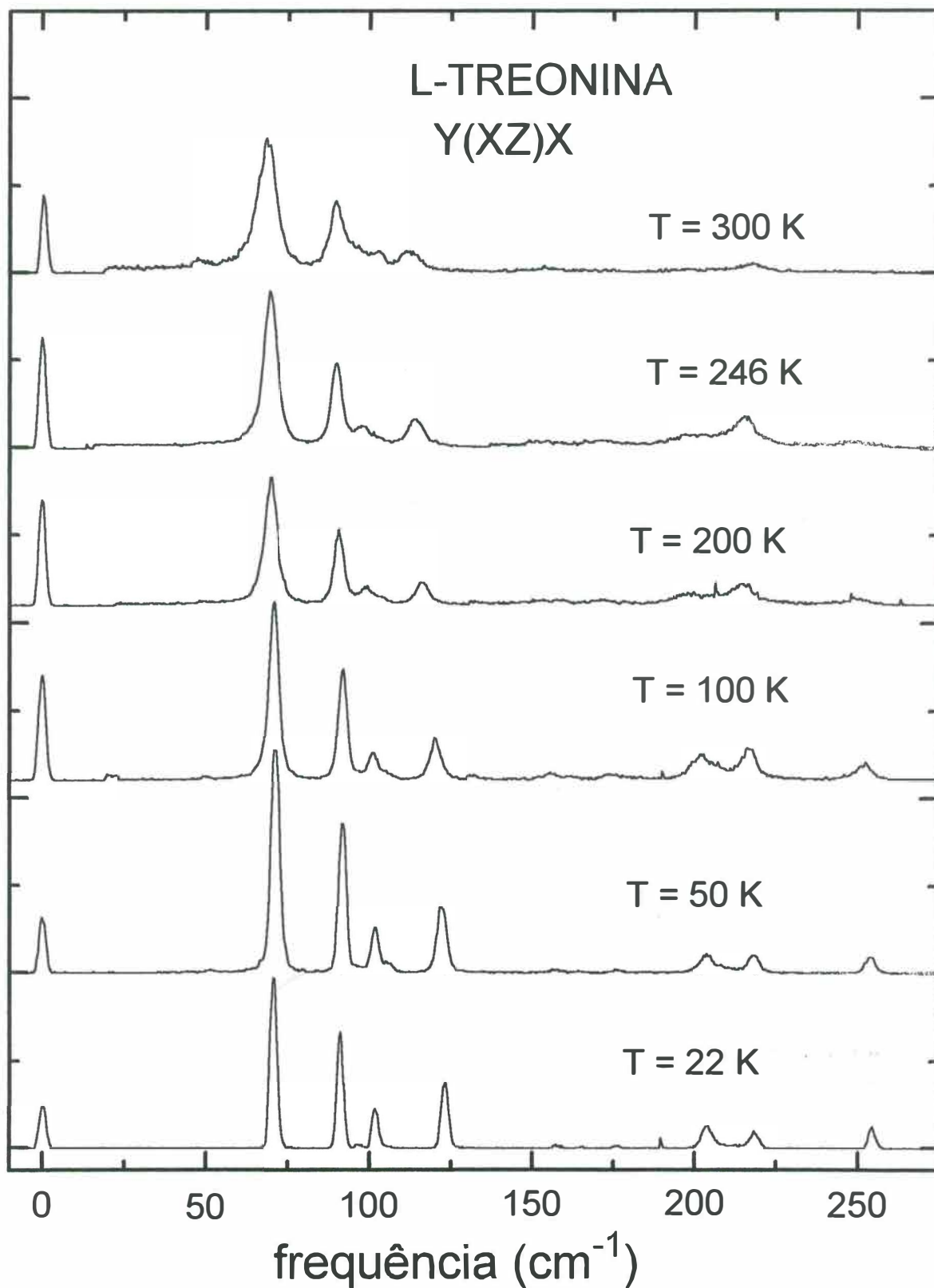


Figura 5.6:
Evolução dos espectros Raman da temperatura de 20 K até 300 K na região dos modos externos para a geometria de espalhamento Y(XZ)X.

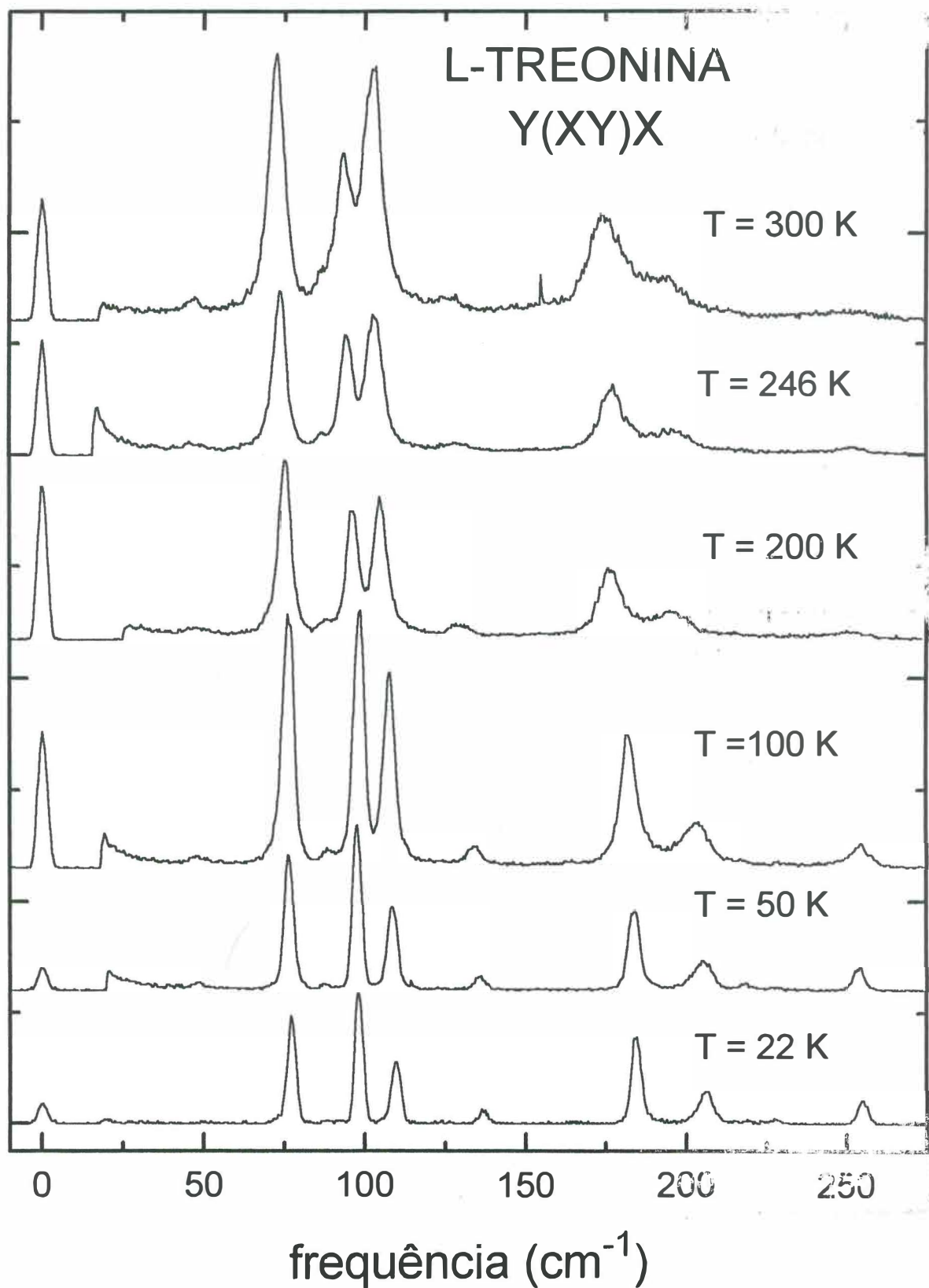


Figura 5.7:
Evolução dos espectros Raman da temperatura de 20 K até 300 K na região dos modos externos para a geometria de espalhamento Y(XY)X.

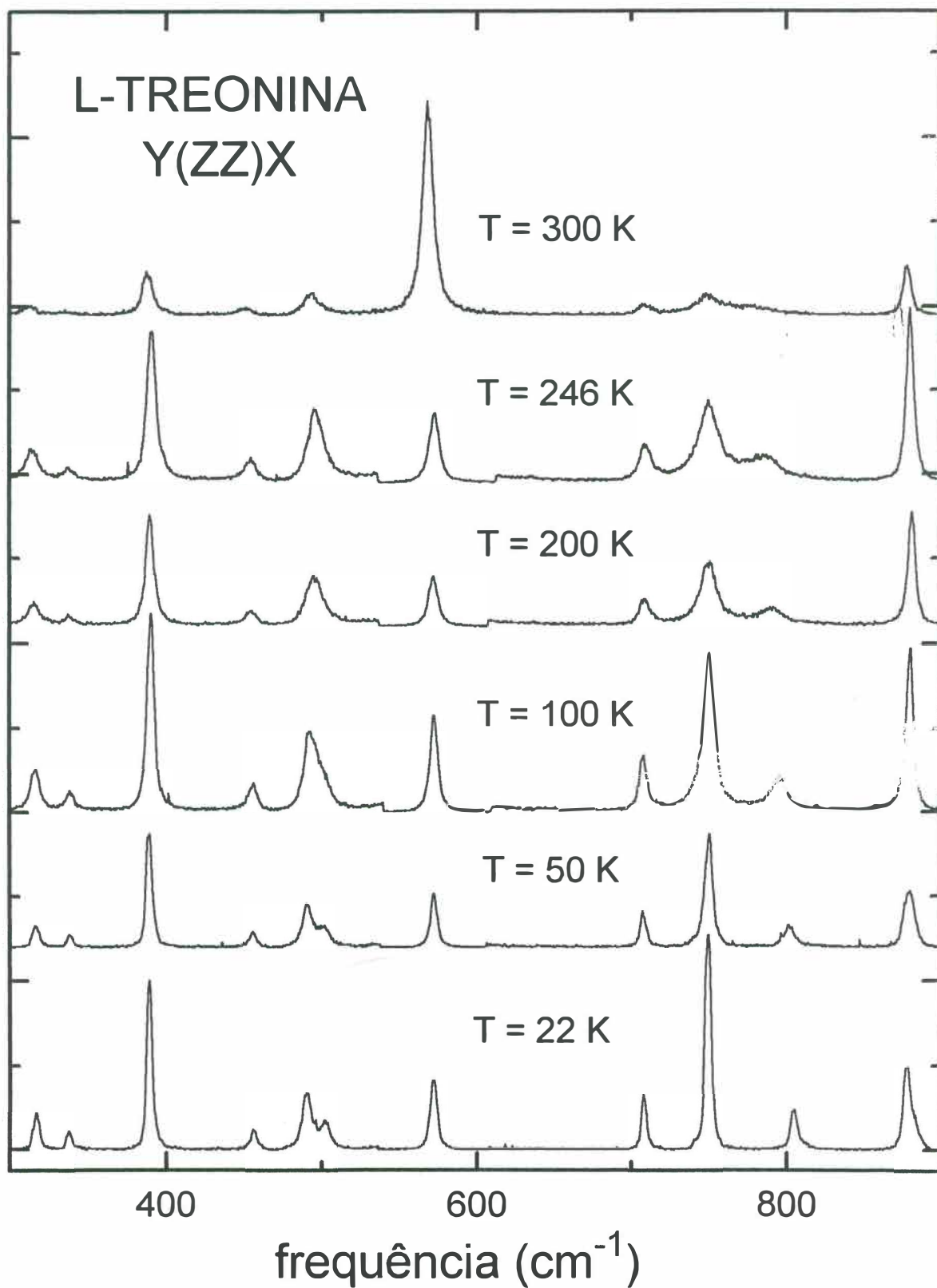


Figura 5.8:
Evolução dos espectros Raman com a temperatura dos modos
na região entre 300 e 900 cm^{-1} para a geometria de espalhamento Y(ZZ)X.

Na figura 5.5 apresentamos a evolução dos espectros Raman da l-treonina tirados na geometria de espalhamento $Y(ZY)X$ da representação B_3 . Observamos que o modo com energia de aproximadamente 130 cm^{-1} no espectro da temperatura de 22 K devido a sua baixa intensidade, praticamente não é mais visto nos espectros tomados a temperaturas superiores a 100 K . Um outro detalhe bastante interessante nestes espectros é a inversão de intensidade dos dois modos com frequências próximas a 100 cm^{-1} . Na verdade, o modo de mais alta energia na temperatura de 22 K possui uma intensidade mais de duas vezes a intensidade do modo de menor energia. A medida que a temperatura é aumentada a intensidade do modo mais intenso vai diminuindo de tal forma que em 246 K ela é comparável a intensidade do outro modo e em $T = 300\text{ K}$ a intensidade do modo de mais baixa energia é superior a do outro modo.

É interessante destacar em relação a este efeito que algo semelhante já foi observado na l-alanina [3]. Tal fenômeno foi interpretado em termos de localização de energia vibracional como consequência de interação não-linear entre fônons óticos e fônons acústicos, um fenômeno inicialmente previsto por Davydov [3, 4, 5]. Posteriormente outros trabalhos sugeriram que a interação entre fônons óticos também seja relevante [6, 7].

Na figura 5.6 apresentamos a evolução dos espectros Raman para a região dos modos externos na geometria de espalhamento $Y(XZ)X$ da representação irreduzível B_2 do grupo fator D_2^4 . Observamos novamente um desvio em energia para menores valores de todos os modos, bem como um alargamento dos picos como consequência do aumento de temperatura. Para finalizar esta discussão e a título de completeza, mostramos na figura 5.7 um espectro da última representação irreduzível do grupo fator da l-treonina, B_1 , na geometria de espalhamento $Y(XY)X$.

Nestes espectros todos os modos apresentam um comportamento esperado quando da variação da temperatura. Também é bastante interessante o comportamento dos modos em torno de 100 cm^{-1} que apresentam uma nítida inversão de intensidade quando a temperatura passa de 22 K para 300 K.

Quanto à classificação destes modos de baixa energia, o que sabemos é que eles são oriundos de vibrações translacionais ou libracionais de moléculas de duas direções transversais aos eixos cristalinos, deformações de estruturas ao longo dos eixos e das vibrações de baixa frequência das pontes de hidrogênio e torções em torno de eixos próximo aos eixos moleculares. Uma vez que as vibrações do tipo rotacional geralmente possuem intensidades maiores do que as vibrações translacionais, as linhas mais intensas possivelmente devem ser atribuídas às bandas rotacionais [8, 9].

Região de frequência entre 300 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} :

Começamos nesta seção a discutir os modos internos da estrutura cristalina l-treonina. Nesta região são esperados serem encontrados deformações do CO_2 , torção do NH_2 , “rock” do CH_2 , entre outras.

Na figura 5.8 apresentamos os espectros Raman na geometria de espalhamento $Y(ZZ)X$ da representação A no intervalo de temperatura entre 22 K a 300 K para a região de frequência entre 300 cm^{-1} e 900 cm^{-1} . O modo que aparece em aproximadamente 490 cm^{-1} está associado à torção do NH_3 . Tal modo na l-alanina aparece em 497 cm^{-1} na temperatura de 120 K e em 484 cm^{-1} na temperatura de 300 K [10]. Nas geometrias de espalhamento das representações irreduzíveis A_g e B_g do grupo fator do cristal de taurina, foi observado que a frequência da torção da amônia encontra-se entre 470 cm^{-1} e 480 cm^{-1} [11]. Numa amostra policristalina de l-asparagina este modo foi observado em 409 cm^{-1} [12] enquanto que num cristal de l-

asparagina monohidratada este modo foi observado em torno de 429 cm^{-1} [13]. Neste último caso se observou claramente um comportamento anarmônico da frequência do modo em função da temperatura, o que é bem característico de modos envolvendo átomos que estão ligados a pontes de hidrogênio. Da mesma forma, S. Forss [14] confirma que o modo de 478 cm^{-1} é o modo de torção do NH_3 , realizando um minucioso estudo com a temperatura. Ainda a respeito deste modo de torção foi observado no ácido sulfâmico cristalino que flutuações estocásticas alteram os modos translacionais da rede que são acoplados ao modo de torção, que por sua vez é acoplado a um modo de estiramento. Como consequência destas flutuações e destes acoplamentos, ambos os modos são alargados [15]. De fato, este alargamento é bem característico dos modos do NH_3 . No NH_3SO_3 as bandas devido a movimentos de torção à temperatura ambiente são mais largas do que qualquer outra banda correspondente a vibrações internas ou externas com exceção das bandas do estiramento N - H [15].

A banda em 570 cm^{-1} aparece nos espectros entre as temperaturas de 22 K e 246 K reduzida de 10 vezes, o que explica que a mesma encontre-se muito mais intenso no espectro da temperatura de 300 K do que nos demais espectros. Tal modo foi atribuído a um "rocking" do CO_2 , modo este que aparece na l-alanina em 532 cm^{-1} [10] e que é muito mais intenso do que o modo de torção do NH_3 , exatamente como observado na l-treonina. Outra observação importante que deve ser feita é que os dois modos em torno de 500 cm^{-1} que aparecem no espectro da temperatura de 22 K, no espectro da temperatura de 50 K ainda são visíveis, mas a partir do espectro da temperatura de 100 K, devido ao alargamento de ambos, ficam como se fossem praticamente um único pico. Mais uma vez vemos a importância deste estudo com a temperatura, qual seja, tornar possível distinguir no espectro da temperatura

ambiente quantos modos realmente estão presentes. Baseado no trabalho de Wang & Storms [10] nós associamos o modo observado em 709 cm^{-1} com uma vibração do tipo “wagging” do CO_2^- , $w(\text{CO}_2^-)$. Já o modo observado em 750 cm^{-1} foi associado com uma torção do COH, $\tau(\text{COH})$. Tal identificação possui como forte justificativa o fato de que na serina, semelhante modo foi observado com uma frequência de 752 cm^{-1} [16]. Encontramos ainda a deformação do CO_2^- , $\delta(\text{CO}_2^-)$, com uma frequência de 776 cm^{-1} . Esta identificação é baseada num trabalho realizado na l-alanina onde semelhante modo foi observado por espalhamento Raman em 771 cm^{-1} [10]. Ainda no espectro da Fig. 5.8 observamos à temperatura ambiente um modo em 878 cm^{-1} que foi identificado com um estiramento da estrutura CCN, $\nu(\text{CCN})$. Tal identificação é baseada na observação realizada de um estiramento CCN na l-serina e na l-cisteína em solução aquosa, de acordo com trabalho da ref. [17].

Na figura 5.9 apresentamos um gráfico dos pontos experimentais das frequências da l-treonina tomadas entre 300 cm^{-1} e 900 cm^{-1} na geometria de espalhamento Y(ZZ)X da representação irredutível A em função da temperatura. As linhas retas são ajustes lineares da forma $\omega = \omega_0 + a T$, onde a é a inclinação da curva, aos pontos experimentais. Os valores de ω_0 e a são dados na tabela 5.III. O modo com frequência de aproximadamente 800 cm^{-1} foi melhor ajustado com uma curva do segundo grau, com os seguintes parâmetros: $\omega = 805,7 - 0,1051 T + 2,16 \cdot 10^{-5} T^2$. Esta não linearidade está associada com anarmonicidades de modos associados com as pontes de hidrogênio.

Tabela 5.III:

Ajuste linear para a frequência dos modos da l-treonina em função da temperatura para a geometria Y(ZZ)X na região espectral entre 300 cm^{-1} e 900 cm^{-1} .

ω_0 (cm^{-1})	a ($\text{cm}^{-1} / \text{K}$)
316,3	-0,0224
337,5	-0,0189
338,6	-0,0094
456,3	-0,0254
501,2	-0,0367
572,1	-0,0187
707,2	-0,0082
749,3	-0,0115
878,6	-0,0078

Na figura 5.10 apresentamos espectros da região entre 300 e 900 cm^{-1} para a geometria de espalhamento Y(ZY)X da representação irreduzível B_3 tomados em temperaturas de 22 K a 300 K. Como nos demais espectros já apresentados todos os modos diminuem em energia quando aumentamos a temperatura. Da mesma forma os modos vão alargando a meia largura como consequência de efeitos anarmônicos na estrutura cristalina. Nos espectros desta figura se destacam o modo em 564 cm^{-1} , que está associado a um “rock” CO_2^- e o modo com 878 cm^{-1} , que é bastante intenso nesta geometria de espalhamento e está associado, possivelmente a um estiramento simétrico CCN. Como falado na discussão dos espectros da Fig. 5.8 foi observado por Gargaro *et. al.* [17] que em 851 cm^{-1} na serina-l dissolvida em água e em 875 cm^{-1} na cisteína-l dissolvida em água existe um modo correspondente ao ν_s (CCN).

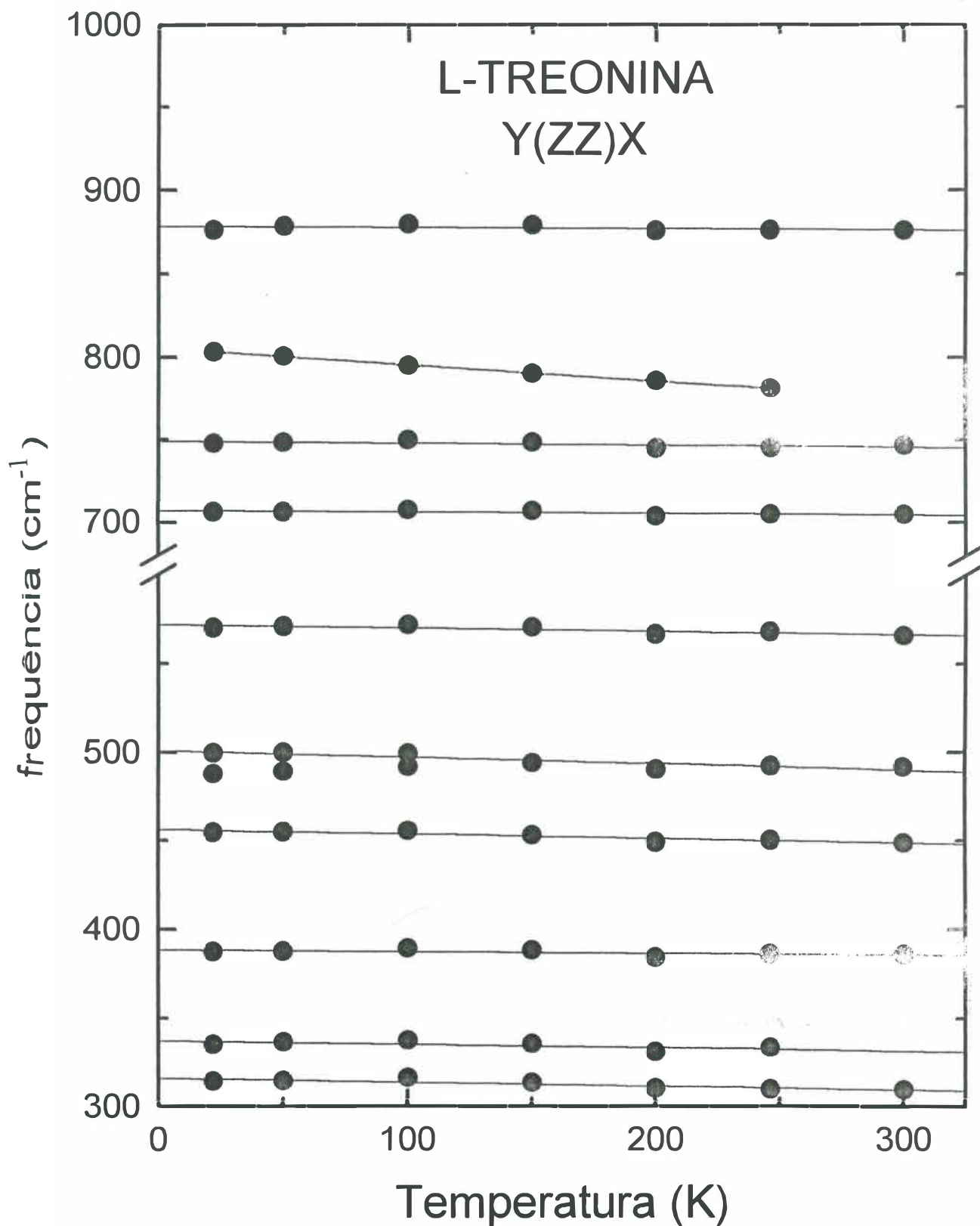


Figura 5.9:
Evolução das frequências dos modos Raman com a temperatura na região de frequências entre 300 e 900 cm^{-1} para a geometria de espalhamento Y(ZZ)X.

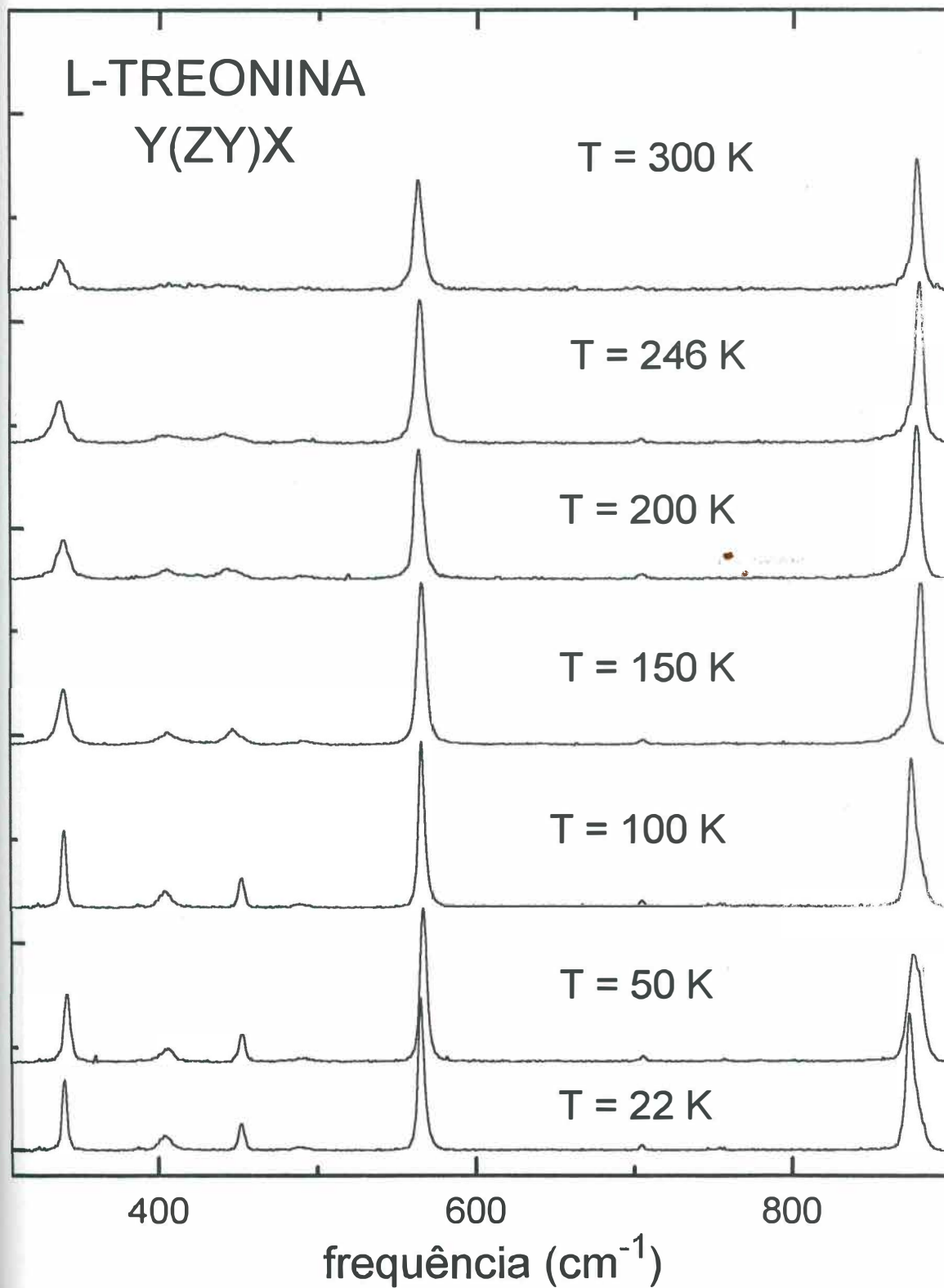


Figura 5.10:

Evolução dos espectros Raman com a temperatura dos modos na região entre 300 e 900 cm⁻¹ para a geometria de espalhamento Y(ZY)X.

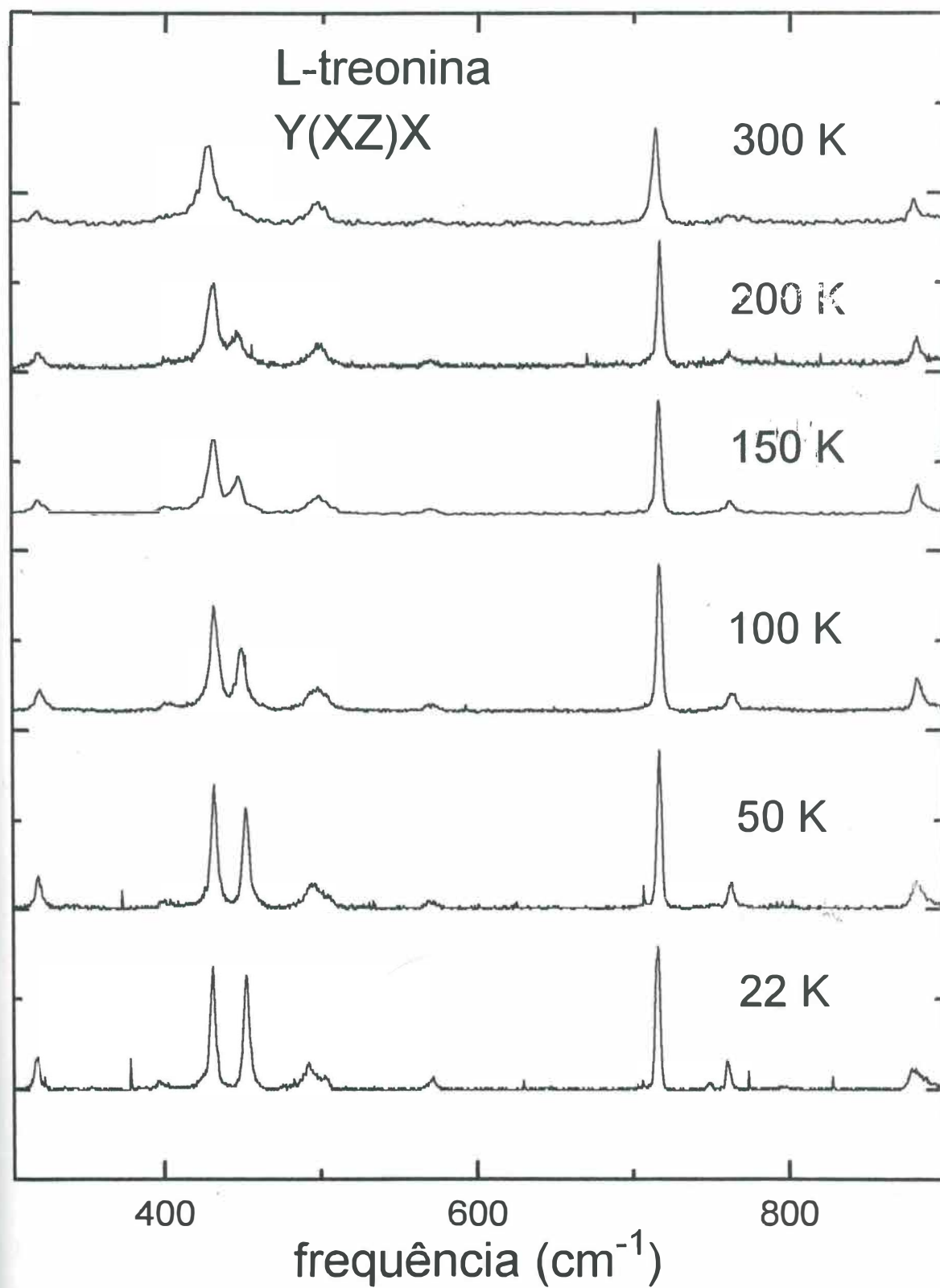


Figura 5.11:
Evolução dos espectros Raman com a temperatura dos modos na região entre 300 e 900 cm^{-1} para a geometria de espalhamento Y(XZ)X.

Na figura 5.11 apresentamos a evolução dos modos Raman para a l-treonina no intervalo de frequência entre 300 e 900 cm^{-1} para a geometria de espalhamento $Y(XZ)X$ da representação irreduzível B_2 do grupo fator D_2 , enquanto que na figura 5.12 apresentamos a evolução para o mesmo intervalo de frequência para a geometria $Y(XY)X$ da representação irreduzível B_1 do grupo fator D_2 . Particularmente para esta última figura observamos muito nitidamente no espectro da temperatura ambiente os modos em 347, 385 e 421 cm^{-1} . Estes modos podem estar associados a modos libracionais ou a modos relacionados a deformações ou torções da estrutura [10]

Dos espectros anteriores observamos um outro resultado que merece um comentário um pouco mais extenso. A observação diz respeito à mudança de intensidade de alguns modos de baixa energia quando a temperatura é aumentada. Anteriormente este resultado já fora observado em certos cristais orgânicos, como a taurina, a alanina e a asparagina -l monohidratada [1, 3, 13]. A questão é: como explicar a variação de intensidade destes modos? De uma maneira bem geral este fenômeno pode ser explicado como a localização de energia vibracional, que surge como consequência de interação não-linear entre fônons óticos e fônons acústicos. Em cristais moleculares unidos por pontes de hidrogênio as unidades moleculares apresentam uma relativamente forte interação intramolecular enquanto que as pontes de hidrogênio apresentam-se relativamente fracas e são altamente não-lineares. Os modos internos e os modos da rede são de um forma geral bem distintos.

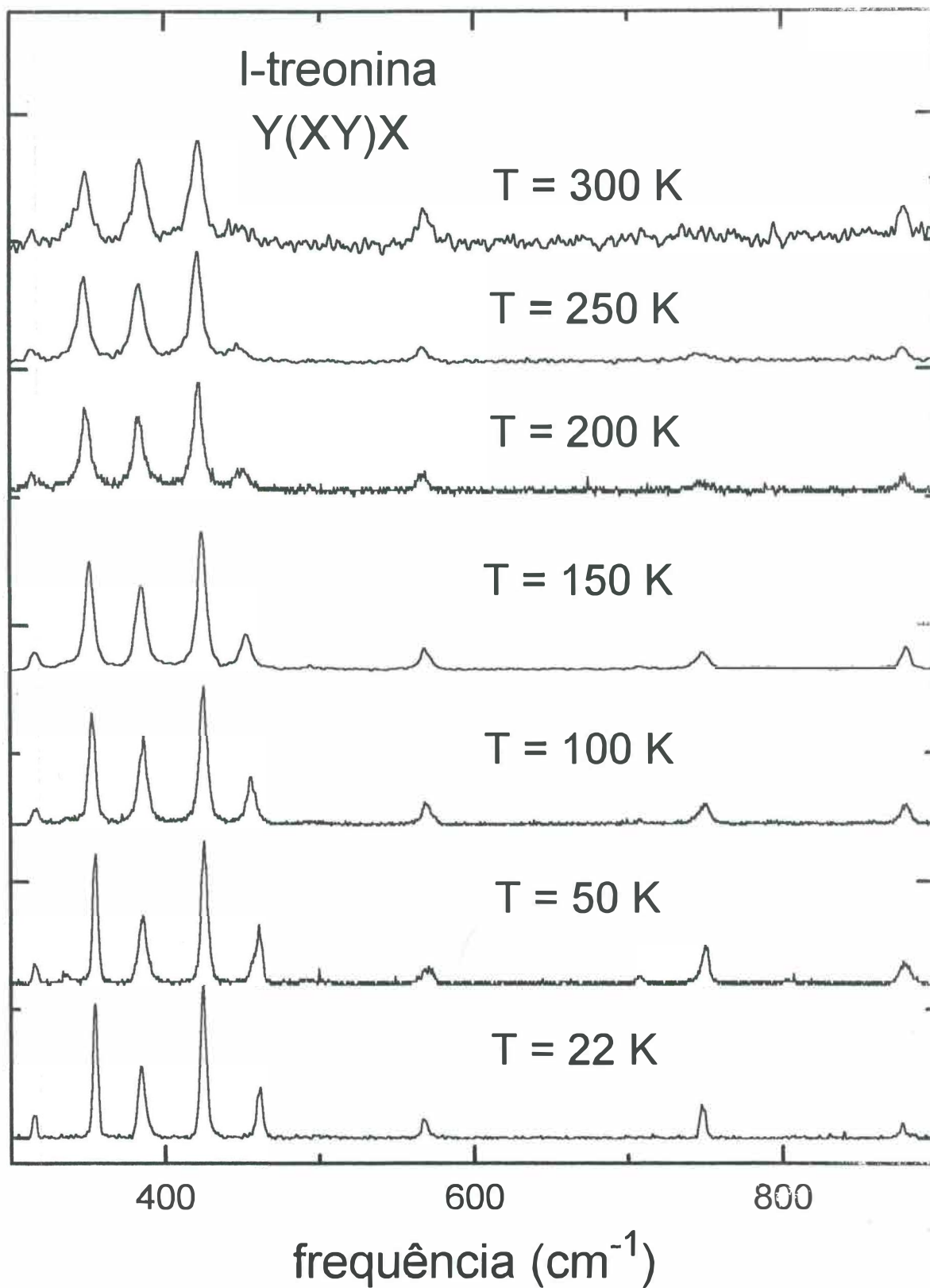


Figura 5.12:
Evolução dos espectros Raman com a temperatura dos modos na região entre 300 e 900 cm^{-1} para a geometria de espalhamento Y(XY)X.

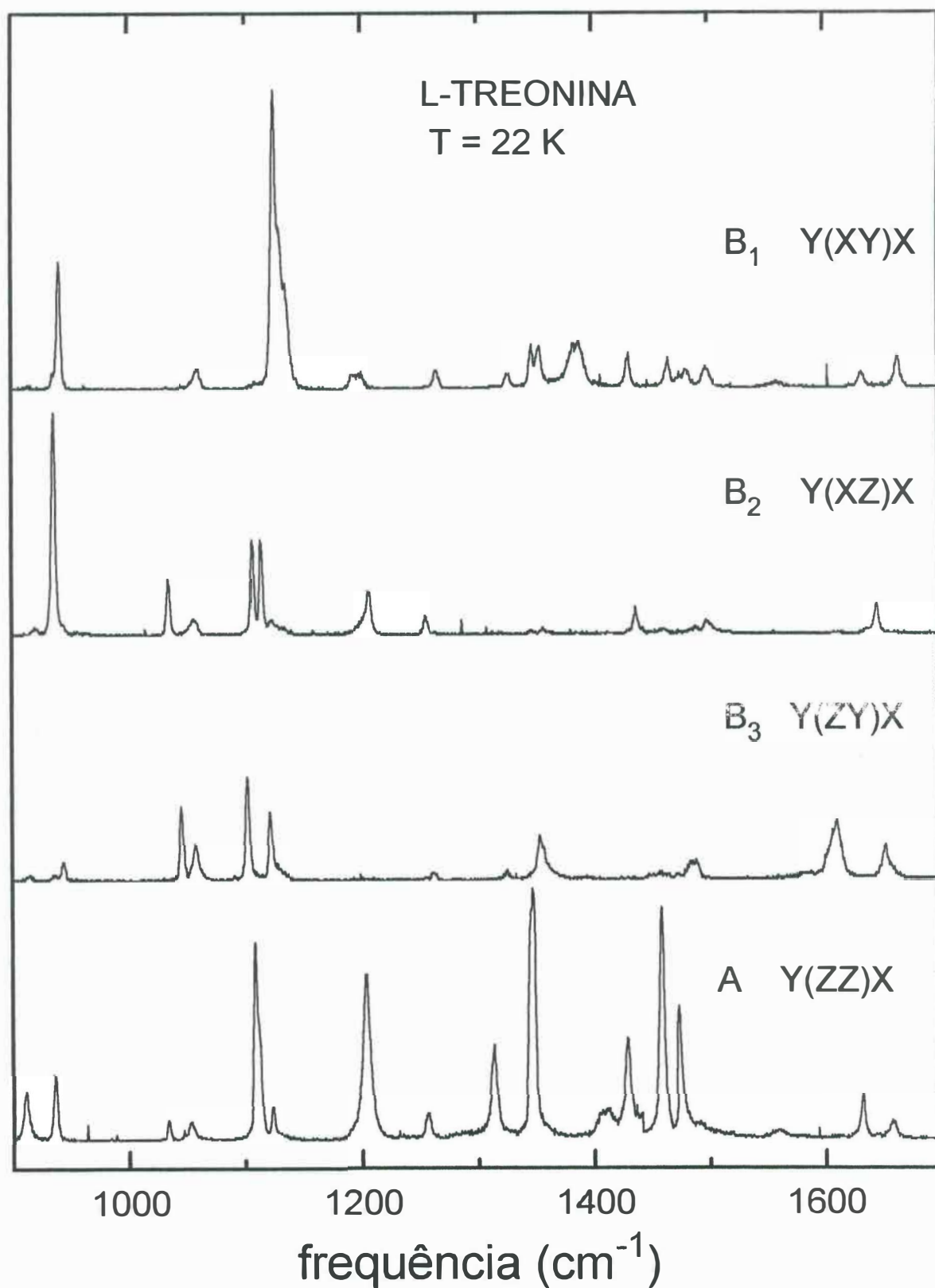


Figura 5.13:
Espectros Raman da l-treonina nas 4 representações irredutíveis do grupo D_2^4 tomados na temperatura de 20 K para os modos de vibração na região entre 900 e 1700 cm^{-1} .

Região de frequência entre 900 cm⁻¹ e 1700 cm⁻¹:

A terceira região espectral que discutiremos detalhadamente compreende a região entre 900 e 1700 cm⁻¹. Na figura 5.13 apresentamos os espectros desta região para as quatro representações irredutíveis do grupo fator D₂ do cristal l-treonina. Na figura 5.14 apresentamos a evolução com a temperatura para a geometria de espalhamento Y(ZZ)X da representação irredutível A do grupo fator D₂. Nos espectros das temperaturas de 22, 50, 100 e 200 K a região em torno de 1450 cm⁻¹ está reduzida de 3 vezes. Isto explica o fato do referido pico nos espectros das temperaturas de 150 K e 300 K estar bem mais intensos dos que os demais picos dos correspondentes espectros. Os modos bastante fracos em 910 e 925 cm⁻¹ estão associados a estiramentos do tipo CC. Isto é justificado pela observação já realizada na asparagina-l, conforme ref. [12]. A seguir são vistos picos nas frequências de 1036 e 1047 cm⁻¹, com intensidades muitíssimo baixas nesta geometria de espalhamento. Estes picos estão associados possivelmente a estiramentos CN, como também foi observado na asparagina-l [12]. O modo em 1108 cm⁻¹ está associado a um estiramento assimétrico do CCN de acordo com a identificação realizada no mesmo modo vibracional na alanina-l [18].

Quanto ao modo que aparece em 1202 cm⁻¹ na Fig. 5.14, ele foi associado a um “rocking” do NH₃; na alanina tal modo foi observado nas frequências de 1145 e 1220 cm⁻¹ [18]. Em 1310 cm⁻¹ foi observado um modo que aparece no espectro tirado à temperatura ambiente na figura 5.14 e que foi associado a uma deformação do CH (“bending” CH), conforme observação realizada semelhantemente num cristal de alanina [18]. Com quase total certeza o modo que aparece em 1349 cm⁻¹ está associado à deformação do CH e a deformação simétrica do CH₃; numa investigação realizada na l-treonina dissolvida em água foi observado que estas

deformações ocorrem exatamente em 1348 cm^{-1} [17]. O modo em 1421 cm^{-1} é oriundo de uma vibração do tipo estiramento simétrico do CO_2^- ; esta identificação está de acordo com os resultados já realizados na l-treonina dissolvida em água [17] e na alanina [18], onde foi observado o referido modo nas frequências de 1409 e 1410 cm^{-1} , respectivamente.

Já o modo observado no espectro da temperatura ambiente na figura 5.14 na frequência de 1460 cm^{-1} está associado a uma deformação assimétrica do CH_3 (“bending” CH_3). O modo em 1471 cm^{-1} é possivelmente um modo devido a vibração do tipo “bending” simétrico do NH_3 [18]. Finalmente, o modo em 1627 cm^{-1} foi associado ao “bending” assimétrico do NH_3 , conforme o trabalho realizado na alanina [18]. Na Fig. 5.15 apresentamos um gráfico da frequência em função da temperatura para a região entre 900 e 1700 cm^{-1} para os modos que aparecem na geometria de espalhamento $\text{Y}(\text{ZZ})\text{X}$ da representação irredutível A do grupo fator D_2 do cristal de l-treonina e na Tabela 5.IV um ajuste linear para a frequência dos modos normais em função da temperatura para a mesma geometria de espalhamento e na região espectral.

Tabela 5.IV:

Ajuste linear para a frequência dos modos da l-treonina em função da temperatura para a geometria $\text{Y}(\text{ZZ})\text{X}$ na região espectral entre 900 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} .

$\omega_0\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$a\text{ (cm}^{-1}\text{ / K)}$
910.4	-0.0066
936.2	-0.0126
1033.2	-0.0007
1053.5	-0.0210
1110.3	-0.0059
1204.1	-0.0060
1312.5	-0.0078
1349.4	0.0093
1431	-0.0272
1458.8	0.0028
1474.7	-0.0105
1631.6	-0.0135

Na figura 5.16 apresentamos a evolução com a temperatura na região entre 900 e 1700 cm^{-1} para a geometria de espalhamento $Y(ZY)X$ da representação irreduzível B_3 do grupo fator D_2 . O modo observado em 940 cm^{-1} está associado a um estiramento CC , conforme resultado experimental da asparagina-l [12]. Outro modo que não é observado na geometria de espalhamento $Y(ZZ)X$, representação A , é o “rocking” do NH_3 , aqui observado em 1117 - 1124 cm^{-1} . Um modo bastante fraco que é observado no espectro da temperatura ambiente na Fig. 5.16 acontece em 1259 cm^{-1} . Finalmente, um modo que não é observado na geometria $Y(ZZ)X$ e que aparece no espectro da geometria $Y(ZY)X$ possui frequência de 1641 - 1647 cm^{-1} e está associado a uma deformação assimétrica do NH_3 [18].

A questão que discutiremos agora refere-se aos modos 1117 - 1124 cm^{-1} e 1641 - 1647 cm^{-1} . Observemos que a geometria $Y(ZY)X$ está associada a um tensor Raman α_{zy} , que é polar. Foi observado num estudo de espalhamento Raman polarizado na l-alanina [10] que algumas linhas devidas a vibrações internas possuíam duas ou mais componentes muito próximas. Particularmente foi observado pares com as seguintes frequências (916, 921 cm^{-1}); (1011, 1021 cm^{-1}); (1374, 1378 cm^{-1}) e (1409, 1416 cm^{-1}). Como observado por Wang & Storms [10] estes pares não estão presentes no espectro Raman da alanina em solução aquosa e, de acordo com aqueles autores, isto significa sem sombra de dúvidas que outros mecanismos de espalhamento estão presentes como resultado da interação entre modos polares. Aqui, no estudo da l-treonina, associamos os dobramentos dos modos 1117 - 1124 cm^{-1} e 1641 - 1647 cm^{-1} também como devido a este outro mecanismo de espalhamento, no caso, interação entre os modos polares.

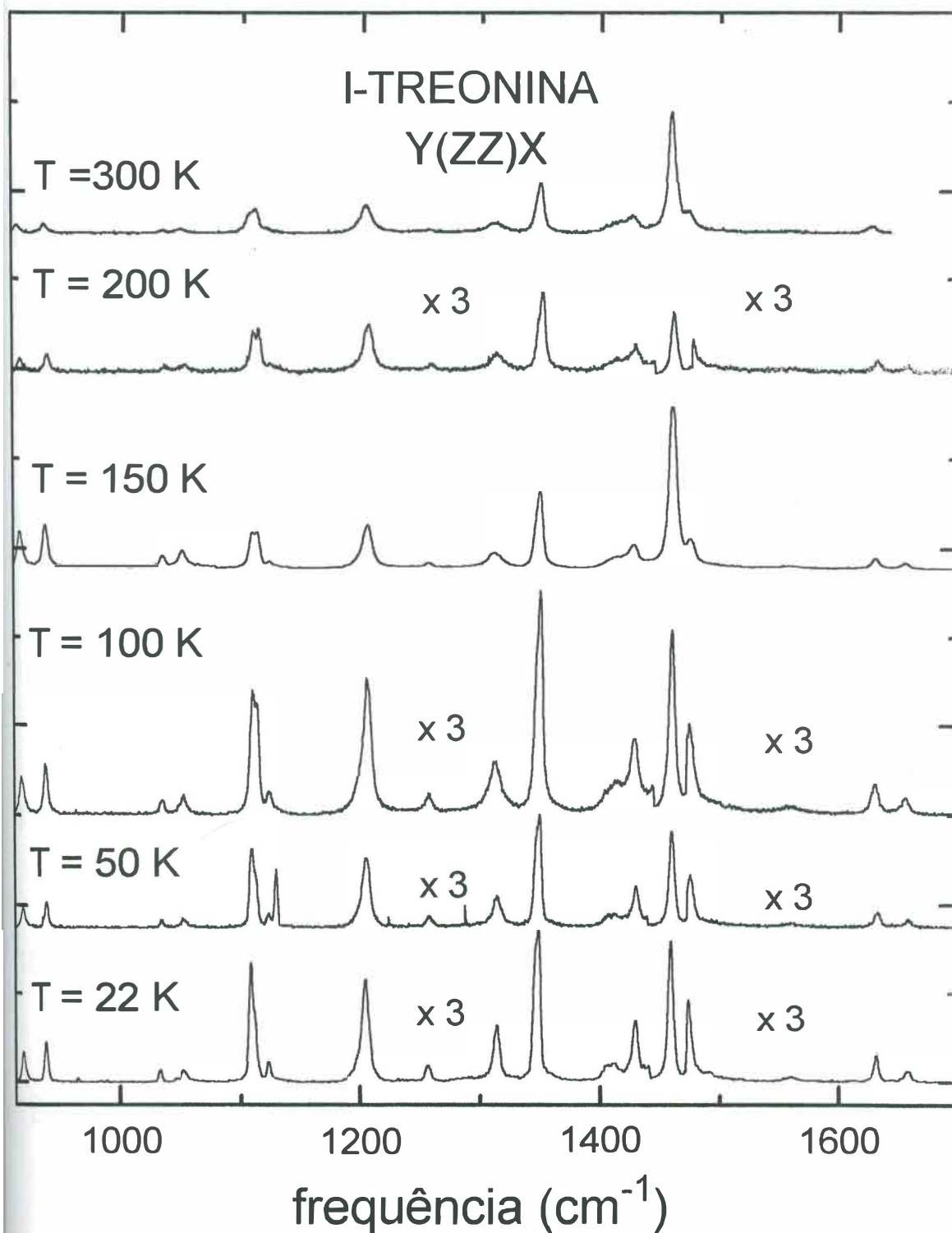


Figura 5.14:

Evolução dos espectros Raman com a temperatura dos modos na região entre 900 e 1700 cm^{-1} para a geometria de espalhamento Y(ZZ)X.

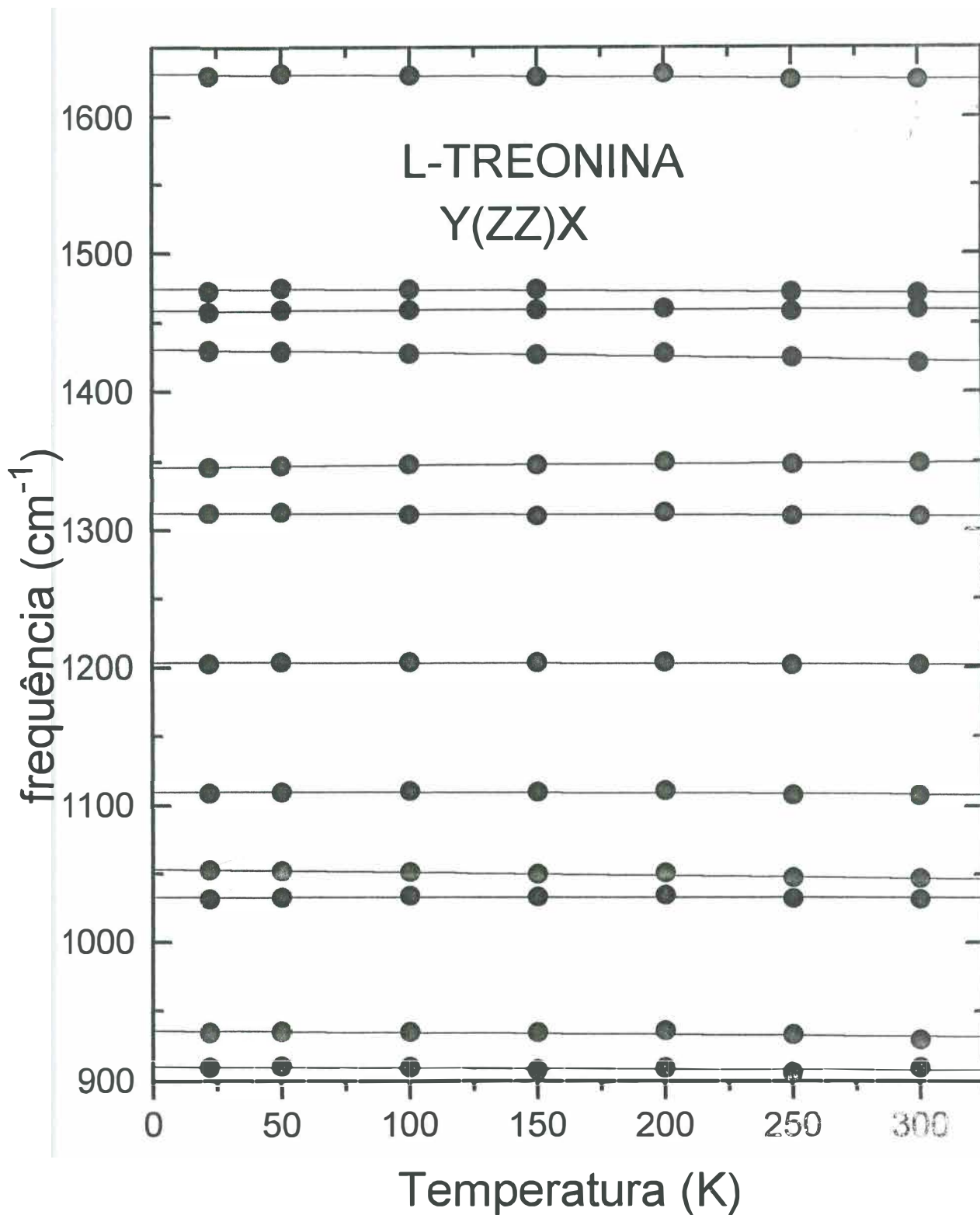


Figura 5.15:
Evolução das frequências dos modos Raman com a temperatura para a região entre 900 e 1700 cm^{-1} para a geometria de espalhamento Y(ZZ)X.

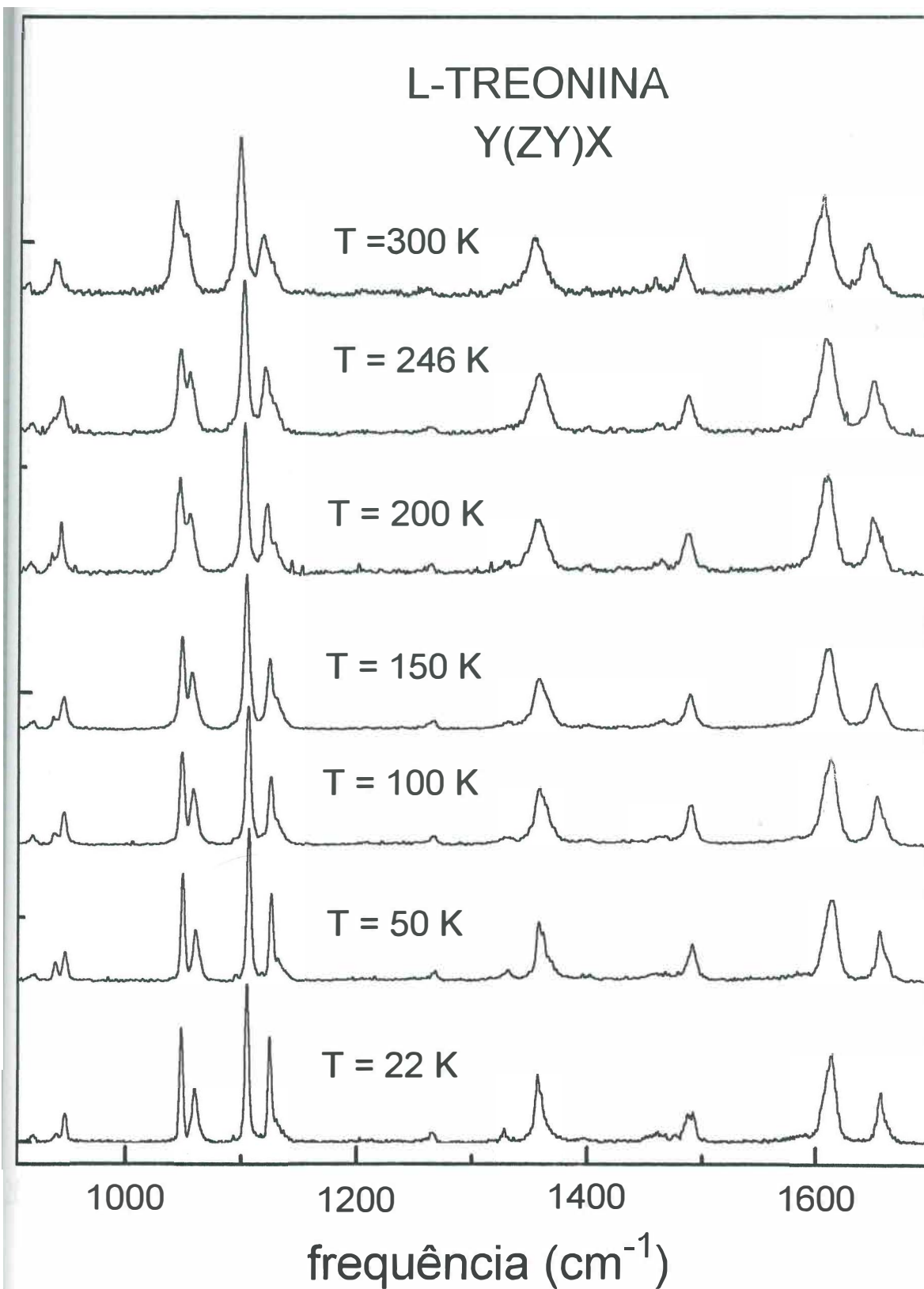


Figura 5.16:
Evolução dos espectros Raman com a temperatura para os modos na região entre 900 e 1700 cm^{-1} para a geometria de espalhamento Y(ZY)X.

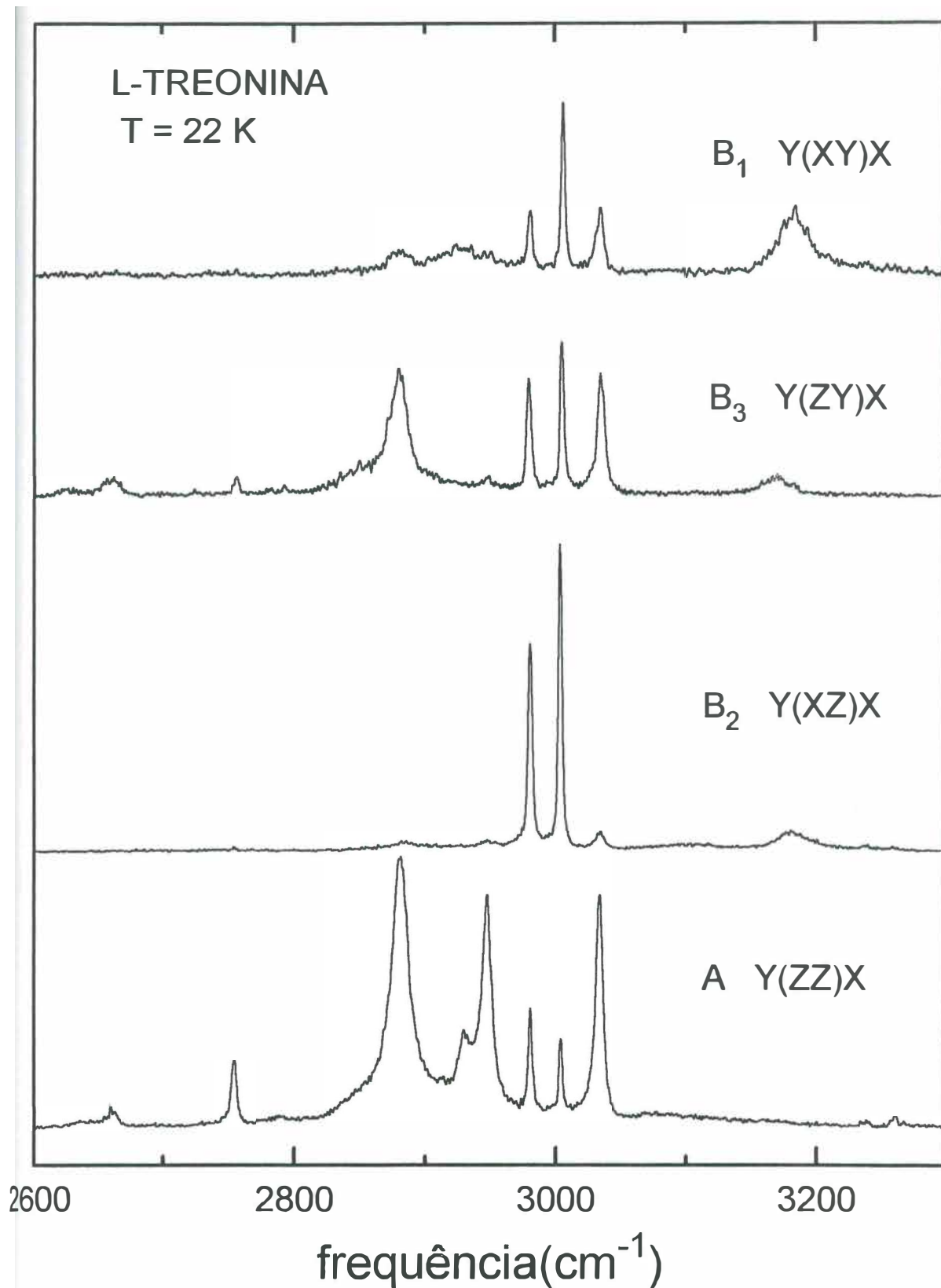


Figura 5.17:
Espectros Raman da l-treonina nas 4 representações irredutíveis do grupo D_2^4 tomados na temperatura de 20 K para os modos de vibração na região entre 2600 e 3300 cm^{-1} .

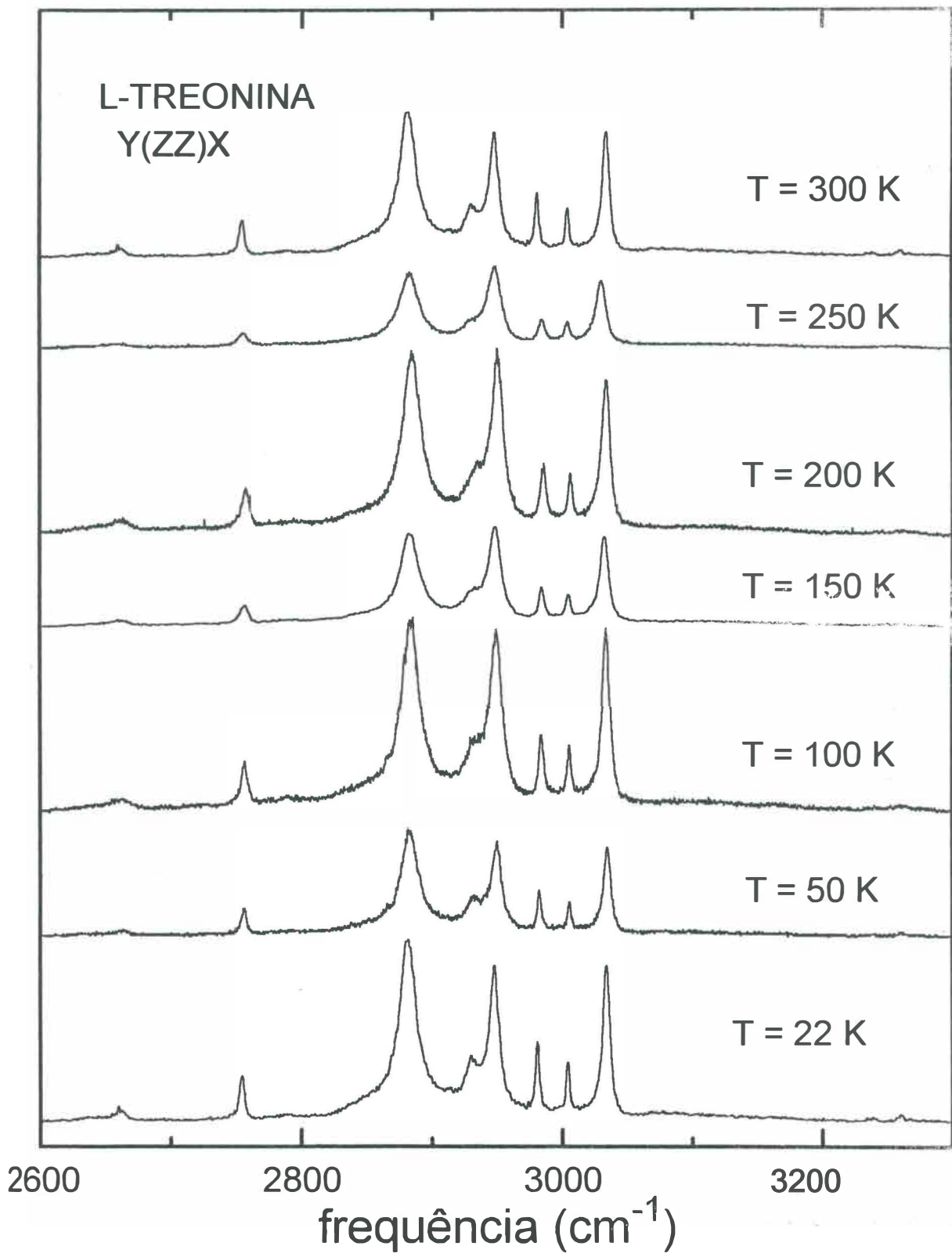


Figura 5.18:

Evolução dos espectros Raman com a temperatura para os modos na região entre 2600 e 3300 cm^{-1} para a geometria de espalhamento Y(ZZ)X.

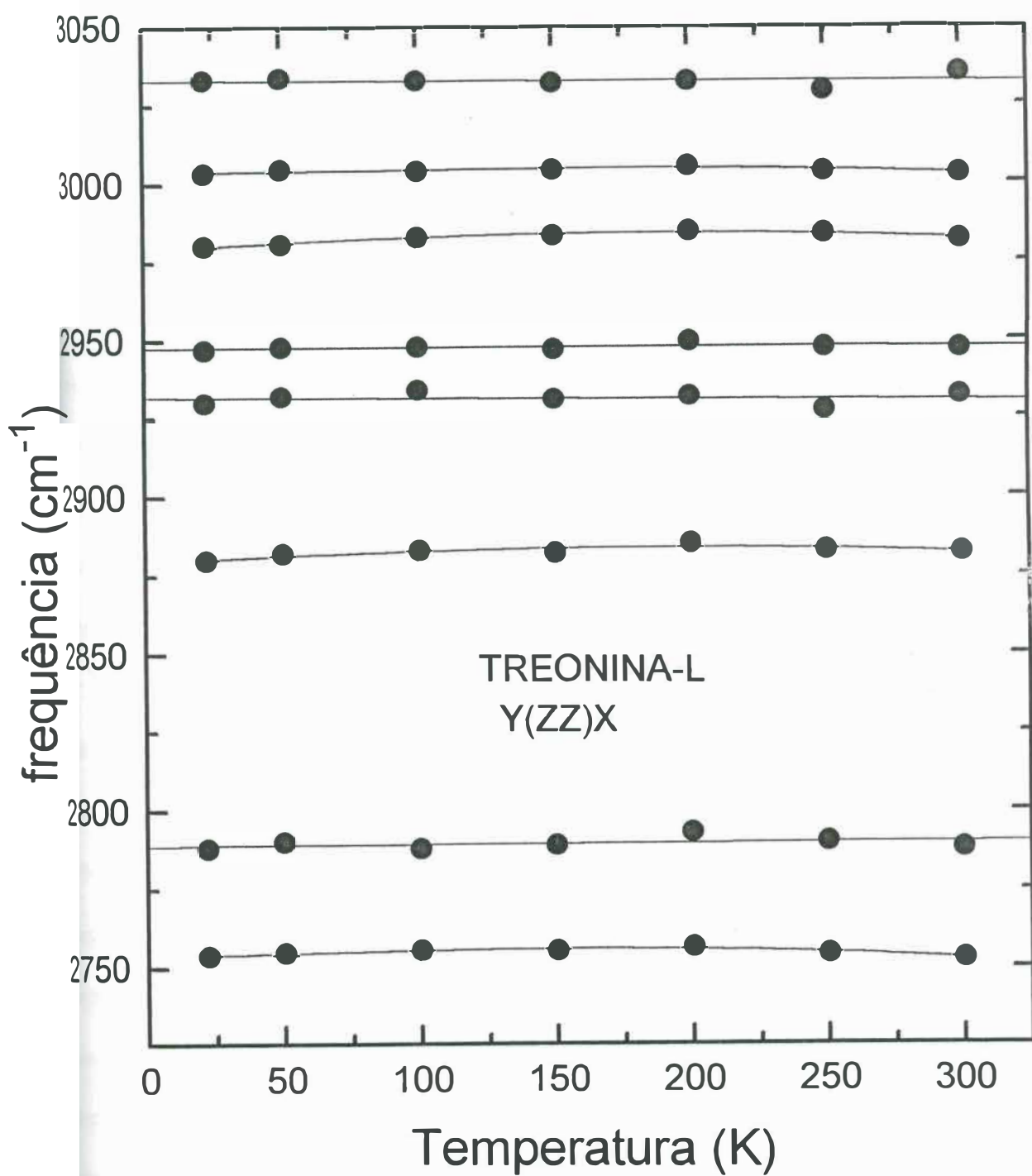


Figura 5.19:

Evolução das frequências dos modos Raman com a temperatura para a região dos modos com frequências entre 2600 e 3300 cm^{-1} para a geometria de espalhamento Y(ZZ)X.

Região de frequência entre 2600 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} :

Na figura 5.17 apresentamos quatro espectros na região entre 2600 e 3300 cm^{-1} para as quatro representações irredutíveis do grupo fator D_2 na temperatura de 22 K. Nesta região estão os modos de estiramento do NH_3 e os modos de estiramento do NH.

Na figura 5.18 são mostrados os espectros para várias temperaturas entre 22 K e 300 K da l-treonina tirados na geometria de espalhamento $Y(ZZ)X$ na região acima especificada e na figura 5.19 é apresentada a evolução das frequências dos modos Raman com a temperatura para a região de alta frequência para a geometria de espalhamento acima especificada. Os modos com frequências de 2882 e 2932 cm^{-1} estão associados com estiramentos da estrutura CH. Esta identificação é baseada principalmente no trabalho da ref. [17], onde o modo $\nu(\text{CH})$ foi observado na alanina com uma frequência de 2962 cm^{-1} .

Na discussão dos modos de estiramento do NH_3 vamos inicialmente fazer uma observação geral. Quando na molécula livre, é bem conhecido que a vibração de estiramento simétrico, $\nu_s(\text{NH}_3)$, é não degenerada (assim como também a vibração ν_2), enquanto que a vibração de estiramento antisimétrico, $\nu_a(\text{NH}_3)$, é duplamente degenerada (assim como também a vibração ν_4). Na molécula livre a simetria do NH_3 é C_{3v} mas quando este grupo entra na estrutura cristalina ele passa a sentir uma simetria C_1 . Isto significa que a degenerescência de ordem dois que existe para este modo é possível de ser quebrada como consequência do abaixamento da simetria e, desta forma, poderemos observar dois modos quando realizarmos medidas de espalhamento Raman ou de absorção de infravermelho. Num trabalho realizado no Laboratório de Espalhamento de Luz do Departamento de Física da UFC no cristal de l-asparagina monohidratada [13] foi verificado, de fato, que nos

espectros Raman aparecem dois modos correspondentes ao estiramento antisimétrico do NH_3 , com frequências de 3099 e $\sim 3115 \text{ cm}^{-1}$. É interessante também destacar que com a justificativa de que os picos correspondentes a estes modos serem muito fracos nos aminoácidos, Casado *et al.* [12] num estudo realizado na asparagina-1 em pó, observa apenas um modo antisimétrico bastante largo (na verdade, com um ligeiro ombro) dizendo, então, que os dois picos aí devem ser encontrados. Também num estudo com Raman polarizado num cristal de taurina [9] foi observado apenas um modo do tipo $\nu_a(\text{NH}_3)$, embora observando-se a Tabela 1 da ref. [9] observe-se um modo com comprimento de onda de 3148 cm^{-1} no infravermelho, sem nenhuma identificação, e que com uma grande probabilidade deve ser associado ao segundo modo $\nu_a(\text{NH}_3)$; isto é razoável de se supor uma vez que o sítio ocupado pelo NH_3 na taurina é o mesmo daquele ocupado na l-treonina, C_1 , o que permite a quebra de degenerescência do modo duplamente degenerado. Quanto aos trabalhos já realizados no aminoácido l-alanina a quebra da degenerescência do modo antisimétrico é claramente observada: no trabalho de Diem *et al.* [18] os dois modos são observados em 3080 e 3060 cm^{-1} ; no trabalho de Wang & Storms [10] são observados vários modos nesta região, embora ele identifique de uma forma genérica como “CH stretching region”, ou seja, região dos modos de estiramento do CH; Byler & Susi no trabalho da ref. [19] também observam os dois modos $\nu_a(\text{NH}_3)$.

O modo com frequência de 3003 cm^{-1} foi associado com o estiramento simétrico do NH_3 . Este modo não é muito intenso na geometria desta figura, mas na Fig. 5.20, que mostra a evolução dos modos para a geometria de espalhamento $Y(ZY)X$, este modo aparece como o mais intenso entre os modos que são observados na região de alta frequência. Na frequência de 3170 cm^{-1} observamos o modo associado ao estiramento antisimétrico do NH_3 na geometria de espalhamento

Y(ZY)X (figura 5.20). No espectro da figura 5.18, tal modo, o estiramento antisimétrico do NH₃, não é observado. Destacamos que estas frequências, dos modos de estiramento do NH₃, estão bem próximas das correspondentes frequências na taurina e na asparagina-I monohidratada que foram estudadas em nosso laboratório. No primeiro material foi observado o estiramento simétrico em ~ 3020 cm⁻¹ e o estiramento antisimétrico em ~ 3200 cm⁻¹, enquanto que no segundo material, em 2921 cm⁻¹ e 3099 cm⁻¹, respectivamente. Destacamos também que no que se refere ao estiramento simétrico na asparagina-I monohidratada ele só foi observado em uma das seis geometrias de espalhamento, e mesmo assim com uma baixa intensidade.

Quanto à evolução com a temperatura das frequências dos modos de vibração observados na geometria de espalhamento Y(ZZ)X ela apresenta-se não muito fácil de ser explicada. Para o ajuste dos modos que na temperatura ambiente encontram-se com frequências de 2753, 2882 and 3003 cm⁻¹ foram necessários ajustes com curvas do terceiro grau. Os ajustes foram para esta três bandas, respectivamente:

$$\omega(T) = 2753,67 + 0,021 T + 6,7 \cdot 10^{-6} T^2 - 2,89 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (16)$$

$$\omega(T) = 2879,54 + 0,041 T - 8,79 \cdot 10^{-5} T^2 - 7,23 \cdot 10^{-8} T^3, \quad (17)$$

$$\omega(T) = 3003,9 + 0,001 T + 7,098 \cdot 10^{-5} T^2 - 2,89 \cdot 10^{-7} T^3. \quad (18)$$

Para o modo com frequência de 2982 cm⁻¹ o melhor ajuste obtido requereu uma curva do segundo grau, dada por:

$$\omega(T) = 2978,9 + 0,055 T - 1,49 \cdot 10^{-4} T^2. \quad (19)$$

Para os outros quatro modos apenas um ajuste linear do tipo da Eq. 15 foi suficiente. Eles são dados na tabela 5.V. Observe-se que o modo 2947,7 praticamente não se move com a variação de temperatura.

Tabela 5.V:

Ajuste linear para a frequência dos modos da l-treonina em função da temperatura para a geometria Y(ZZ)X na região espectral entre 2600 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} .

ω_0 (cm^{-1})	a ($\text{cm}^{-1} / \text{K}$)
2788,9	0.0003
2931,9	-0.0048
2947,7	-0.00008
3033,1	-0.0003

É interessante ainda notar nos espectros das Figs. 5.18 e 5.20 a grande largura de alguns dos modos de estiramento do C - H e do N - H. Na verdade as bandas associadas a estes estiramentos são as mais largas entre as bandas que aparecem em cristais de aminoácidos ou cristais com moléculas semelhantes. A pergunta que pode ser colocada é a seguinte: qual é o mecanismo, ou quais são os mecanismos que produzem o alargamento destas bandas? Na verdade a principal causa deste alargamento é a chamada defasagem vibracional, que é oriunda dos seguintes fatores [15, 20, 21] : (i) relaxação vibracional via transferência de energia para os modos da rede; (ii) transferência de energia interna entre modos vibracionais da molécula; (iii) transferência de energia por ressonância vibracional entre moléculas adjacentes; (iv) efeito de alargamento de banda devido a flutuações do ambiente do oscilador. Também pode contribuir para o alargamento os chamados processos de relaxação rotacional devido a variação de reorientação do NH_3 , mas na maioria dos sólidos esta contribuição, como destacado no trabalho da ref. [15], é pequena.

Na Tabela 5.VI apresentamos um resumo dos resultados na temperatura ambiente para os modos normais de vibração observados tanto por Raman quanto por infra-vermelho.

Tabela 5.VI:

Identificação dos modos normais de vibração da l-treonina em T = 300 K.

IR	A Y(ZZ)X	B ₁ Y(XY)Z	B ₂ Y(ZX)Y	B ₃ Y(ZY)X	Identificação
	52	-	-	-	
	77	74	68	71	
	-	-	91	93	
	96	96	98	-	
	-	104	-	102	
	120	-	114	-	
	-	175	-	156	
	194	192	-	-	
	215	-	216	-	
	312	315	317	-	
	-	347	-	338	
	388	385	-	-	
418	-	421	426	424	
447	450	448	448	-	
491	493	-	497	-	$\tau(\text{NH}_3)$
560	570	570	568	564	$r(\text{CO}_2^-)$
701	709	-	714	-	$w(\text{CO}_2^-)$
747	750	-	761	-	$\tau(\text{COH})$
769	776	-	773	-	$\delta(\text{CO}_2^-)$
871	878	879	-	878	$\nu(\text{CCN})$
907	910	-	-	-	$\nu(\text{CC})$
932	930	-	925	-	$\nu(\text{CC})$
-	-	940	946	940	$\nu(\text{CC})$
1040	1032	-	-	-	$\nu(\text{CN})$
-	1047	1051	1044	1047	$\nu(\text{CN})$
-	-	-	1063	-	
1093	1108	-	-	1101	$\nu_a(\text{CCN})$
1111	-	1124	1120	1117-1124	$r(\text{NH}_3)$
1185	1202	1197	-	-	$r(\text{NH}_3)$
-	-	-	1213	-	
1246	-	-	1263	1259	$\delta(\text{CH})$
1318	1310	-	-	-	$\delta(\text{CH})$
1347	1349	1350	-	1355	$\delta(\text{CH})+$ $\delta_s(\text{CH}_3)$
1383	-	1385	-	-	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1418	1421	1423	-	-	$\nu_s(\text{CO}_2^-)$
1457	1460	-	1443	-	$\delta_s(\text{CH}_3)$
-	1471	1471	-	-	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$ ou $\delta_a(\text{CH}_3)$
1480	-	1491	-	1483	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$
-	-	1558	-	-	$\nu_a(\text{CO}_2^-)$

1626	1627	1629	-	1606	$\delta_a(\text{NH}_3^+)$
1651	-	1658	1651	1641-1647	$\delta_a(\text{NH}_3^+)$
-	2753	-	-	2757	
-	2790	-	-	-	
2873	2882	2880	2886	2879	$\nu(\text{CH})$ ou $\nu(\text{NH}_3)$
-	2932	2930	-	-	$\nu(\text{CH})$
-	2947	-	2948	2950	
2978	2982	2981	2981	2979	
2998	3003	3007	3004	3005	$\nu_s(\text{NH}_3)$
3026	3035	3034	3034	3035	$\nu_a(\text{NH}_3)$
3169	-	3184	3182	3170	$\nu_a(\text{NH}_3)$

Espectro de Infravermelho:

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos através da técnica de absorção por infravermelho (IV). Esta é uma técnica complementar à técnica de espalhamento Raman pois através da mesma é possível também se observar os modos normais de vibração do material. O espectro da Fig. 5. 21 foi obtido à temperatura ambiente e um resumo dos resultados é fornecido na Tabela 5. VI.

Há muito tempo sabe-se que os espectros de IV de moléculas com pontes de hidrogênio fornece alguns detalhes que não são usuais em moléculas onde este tipo de ligação está ausente. É bem aceito que existe um desvio para baixas frequências das vibrações envolvendo estiramentos de hidrogênio e um desvio para altas frequências das vibrações envolvendo deformações com hidrogênio [22].

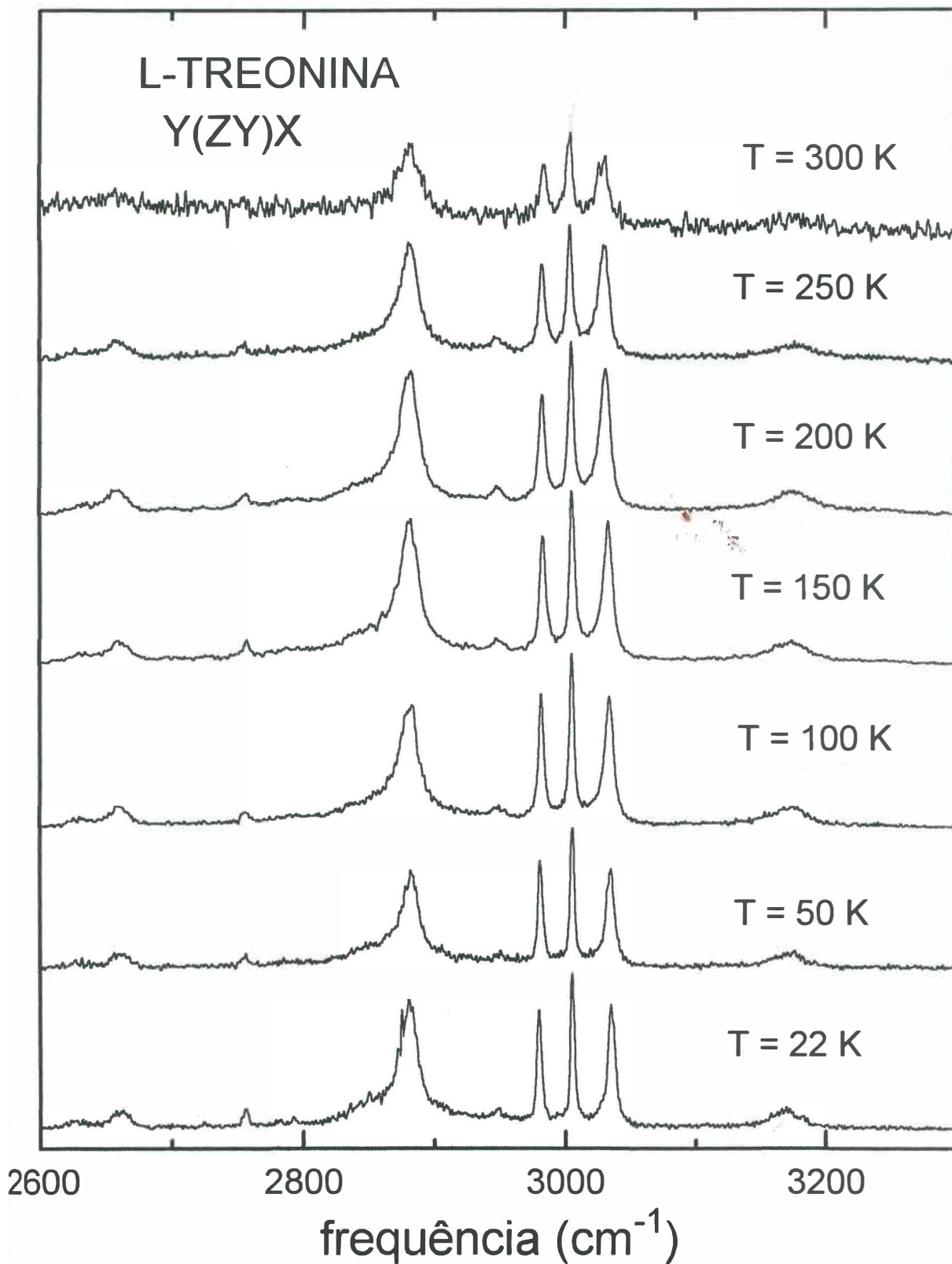


Figura 5.20:
Evolução dos espectros Raman com a temperatura para a região dos modos na região entre 2600 e 3300 cm^{-1} para a geometria de espalhamento Y(ZY)X.

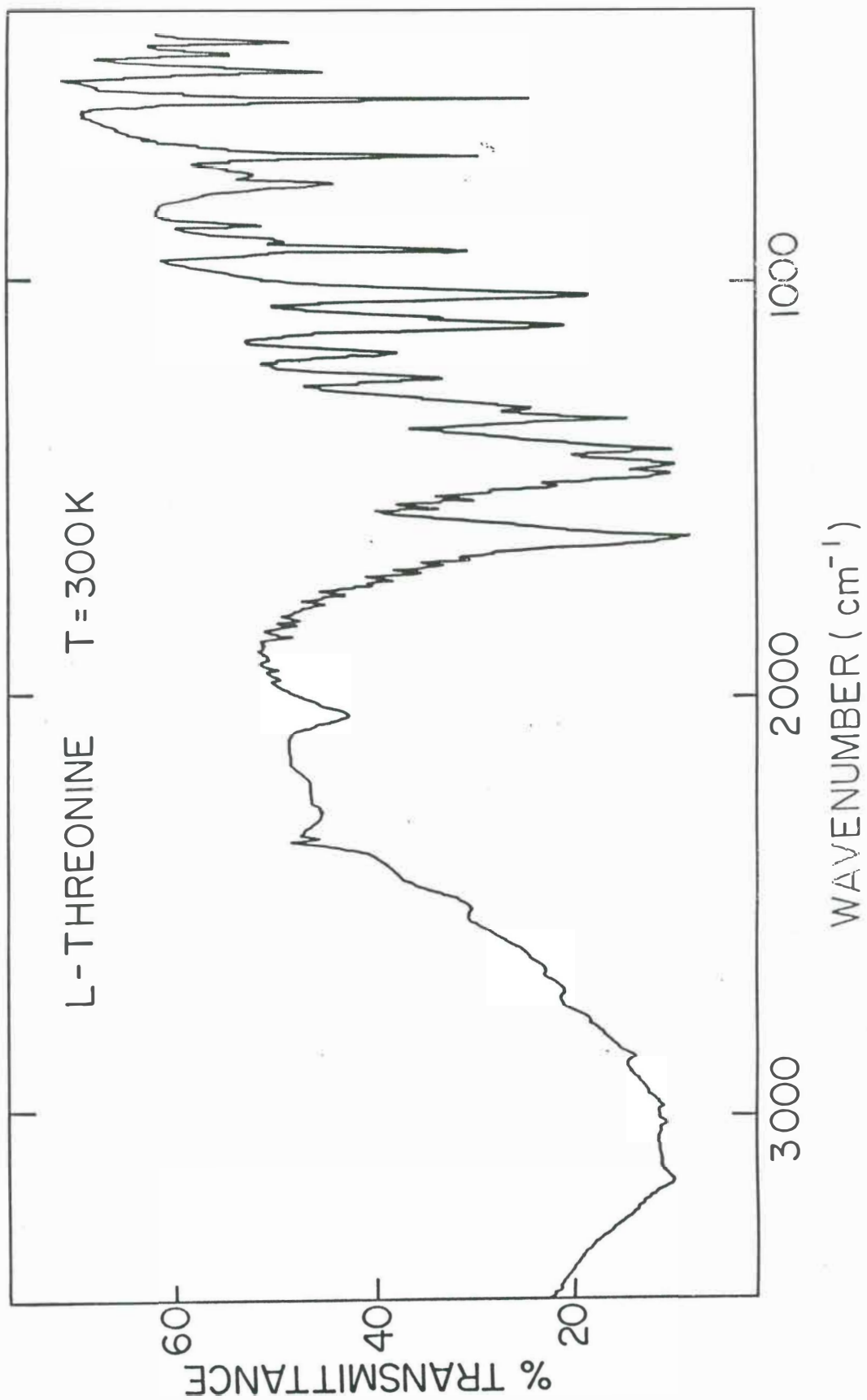


Figura 5.21:
Espectro de absorção infravermelho da l-treonina à temperatura ambiente.

Também é conhecido que as bandas que estão associadas com modos de estiramento da ligação são muito largas. Este fenômeno não é restrito, entretanto, a bandas deste tipo. As bandas que correspondem a vibrações de deformações do grupo AH ... B ou mesmo a vibrações de estiramento de outras bandas adjacentes foram observadas da mesma forma como sendo bastante largas. Uma questão levantada no passado era se a grande largura era um efeito de interações intermoleculares ou devido a forças intramoleculares. Efeitos de interações intermoleculares podem explicar a largura das bandas associadas a deformações e a largura das bandas de estiramentos do hidrogênio no caso em que as ligações são fracas e os picos não são muito largos. No caso de picos associados a estiramentos de ligações fortes (bandas muito largas) é necessário também levar-se em consideração forças intramoleculares.

Vamos começar agora uma discussão sobre os modos observados no espectro da Fig. 5.21. A identificação dos modos é feita em estrita analogia com a identificação já realizada nos modos observados por espalhamento Raman. De qualquer forma os nossos resultados estão de acordo com os dados de infravermelho de moléculas complexas fornecidos nas refs. [23] e [24].

Para evitar, ou pelo menos diminuir, o cansaço do leitor nesta seção, omitiremos a unidade das frequências dos modos normais no espectro de infravermelho. Isto significa que quando falarmos que um modo foi observado com uma frequência de, por exemplo 907, está implícito que estamos querendo dizer que o modo foi observado com uma frequência de 907 cm^{-1} .

Pois bem. Os modos com frequências de 418 e 447, que foram os primeiros modos observados nas nossas medidas de infra vermelho, estão associados possivelmente a modos libracionais ou modos de torção do esqueleto da estrutura de carbono do aminoácido. O modo em 491 está associado ao modo de torção do

NH₃. Como falado na discussão dos espectros Raman, tal modo na l-alanina aparece em 497 na temperatura de 120 K e em 484 na temperatura de 300 K, enquanto que no infravermelho ele aparece em 492 [10]. O modo observado em 560 no infravermelho da l-treonina foi associado a um “rocking” do CO₂⁻, modo este que foi observado na β-alanina monofosfatada em 501 [25]. É interessante destacar que no trabalho da ref. [10] este modo não foi observado por meio de infravermelho.

Os modos em 701 e 769 também são modos do CO₂⁻; respectivamente eles foram identificados com vibrações do tipo “wagging” e do tipo “bending”. Particularmente para o caso do “bending”, ou deformação do CO₂⁻, $\delta(\text{CO}_2^-)$, Wang and Storms [10] observaram a mesma em 769 - 773. Já o modo observado em 747 foi associado com uma torção do COH, $\tau(\text{COH})$; no aminoácido l-serina [16] tal modo foi observado com uma energia muito próxima da observada por nós no cristal aqui em discussão.

Os modos observados em 871, 907, 932 e 1040 estão associados a vibrações do tipo estiramento das estruturas CCN. Na verdade elas correspondem a vibrações do tipo $\nu(\text{CCN})$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CC})$ e $\nu(\text{CN})$ [12, 18].

Já os modos em 1111 e 1185 são modos de vibração do tipo “rocking” do NH₃ [18]. No infravermelho as deformações do CH foram observadas em 1246 e 1318. Os modos 1347 e 1383 estão associados a deformações do CH e CH₃, $\delta(\text{CH})$ e $\delta_s(\text{CH}_3)$. Esta identificação está baseada em estudos também realizados na l-alanina [18]. O estiramento simétrico do CO₂⁻ foi observado em 1418, mas o estiramento antisimétrico do CO₂⁻ não foi observado no espectro de infra vermelho. O “bending” $\delta_s(\text{NH}_3)$, a deformação simétrica do NH₃⁺ foi observada em 1480 e a deformação antisimétrica do NH₃⁺ foi observada em 1626 e 1651 [18]. Finalmente, na região de altas frequências observamos através do infravermelho as vibrações do tipo

estiramento do CH e do NH₃. O $\nu(\text{CH})$ foi observado em 2873 enquanto que o $\nu_s(\text{NH}_3)$ e o $\nu_a(\text{NH}_3)$ foram observados em 2998 e 3169.

Referências:

- [1] P.T.C. Freire, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1991.
- [2] N.W. Aschcroft, N.D. Mermim, Solid State Physics, Saunders College Publising (1976).
- [3] A. Migliori, P.M. Maxton, A.M. Clogston, E. Zirngiebl, and M. Lowe, Phys. Rev. B **38**, 13464 (1988).
- [4] A.S. Davydov, Phys. Status Solidi **30**, 357 (1963).
- [5] A.S. Davydov, Phys. Ser. **20**, 387 (9179).
- [6] S. Takeno, Prog. Theor. Phys. **69**, 1798 (1983).
- [7] G. Careri, U. Buontempo, F. Galluzzi, A.C. Scott, E. Gratton, and E. Shyamsunder, Phys. Rev. B **30**, 4689 (1984).
- [8] E. Loh, Comment. Phys. Math. **46**, 1 (1976).
- [9] L. Simons, G. Bergström, G. Blomfelt, S. Forss, H. Stenbäck and G. Hansén, Comment. Phys. Math **42**, 125 (1972).
- [10] C.H. Wang and R.D. Storms, J. Chem. Phys. **55**, 3291 (1971).
- [11] P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, J. Raman Spectrosc. **27**, 507 (1996).
- [12] J. Casado, J.T.L. Navarrete, F.J. Ramírez, J. Raman Spectrosc. **26**, 1003 (1995).
- [13] A.J.D. Moreno, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1996.

- [14] S. Forss, J. Raman Spectrosc. **12**, 266 (1982).
- [15] J.F. Bocquet, L. Abello, P. Muthusubramanian and G. Lucazeau, J. Raman Spectrosc. **19**, 509 (1988).
- [16] H. Susi, D.M. Byler and W.V. Gerasimowicz, J. Mol. Struct. **102**, 63 (1983).
- [17] A.R. Gargaro, L.D. Barron and L. Hecht, J. Raman Spectrosc. **24**, 91 (1993).
- [18] M. Diem, P.L. Polavarapu, M. Oboodi, and L.A. Nafie, J. Am. Chem. Soc. **104**, 3329 (1982).
- [19] D.M. Byler, H. Susi, Spectrochim. Acta **35A**, 1365 (1979).
- [20] J.F. Bocquet, K. Chor, G. Lucazeau, and A.J. Dianoux, Can. J. Chem. **63**, 1940 (1985).
- [21] G. Lucazeau, A. Lautie and A. Novak, J. Raman Spectrosc. **3**, 161 (1975).
- [22] S. Bratoz, and D. Hadzi, J. Chem. Phys. **27**, 991 (1957).
- [23] L.J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*: Wiley, New York (1975).
- [24] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*: Van Nostrand Reinhold, New York (1945).
- [25] I.H. Joe, D. Philip, G. Aruldas, I.L. Botto, J. Raman Spectrosc. **22**, 423 (1991).

CAPÍTULO 6:

ESTUDO DA L-TREONINA A ALTAS TEMPERATURAS

*Que resta? É horrível, ó minha alma! Nada
Mais que um pálido esboço de três cores
Que se extingue, como eu, na solidude,
E que o Tempo, sem pressa e em toda parte
Vai roçando com asa amarga e rude...
Baudelaire.*

Introdução:

Neste capítulo apresentamos e discutimos os resultados obtidos, através de espectroscopia Raman, do comportamento dos modos normais de vibração da l-treonina no intervalo de temperatura entre 27 ° C e 190 ° C. Verificamos que nesta última temperatura ocorreu a fusão do cristal de l-treonina, diferentemente do que era estabelecido na literatura, como será discutido em detalhes.

Mostramos também o comportamento da largura de linha de um modo externo bem isolado de outros modos em função da temperatura no intervalo entre 20 K e 453 K. O porquê do estudo da largura de linha de todo o intervalo de temperatura ser estudado neste capítulo é simplesmente para se manter uma unidade na discussão deste assunto e poder relacioná-lo com os efeitos de anarmonicidades.

Efeitos de temperatura:

Ao aumentar-se a temperatura de um material cristalino a tendência é aumentar-se a distância entre os átomos, bem como aumentar-se a amplitude de vibração dos íons da estrutura cristalina em torno de suas posições de equilíbrio.

Na frase anterior estão condensados dois importantíssimos conceitos que discutiremos com algum detalhe. O primeiro deles diz respeito ao aumento da distância entre os átomos devido ao aumento de temperatura. Este efeito está

relacionado ao fato de que em cristais “reais” o potencial dos íons não pode ser simplesmente um potencial harmônico, ou seja, é necessário que termos anarmônicos sejam adicionados ao potencial do tipo oscilador harmônico.

Consideremos um modelo matemático do cristal no qual os íons realizam pequenos deslocamentos em torno de suas posições de equilíbrio. Em tal situação, a princípio, pode-se supor um potencial para os íons com dois termos:

$$U = U_{eq} + U^{harm} \quad (1)$$

onde U_{eq} é o potencial de equilíbrio e U^{harm} é o chamado potencial harmônico. Estes termos surgem de uma expansão em série de Taylor da função potencial em torno das posições de equilíbrio dos íons, ou seja, o potencial como tomado pela equação 1 é uma aproximação. Entretanto, a aproximação do potencial realizado até segunda ordem (termo harmônico) não responde por alguns efeitos observados nos cristais “reais”, como por exemplo, o fato da lei de Dulong e Petit não se ajustar perfeitamente ao calor específico dos sólidos a altas temperaturas. Outros exemplos nos quais apenas termos harmônicos não explicam o fenômeno e que podem ser citados são [1]: (i) em um cristal rigorosamente harmônico as distâncias de equilíbrio dos íons independem da temperatura e, como consequência, não existe expansão térmica, como falado no parágrafo anterior; (ii) um cristal puramente harmônico possui condutividade térmica infinita; (iii) o que nos interessa neste momento: a largura de linha das bandas Raman possuem um valor mensurável, e não são apenas função delta como seria num cristal harmônico, e aumentam com o aumento da temperatura.

Em suma, muitos efeitos físicos em cristais exigem que sejam considerados termos anarmônicos no potencial:

$$U = U_{eq} + U^{harm} + U^{anarm} \quad (2)$$

Na equação acima, geralmente, não apenas termos cúbicos devem ser considerados porque contribuições de termos de 3ª ordem frequentemente comportam-se anormalmente, provocando uma instabilidade no hamiltoniano. Quando isto acontece, termos de quarta ordem são usados adicionalmente [1]. É interessante destacar que ao se considerar estes efeitos anarmônicos não está se desconsiderando o fato dos íons estarem realizando pequenas oscilações em torno de suas posições de equilíbrio. Pequenas oscilações não implicam em aproximação harmônica.

Quer o potencial dos íons do cristal sejam representados por termos harmônicos, quer sejam representados por termos anarmônicos, a princípio fica implícito que os íons realizem pequenas oscilações em torno de suas posições de equilíbrio. Esta suposição, entretanto, pode ser colocada em dúvida se os efeitos anarmônicos são preponderantes. Se termos de quarta ordem, para haver a estabilidade do potencial, ou mesmo termos de ordens superiores são considerados, obviamente que não deve ser verdade que os íons continuem realizando pequenas oscilações em torno de suas posições de equilíbrio. Particularmente para o caso em que as temperaturas são próximas da temperatura da drástica transição de fase cristal -> amorfo (cristal -> líquido) apresentada pela l-treonina, e que discutiremos nas próximas seções, a suposição das pequenas oscilações pode ser ignorada.

Um segundo importantíssimo conceito que está embutido no primeiro parágrafo desta seção diz respeito às chamadas contribuições explícitas e contribuições implícitas para a dependência das frequências dos fônons [2]. A contribuição implícita está associada com a expansão térmica do cristal, enquanto que a contribuição explícita está associada com a variação das amplitudes de vibração. Numa relação matemática simples podemos expressar estas duas contribuições da seguinte maneira:

$$(\partial \omega_j / \partial T)_P = (\partial \omega_j / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_P + (\partial \omega_j / \partial T)_V, \quad (3)$$

onde o primeiro termo do segundo membro corresponde à contribuição implícita e o segundo termo do segundo membro corresponde à contribuição explícita. Esta equação pode ser reescrita ainda como:

$$(\partial \omega_j / \partial T)_P = [- (\partial \ln V / \partial T)_P / - (\partial \ln V / \partial P)_T] \cdot (\partial \omega_j / \partial P)_T + (\partial \omega_j / \partial T)_V$$

$$(\partial \omega_j / \partial T)_P = [- \beta_V / K_V] \cdot (\partial \omega_j / \partial P)_T + (\partial \omega_j / \partial T)_V, \quad (4)$$

onde $\beta_V = (\partial \ln V / \partial T)_P$ é o coeficiente de expansão volumétrica e $K_V = - (\partial \ln V / \partial P)_T$ é a compressibilidade volumétrica isotérmica. O termo em negrito no primeiro membro pode ser obtido com medidas de temperatura, enquanto que o termo em negrito no segundo membro pode ser medido com medidas de pressão. Uma terceira forma de escrever as equações (3) e (4) que freqüentemente é encontrada na literatura é através do parâmetro de Grüneissen; desta feita a variação da frequência do modo j com a temperatura fica:

$$(\partial \omega_j / \partial T)_P = - \beta_V \gamma_j \omega_j + (\partial \omega_j / \partial T)_V, \quad (5)$$

onde $\gamma_j = - (\partial \ln \omega_j / \partial \ln V)_P$ é o parâmetro de Grüneissen.

Conhecendo-se, portanto, a variação da frequência com a temperatura e a variação da frequência dos modos com a pressão, mais o coeficiente de expansão volumétrica é possível separar as contribuições explícitas e implícitas de um material.

Resultados:

É uma tendência natural das bandas observadas no espalhamento Raman diminuírem de intensidade à medida que a temperatura, na qual está submetido o material, aumenta. Isto foi observado, por exemplo, no capítulo 5 quando foi feito um estudo de temperatura entre 20 K e 300 K. Espera-se, portanto, que esta tendência à diminuição de intensidade das bandas Raman também continue para as temperaturas superiores a ambiente.

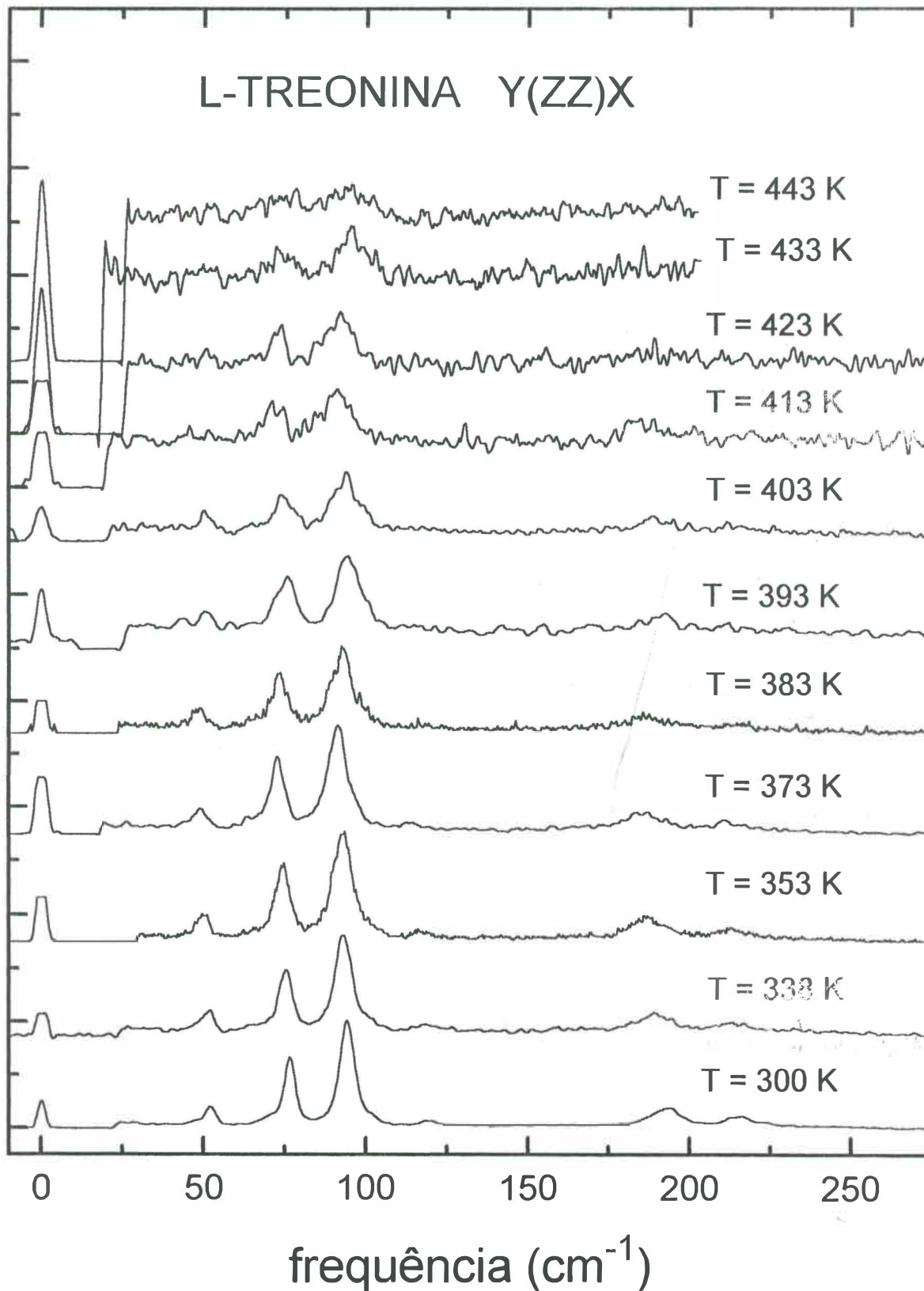


Figura 6.1:

Evolução dos espectros Raman com a temperatura no intervalo entre 300 K e 443 K para os modos externos da l-treonina na geometria de espalhamento Y(ZZ)X.

Na figura 6. 1 é mostrada a evolução dos modos Raman com a temperatura no intervalo entre 300 K e 443 K para os modos externos da geometria de espalhamento Y(ZZ)X. O comportamento das bandas é o seguinte: à medida que aumenta-se a temperatura há um alargamento das mesmas e um desvio para mais baixas energias. O pico que aparece em 0 cm^{-1} , como aqueles já vistos nos espectros de baixas temperaturas, corresponde ao espalhamento Rayleigh, cujo único interesse no nosso trabalho foi servir para a calibração dos espectros. Até 403 K todos os modos são razoavelmente bem observados, mas a partir de 413 K os modos começam a se tornar difusos até que na temperatura de 413 K praticamente não temos mais sinal.

Existem algumas possíveis explicações para o desaparecimento das bandas no material aqui estudado. A primeira possível explicação seria o início do processo de amorfização do material. Destacamos que foi observado que em 463 K (190 °C) a treonina se liquefaz e para temperaturas da ordem de 195 °C ela é sublimada.

A amorfização é um processo que ultimamente vem recebendo muita atenção dos pesquisadores de física do estado sólido, particularmente quando se aplica pressão hidrostática no material [3, 4]. Os processos de amorfização, que não necessariamente são os mesmos quando se aumenta a pressão e quando se aumenta a temperatura, envolve vários mecanismos, como a fusão do material pura e simplesmente, instabilidades mecânicas, transições de fase impedidas cineticamente e geração de defeitos ou deslocamentos (*dislocations*) [5 - 7]. Entretanto, no caso dos espectros da l-treonina apresentados na Fig. 6.1 é difícil se acreditar que esteja ocorrendo a partir da temperatura de apenas 413 K a amorfização do material. Como será visto nos espectros mostrados na Fig. 6.4, na geometria de espalhamento Y(ZY)X, mesmo para temperatura de 453 K ainda são observados todos os modos externos que inicialmente eram observados na temperatura ambiente. Se estivesse

ocorrendo amorfização, o que seria traduzido pela quebra da simetria translacional e desaparecimento de algum dos modos externos, seria esperado que a temperatura na qual ocorresse o desaparecimento destes modos fosse a mesma para todas as geometrias de espalhamento. Podemos concluir, então, que possivelmente não está havendo a amorfização do material já na temperatura de 413 K.

Uma segunda possibilidade seria estar ocorrendo alguma reação da superfície do material com a atmosfera de nitrogênio e oxigênio do ambiente. Alguns materiais, de fato, quando aumenta-se a temperatura, podem reagir com o ar ou mesmo mudar suas propriedades com a perda de algum elemento mais volátil. Por exemplo, materiais que apresentam moléculas de água em suas estruturas não podem ser aquecidos acima de uma determinada temperatura sob pena da água sair da estrutura. Ou seja, há situações em que realmente ocorrem reações na superfície do material e informações à respeito do *bulk* podem se tornar difíceis de serem obtidas. Isto sugere que medidas futuras, por exemplo, colocando o cristal num dedo frio com um vácuo não muito bom, bem como medidas de raio-X com a temperatura devem ser realizadas para se entender melhor este comportamento do material.

A Fig. 6.2 apresenta os modos ativos na região entre 300 e 900 cm^{-1} ainda para a geometria de espalhamento Y(ZZ)X da representação irredutível A do grupo fator D_2 . Observamos que o “rock” do CO_2 , que é a banda mais intensa observada neste espectro, é visível até a temperatura de 433 K, que é uma temperatura superior aquela na qual os modos externos são observados, na mesma geometria. Na região coberta pela Fig. 6.2 a partir da temperatura de 393 K a relação sinal/ruído aumenta e nos próximos 40 graus centígrados piora assustadoramente. Lembrando novamente, nesta região, de fato as bandas são menos intensas do que aquelas que aparecem na região dos modos externos.

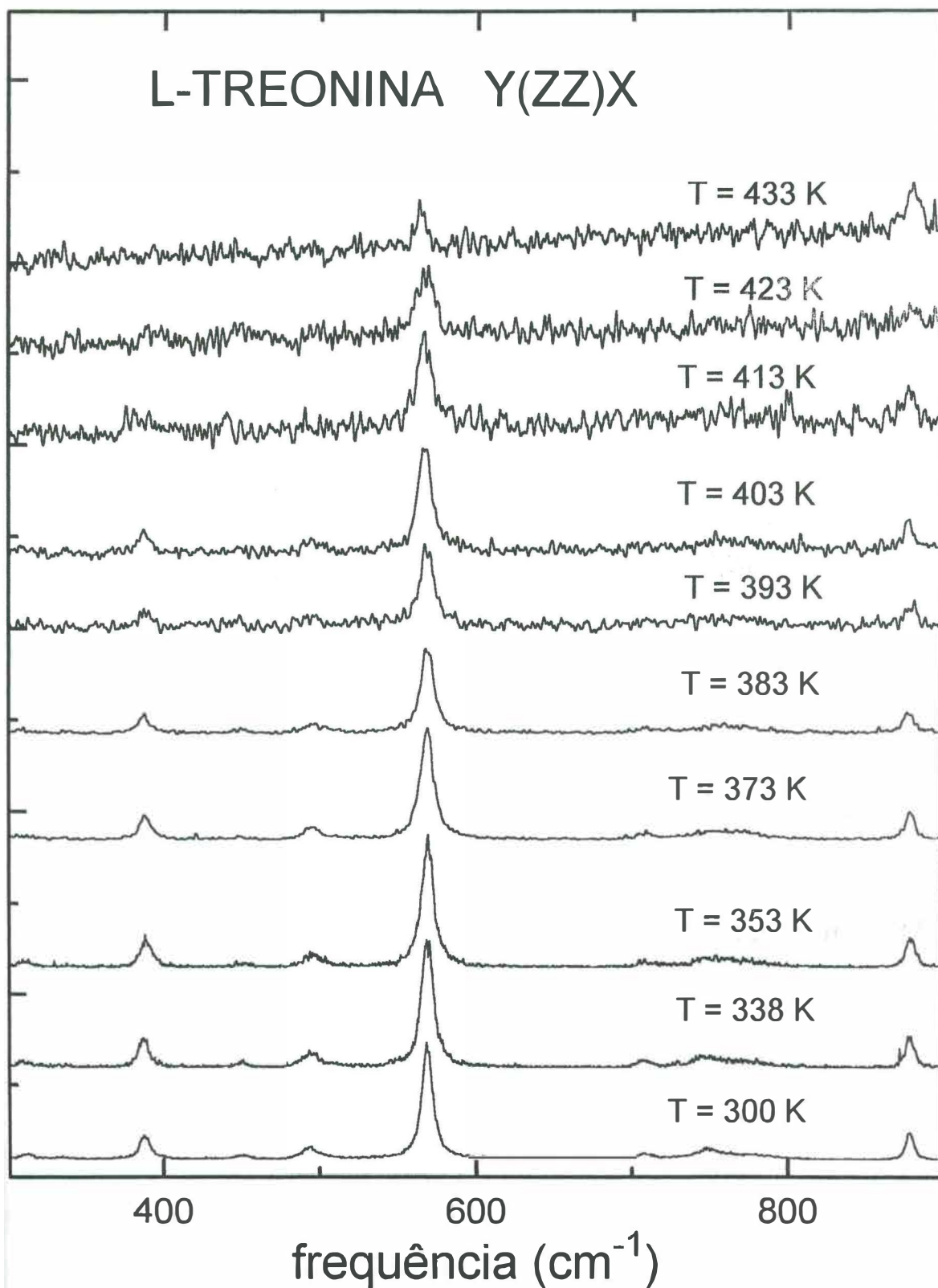
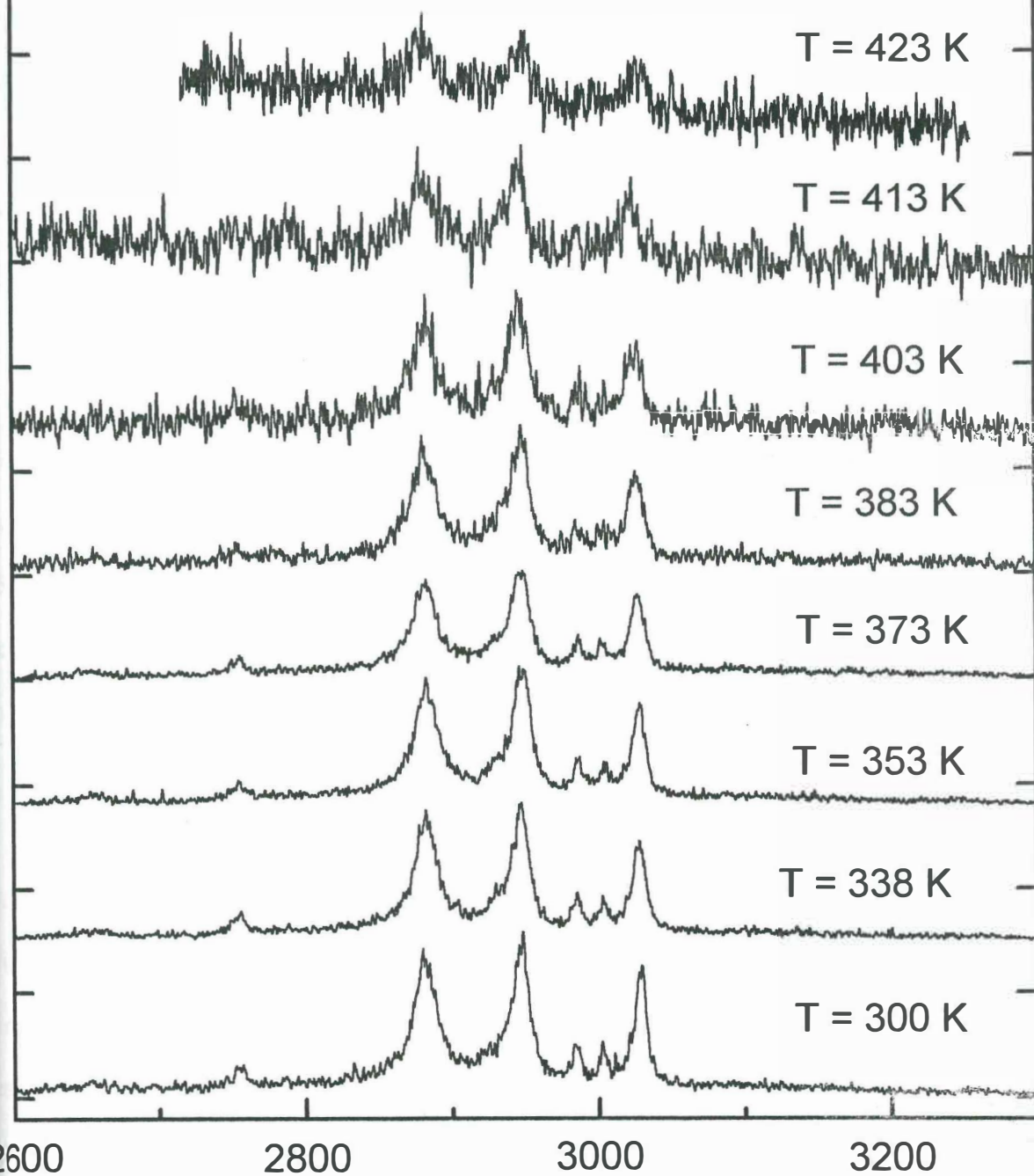


Figura 6.2:
Evolução dos espectros Raman para altas temperaturas para as bandas da l-treonina observadas entre 300 e 900 cm^{-1} na geometria de espalhamento Y(ZZ)X.

L-TREONINA Y(ZZ)X



frequência (cm^{-1})

Figura 6.3:

Evolução dos espectros Raman da l-treonina com a temperatura na região espectral de altas energias na geometria de espalhamento Y(ZZ)X.

Na Fig. 6.3 apresentamos os modos da l-treonina na região dos modos de mais alta energia para a geometria de espalhamento Y(ZZ)X. A temperatura máxima na qual são observadas as bandas é de 423 K. A explicação para o desaparecimento das bandas é mais fácil de ser realizada aqui porque elas são, entre todas as bandas do espectro da l-treonina, as de mais baixas intensidades. O alargamento natural e a queda de intensidade de bandas de baixa intensidade já na temperatura ambiente fazem com que as mesmas desapareçam acima de uma certa temperatura.

A Fig. 6.4 mostra os espectros Raman da região dos modos externos da l-treonina para temperaturas variando entre 300 K e 453 K obtidos na geometria de espalhamento Y(ZY)X. Como falado num parágrafo anterior, até a temperatura de 453 K as bandas estão muito bem visíveis, o que descarta a possibilidade de estar ocorrendo amorfização do material. De fato, nenhuma simetria translacional, pelo menos observando-se os espectros desta figura, está sendo perdida.

Particularmente interessante é se acompanhar o comportamento da largura de linha do modo com frequência de $\sim 155 \text{ cm}^{-1}$ na geometria de espalhamento Y(ZY)X da representação irreduzível B_3 do grupo fator D_2 (Figs. 5.5 e 6.4). O interesse é que ele é um modo externo bastante isolado de outros modos, o que implica que um ajuste com uma curva do tipo gaussiana pode ser feito com muito pouco erro. O comportamento deste modo é claramente não-linear, como pode ser visto da Fig. 6.5, o que implica que os efeitos anarmônicos desempenham um papel fundamental.

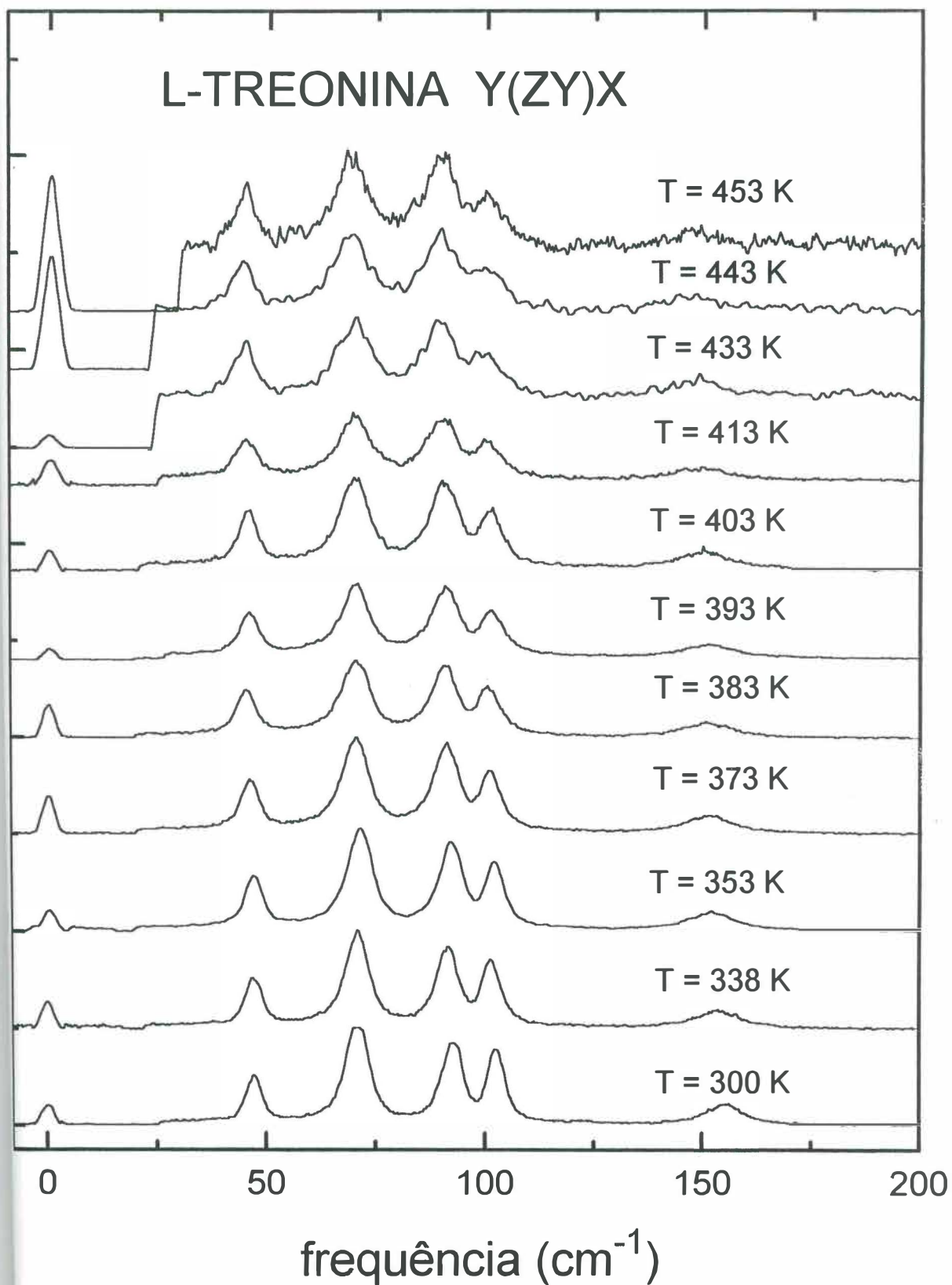


Figura 6.4:

Evolução dos espectros Raman com a temperatura no intervalo entre 300 K e 443 K para os modos externos da l-treonina na geometria de espalhamento Y(ZZ)X.

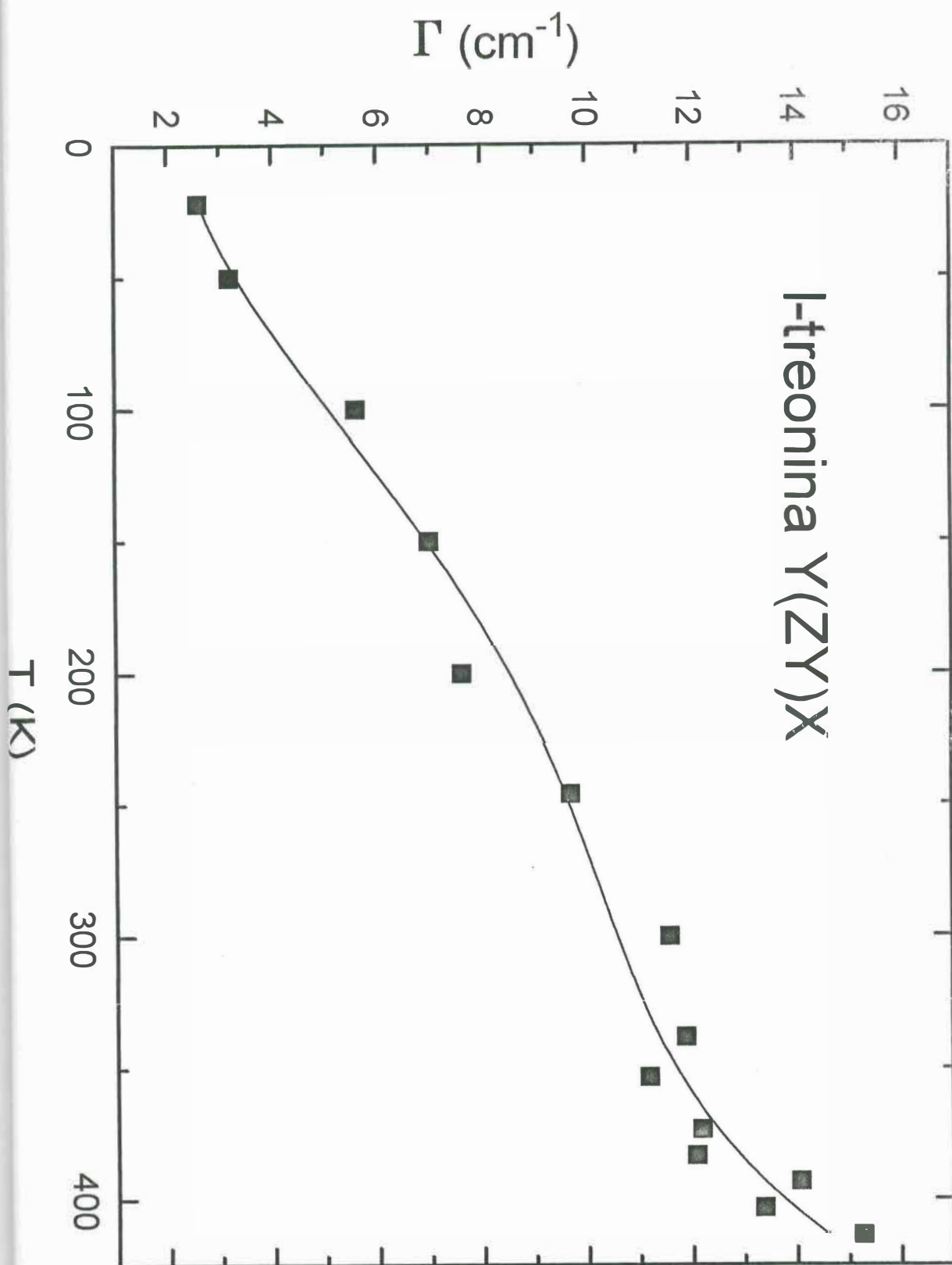


Figura 6.5:
Comportamento da largura de linha do modo de frequência de 155 cm⁻¹ da l-treonina observado na geometria de espalhamento Y(ZY)X.

Mais exatamente conseguimos um ajuste com um polinômio de quarto grau da forma:

$$\Gamma = \Gamma_0 + B T + C T^2 + D T^3 + F T^4, \quad (6)$$

com os seguintes parâmetros: $\Gamma_0 = 2,35$, $B = 0,0061$, $C = 3,4135 \cdot 10^{-4}$, $D = -1,4623 \cdot 10^{-6}$ e $F = 1,874 \cdot 10^{-9}$.

Podemos comparar este resultado com aqueles dos dois outros materiais biológicos já estudados no Laboratório de Espalhamento de Luz da U.F.C., a taurina[8] e a asparagina monohidratada [9], bem como com um terceiro trabalho realizado na alanina [10]. Na taurina o comportamento da largura de linha de praticamente todos os modos é linear, enquanto que na l-asparagina monohidratada alguns modos associados a pontes de hidrogênio apresentam um claro comportamento não-linear, como a torção do CO_2^+ e a torção do NH_3^+ [8]. No caso da asparagina monohidratada todos os prótons dos grupos NH_3 e NH_2 e os átomos do grupo CO_2 estão ligados às moléculas vizinhas por pontes de hidrogênio N - H ... O. Isto significa que os movimentos de torção destas estruturas devem estar relacionados com o comportamento dinâmico das pontes de hidrogênio, ocasionando a anarmonicidade observada.

Para o caso da alanina a evolução da largura de linha da banda associada à torção do NH_3 foi ajustada por uma equação da forma:

$$\Gamma = A + B T + \Gamma_0 \exp(- E_a / k T) \quad (7)$$

onde A e B são constantes e E_a é a energia de ativação [10]. A princípio, seria esperado que os aminoácidos de uma maneira geral apresentassem um comportamento semelhante. Na asparagina monohidratada não se conseguiu um ajuste deste tipo [9] e na treonina também não foi possível conseguir tal ajuste. Isto, certamente, deve-se às diferentes dinâmicas dos três materiais, impedindo uma descrição unitária para o comportamento das torções do NH_3 .

Vemos, como conclusão, que efeitos anarmônicos com temperatura podem ser observados neste material, conseqüência possivelmente das pontes de hidrogênio que unem as moléculas na estrutura cristalina. Estudos posteriores, como Raman com altas temperaturas numa célula fechada e com vácuo e estudos de raio-X serão interessantes para se entender melhor os resultados apresentados nesta seção.

Referências:

- [1] N.W. Aschcroft, N.D. Mermim, Solid State Physics, Saunders College Publising (1979).
- [2] R.Zallen and M. Slade, Phys. Rev. B **7**, 1131 (1973).
- [3] G.C. Serghiou, R.R. Winters, W.S. Hammack, Phys. Rev. Lett. **68**, 3311 (1992).
- [4] R.M. Hazen, L.W. Finger, R.J. Hemley and H.K. Mao, Solid State Commun. **72**, 507 (1989).
- [5] M.B. Kruger and R. Jeanloz, Science **249**, 647 (1990).
- [6] O. Mishima, L.D. Calvert, and E. Whalley, Nature (London) **310**, 393 (1984).
- [7] R.W. Cahn and W.L. Johnson, J. Mater. Res. **1**, 724 (1986).
- [8] P.T.C. Freire, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (1991).
- [9] A.J.D. Moreno, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (1996).
- [10] S. Forss, J. Raman Spectrosc. **12**, 266 (1982).

CAPÍTULO 7:

ESTUDO DA L-TREONINA COM PRESSÃO HIDROSTÁTICA

Introdução:

Vários interessantes fenômenos acontecem quando se aplica pressão hidrostática nos sólidos. Por causa disto o uso de pressão hidrostática tem se revelado nos últimos anos como uma das mais importantes e promissoras ferramentas no estudo de materiais em física do estado sólido. Para exemplificar a gama de assuntos investigados podemos citar o estudo de silicatos a altas pressões, simulando as condições da matéria a vários quilômetros de profundidade do solo terrestre [1], a indução de transições eletrônicas em íons em matrizes cristalinas [2, 3], estudos de transição de fase (nas referências de [4] a [6] citamos alguns trabalhos realizados por pesquisadores apenas do Laboratório de Espalhamento de Luz da Universidade Federal do Ceará) e, quando a pressão se torna extremamente alta, a amorfização de estruturas cristalinas [7, 8]. Outras aplicações de altas pressões hidrostáticas dizem respeito a síntese de novos materiais, diamante a partir de grafite, por exemplo [9], propriedades de novos materiais, como o C_{60} [10], relacionadas a materiais semicondutores, como estudo de excitons [11], transição induzida por pressão gap-indireto-direto [12], estudo de estados eletrônicos de uma maneira geral, em *bulk* e em superredes [13], entre outros.

O uso de pressão hidrostática em um cristal tem o efeito de diminuir as distâncias intermoleculares e interatômicas. O fato destas distâncias diminuírem é traduzido pela diminuição dos parâmetros de rede do cristal em até 20 % [14]. Nos sólidos moleculares os modos externos, de uma maneira geral, são mais fortemente afetados pela aplicação de pressão hidrostática do que os modos internos [15]. Isto

ocorre porque sob pressão as separações intermoleculares diminuem muito mais do que as separações interatômicas. Como consequência se observam dois efeitos principais nas frequências dos modos Raman: a) alguns modos desviam-se para altas energias; b) para outros modos praticamente não se observa variação nas frequências.

Resultados:

Nos experimentos realizados na l-treonina cobrimos o intervalo de pressão entre 0,0 kbar e 42,4 kbar, obtendo 19 medidas neste intervalo, com uma média entre uma medida e outra de 2 kbar. Este pequeno intervalo de pressão entre medidas é fundamental para se determinar, no caso de uma eventual mudança de estrutura a pressão na qual ocorre a mudança (em se tratando de transições abruptas) ou as pressões nas quais a mudança é efetivada (no caso de transições lentas).

A Fig. 7.1 apresenta o espectro do cristal de l-treonina no intervalo de pressão entre 0,0 e 15,4 kbar para a região espectral entre aproximadamente 150 cm^{-1} e 750 cm^{-1} . Como já discutido num capítulo anterior os modos com frequências inferiores a 200 cm^{-1} são tipicamente modos externos, aqueles que com mais precisão podemos, através de sua observação, dizer se está havendo ou não uma mudança na estrutura. Nas medidas que serão apresentadas neste capítulo não foi possível observar-se os modos com frequências inferiores a 150 cm^{-1} em virtude da grande intensidade de luz espalhada próximo à linha do laser. Isto, de forma alguma, será empecilho para se observar eventuais mudanças como consequência de possíveis transições de fase. De fato, existem no mínimo três argumentos a favor da clara possibilidade de se poder observar transições de fase num material cristalino sem observar-se a região dos modos externos.

A primeira possibilidade é o caso em que algumas subestruturas do material mudam de sítio de simetria na transição, com as bandas associadas a estas subestruturas tendo uma nítida variação nos espectros. Como exemplo podemos citar o LiNaSO_4 [16]. Neste cristal, à pressão ambiente, seis moléculas de SO_4 encontram-se em três sítios C_3 não equivalentes e, conseqüentemente, observamos três modos na região dos estiramentos simétricos. Acima de 20 kbar as seis moléculas passam a ocupar apenas dois sítios não equivalentes e observamos dois modos na mesma região espectral. A segunda possibilidade está relacionada exatamente com materiais do tipo dos aminoácidos que possuem vibrações da estrutura CCC, CCN, etc., na região entre 200 e 1000 cm^{-1} . Eventuais mudanças nestas estruturas, mesmo conformacionais, serão traduzidas nos espectros Raman por mudanças nas bandas equivalentes. Uma terceira possibilidade advém do acoplamento entre modos internos e modos externos. Dependendo deste acoplamento, os modos internos podem também mostrar mudanças substanciais nas transições de fase.

No espectro tirado à pressão ambiente, Fig. 7.1, o modo mais intenso em aproximadamente 570 cm^{-1} é o modo "rock" do CO_2 , como visto no capítulo 5. Tal modo aumenta de energia com o aumento da pressão como acontece com a maioria dos modos. O que é interessante, entretanto, na Fig. 7.1 é o fato de que o número de bandas observadas no espectro tomado a 0,0 kbar é exatamente igual ao número de bandas do espectro de 15,4 kbar. Algumas mudanças qualitativas observadas são a saída do modo com 180 cm^{-1} ($P = 15,4$ kbar) do rabo do espalhamento Rayleigh e o decréscimo de intensidade da banda que em $P = 0,0$ kbar é observada em torno de 180 cm^{-1} .

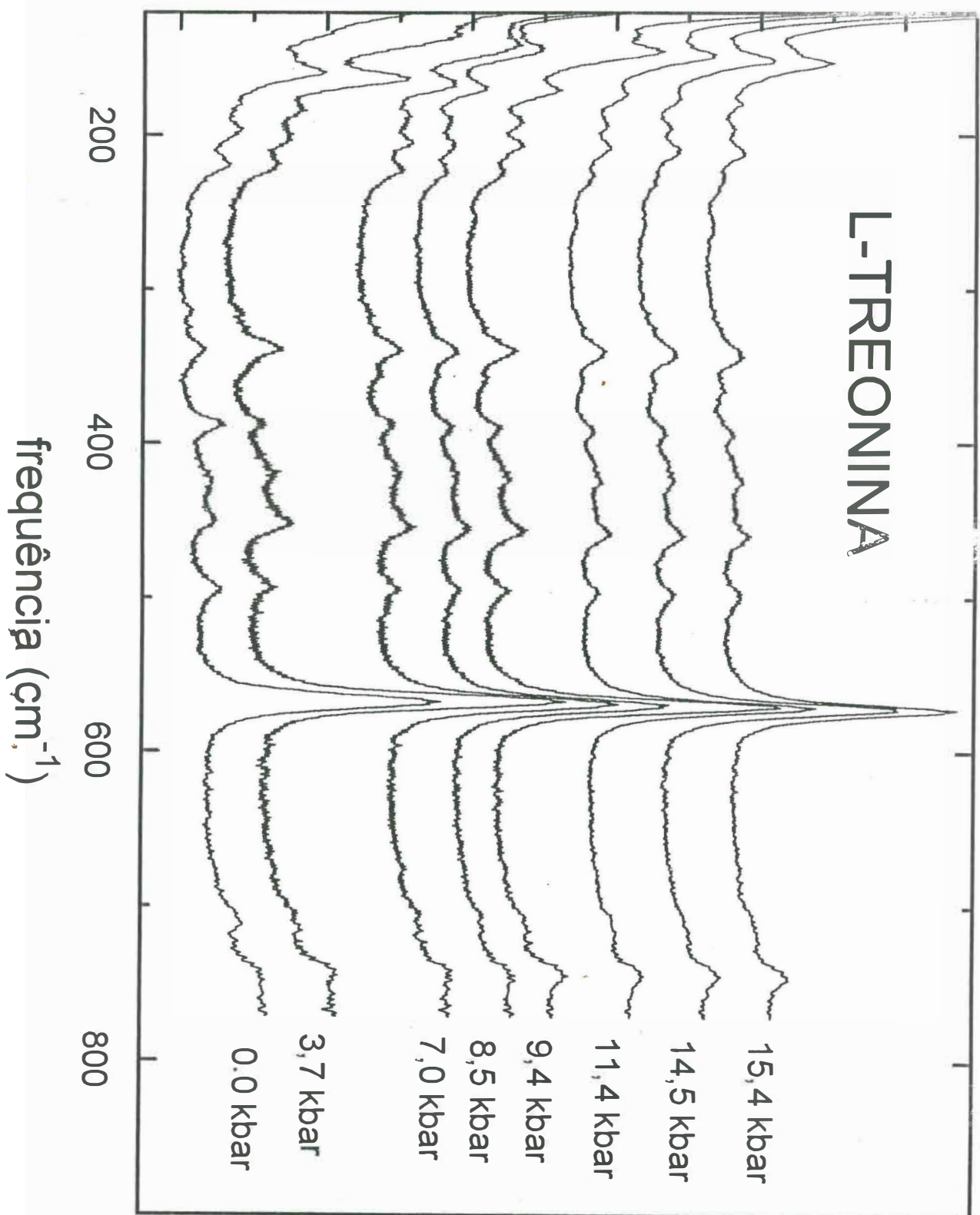


Figura 7.1:
Espectro Raman da l-treonina com pressão entre 0 e 15,4 kbar na região espectral
entre 150 cm^{-1} e 750 cm^{-1} .

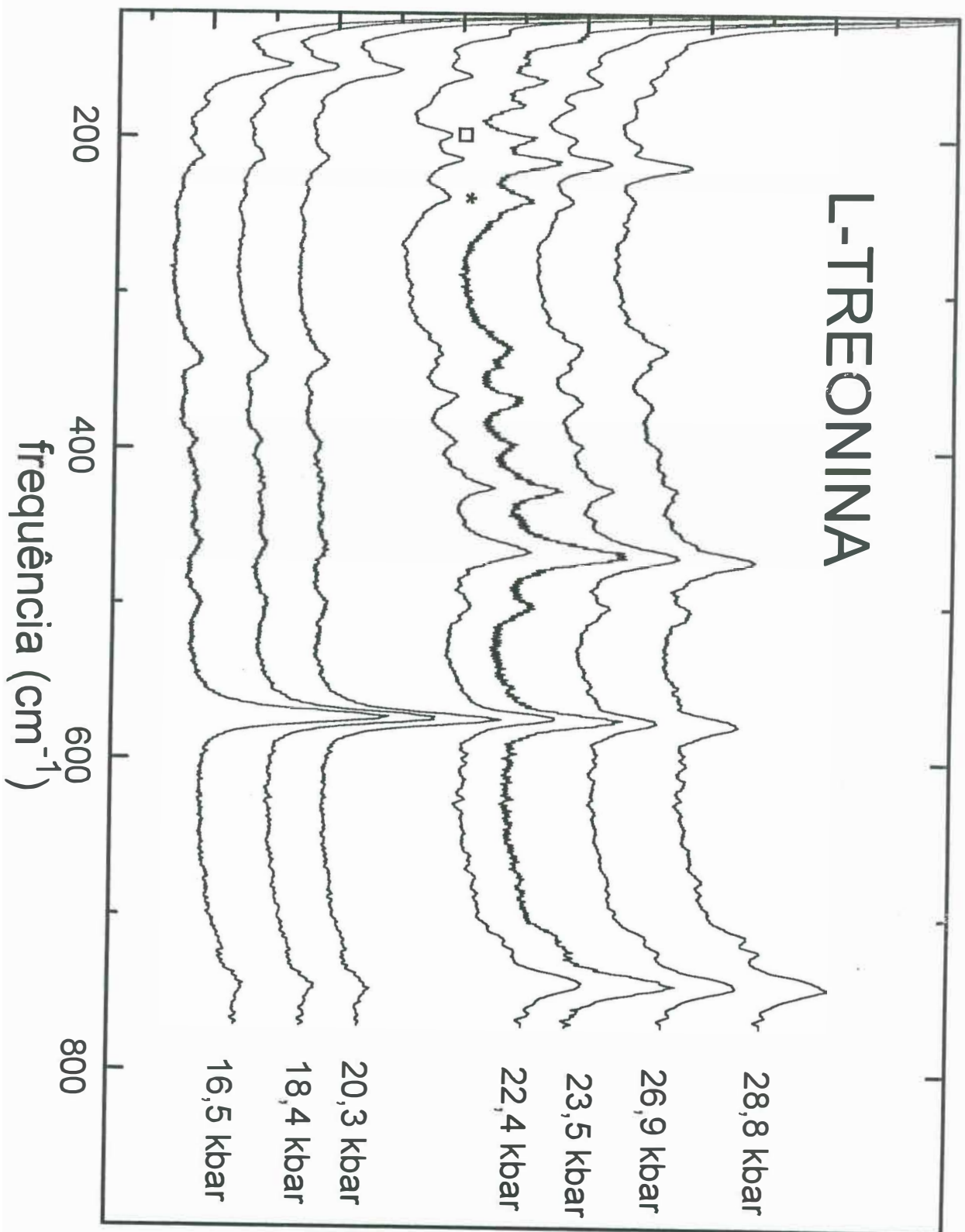


Figura 7.2:
Espectro Raman da l-treonina com pressão entre 16,5 e 28,8 kbar na região espectral entre 150 cm^{-1} e 750 cm^{-1} .

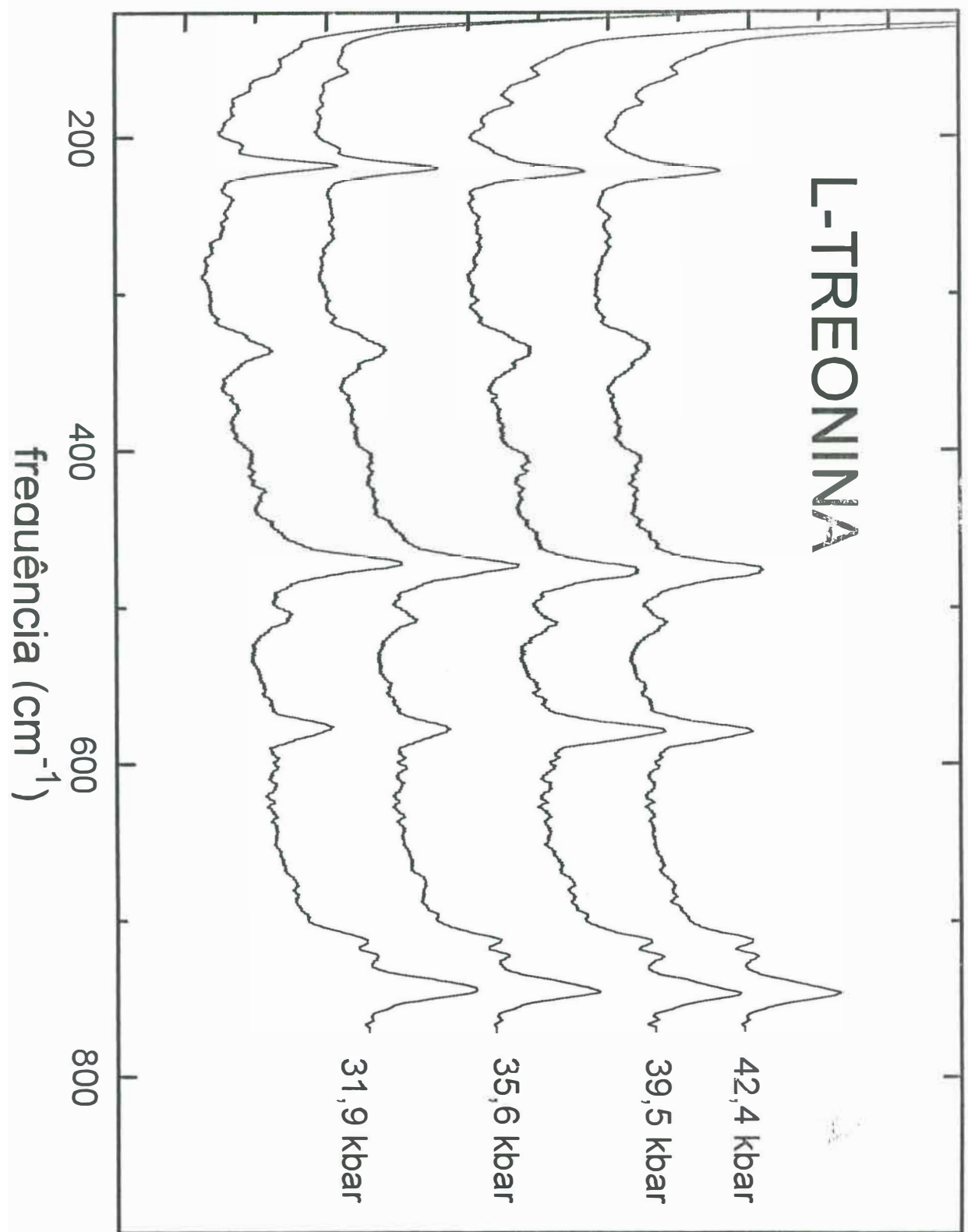


Figura 7.3:
Espectro Raman da l-treonina com pressão entre 31,9 e 42,4 kbar na região espectral
entre 150 cm^{-1} e 750 cm^{-1} .

Na Fig. 7.2 apresentamos espectros do cristal de l-treonina no intervalo de frequência entre 150 e 750 cm^{-1} para as pressões de 16,5; 18,4; 20,3; 22,4; 23,5; 26,9 e 28,8 kbar. Entre as pressões de 20,3 e 22,4 kbar observamos uma brusca mudança qualitativa nos espectros Raman. Modos com frequências em torno de 200 cm^{-1} que não são vistos no espectro de 20,3 kbar aparecem nitidamente nos espectros da pressão de 22,4 kbar. Da mesma forma modos entre 350 e 500 cm^{-1} aparecem no espectro da pressão de 22,4 kbar quando não eram visíveis no espectro da pressão de 20,3 kbar. Isto pode ser interpretado tranquilamente como uma transição de fase que o cristal sofre ao passar da pressão de 20,3 para 22,4 kbar.

É interessante compararmos este resultado com um observado há pouco tempo no Laboratório de Espalhamento de Luz do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. O material estudado também foi um aminoácido, a l-asparagina monohidratada. Nele foi realizado um estudo de espalhamento Raman na geometria de espalhamento $Y(X+Z, X+Z)Y$, ou seja, observou-se modos da representação irredutível $A + B_2$ do grupo fator D_2 [17, 18]. Na região espectral inferior a 200 cm^{-1} , onde estão modos relacionados a pontes de hidrogênio A-H...B e deformações estruturais [19, 20] foram observadas várias modificações no intervalo de pressão entre 0 e 20 kbar. Lembramos que uma das consequências da aplicação de pressão nestes materiais é a acomodação da estrutura do esqueleto da molécula devido a uma variação no comprimento da ponte de hidrogênio. Tal espécie de variação induz mudanças nos modos de deformação da estrutura e em alguns modos relacionados às pontes de hidrogênio. Entre 0 e 2,0 kbar foram observadas várias mudanças no espectro da l-asparagina monohidratada. Na região entre 80 e 160 cm^{-1} foi observado o aparecimento de um modo em 140 cm^{-1} no espectro de 1 kbar. Este modo ainda é visível no espectro de 2 kbar. Entre 200 e 650 cm^{-1} também foram observadas várias mudanças no espectro. Modos com frequências de 339, 408

e 437 cm^{-1} , que estão relacionados com vibrações do tipo “bending” da estrutura, e com frequência de 390 cm^{-1} , que está relacionado com torção do NH_3 , não foram mais observados no espectro a 2 kbar [17]. Da mesma forma um modo associado a um estiramento da ligação C - N que é bem visível à pressão ambiente, não é observado no espectro de 1 kbar. Uma segunda transição de fase ocorre na l-asparagina monohidratada entre 2 e 6 kbar. Isto é observado claramente pelo desaparecimento de um modo em 135 cm^{-1} no espectro de pressão de 6 kbar. Outra drástica mudança no espectro acontece entre 9 e 13 kbar na região dos modos externos. Neste intervalo um pico em aproximadamente 130 cm^{-1} é separado em dois novos picos e isto é associado a uma terceira transição de fase.

A discussão do parágrafo anterior é relevante devido ao fato de que podemos comparar dois materiais, aminoácidos, que a princípio possuem estruturas bastante similares mas, que apesar disto, fornecem resultados bastante diferentes. Enquanto que entre 0 e 16 kbar a l-asparagina apresenta três mudanças na sua estrutura, pelos resultados mostrados nas Figs. 7.1 e 7.2 a l-treonina apresenta apenas uma modificação.

Na Fig. 7.3 apresentamos espectros do cristal de l-treonina no intervalo de frequência entre 150 e 750 cm^{-1} para as pressões de 31,9; 35,6; 39,5 e 42,4 kbar. Observemos inicialmente a banda em torno de 770 cm^{-1} . Entre tal banda, que é a mais intensa nos quatro espectros da Fig. 7.3, e a frequência de 700 cm^{-1} é possível distinguir-se duas bandas de intensidades intermediárias. O comentário que se faz necessário é que no espectro de mais alta pressão estas bandas estão bem separadas e são bem nítidas. Entretanto, observando-se a mesma região para as pressões de 22,4 e 23,5 kbar (Fig. 7.2) percebemos que estas bandas já estão presentes nos respectivos espectros; de fato, tentando-se um ajuste com três gaussianas na região entre 700 e 760 cm^{-1} encontra-se uma concordância perfeita. Resumindo, os dois picos bem

próximos de 700 cm^{-1} que aparecem no espectro de mais alta pressão é uma consequência da transição de fase que acontece entre 20,3 e 22,4 kbar.

Retornando um pouco à Fig. 7.2 é possível observar-se com uma certa facilidade uma banda com frequência de aproximadamente 230 cm^{-1} no espectro de 22,4 kbar. Tal banda, que é marcada com um asterisco na Fig. 7.2, também é bem distinta no espectro da pressão de 23,5 kbar. Entretanto, esta banda começa a perder intensidade no espectro na pressão de 26,9 kbar e, no espectro de 28,8 kbar, é praticamente confundida com o “background”. Este paulatino desaparecimento da banda fica indiscutível quando se observa os espectros tomados nas pressões de 31,9 e 35,6 kbar da Fig. 7.3. Nestes espectros não se observa mais a banda acima especificada. Isto está associado a uma segunda transição de fase que o cristal de I-treonina sofre com o aumento da pressão hidrostática.

Outra banda que merece um comentário e que aparece na região de frequência entre 150 e 750 cm^{-1} é aquela em $\sim 205\text{ cm}^{-1}$ (marcada com um quadrado na Fig. 7.2). Ela, assim como a banda discutida no parágrafo anterior, começa a diminuir de intensidade a partir da pressão de 26,9 kbar. Mas, ao contrário da primeira, a banda em $\sim 205\text{ cm}^{-1}$ não chega a desaparecer completamente. Mesmo no espectro da pressão de 42,4 kbar a banda é vista como uma calda do pico mais intenso e de maior energia.

Vamos agora começar a discutir os espectros da Fig. 7.4. Nesta figura é apresentada a região espectral entre 600 e 1200 cm^{-1} . Neste trabalho não mostramos bandas com frequências entre 1200 e 1500 cm^{-1} em virtude do fato de o modo do diamante usado na célula de pressão, que aparece em 1332 cm^{-1} , ser muito intenso e cobrir as bandas próximas a ele. O pico que aparece marcado com um asterisco na Fig. 7.4 corresponde a emissão de uma lâmpada de mercúrio que foi usada como referência. Um outro detalhe que deve ser levado em consideração na análise desta

região é que eventualmente podem ser ativados pelo laser modos de vibração da mistura etanol - metanol usado como meio compressor. À pressão atmosférica um estiramento do CC da mistura de álcool pode aparecer com frequência de 883 cm^{-1} [21, 22] e um estiramento do CO pode aparecer com frequência de 1033 cm^{-1} [21, 23]. Portanto, a banda bem intensa com frequência entre 750 e 800 cm^{-1} pode ter contribuição do álcool, bem como a banda larga próxima a 1033 cm^{-1} . A evolução dos espectros na Fig. 7.4 não mostra nenhum comportamento anormal no material que possa sugerir alguma mudança na conformação das moléculas ou alguma mudança na estrutura do cristal.

Na Fig. 7.5 apresentamos espectros Raman da l-treonina no intervalo de frequência entre 600 e 1200 cm^{-1} para pressões entre $16,5$ e $28,8\text{ kbar}$. Comparando os espectros das pressões de $20,3$ e $22,4\text{ kbar}$ vemos que várias mudanças ocorrem. Este é o mesmo intervalo de pressão no qual foi detectado através dos espectros da Fig. 7.2 a primeira transição de fase com pressão na l-treonina. A primeira mudança refere-se à variação de intensidade do modo de aproximadamente 750 cm^{-1} . Abaixo da pressão de transição a intensidade deste pico é praticamente igual à do “background”, um pouco superior apenas, para sermos exatos. Acima da transição a intensidade aumenta bastante e assim permanece até na pressão de $42,4\text{ kbar}$ (Fig. 7.6). Uma segunda grande mudança que observamos refere-se às bandas próximas a 1100 cm^{-1} . Antes da transição observamos um pico em $\sim 1095\text{ cm}^{-1}$, um modo em $\sim 1110\text{ cm}^{-1}$ e o pico da lâmpada em 1125 cm^{-1} . Após a transição observamos, além do pico da lâmpada, um modo em $\sim 1108\text{ cm}^{-1}$; o outro modo em $\sim 1095\text{ cm}^{-1}$, não é mais observado. Além disto, a intensidade deste modo em $\sim 1108\text{ cm}^{-1}$ vai aumentando gradativamente a medida que aumenta-se a pressão e em $28,8\text{ kbar}$ já é o modo mais intenso na região $600 - 1200\text{ cm}^{-1}$. Na região entre 1000 e 1050 cm^{-1} entre $20,3$ e $22,4\text{ kbar}$ também são observadas mudanças no espectro, mas que devido ao fato de

haver nesta região um modo do CO do álcool, fica difícil se fazer uma análise mais precisa do que realmente esteja ocorrendo.

A Fig. 7.6 apresenta espectros Raman da l-treonina no intervalo de frequência entre 600 e 1200 cm^{-1} para pressões de 31,9; 35,6; 39,5 e 42,4 kbar. Nestas pressões nenhuma mudança significativa é observada nos espectros. Vemos em destaque o modo de 1108 cm^{-1} que apareceu após a transição em torno de 21 kbar.

Nos espectros das Figs. 7.7 a 7.9 apresentamos as bandas visíveis na região espectral entre 2750 e 3200 cm^{-1} , região onde são observados os modos de estiramento simétrico e anti-simétrico do NH_3 , estiramento do OH, etc.

Nesta região não é esperado grandes mudanças nos espectros uma vez que as transições estão associadas principalmente com mudanças no esqueleto da estrutura do aminoácido, e não com mudanças nas unidades de NH_3 e OH. Um comportamento esperado desses modos é um desvio das frequências para mais altas energias, um *blue shift*, em consequência do aumento da pressão, e de fato isto é observado em todos os modos. Isto ocorre porque o aumento da pressão produz a diminuição das distâncias intramoleculares dos átomos no interior da estrutura do aminoácido, bem como a diminuição da separação intermolecular, provocando ligações mais fortes e mais energéticas.

Certamente as duas transições de fase estão associadas com as pontes de hidrogênio. Como discutido no capítulo 3, as pontes de hidrogênio desempenham um papel fundamental na formação da estrutura cristalina da l-treonina. Pontes de hidrogênio são uma categoria especial de ligação química. Enquanto que em ligações iônicas, covalentes, metálicas e mesmo de Van der Waals estão envolvidas basicamente duas partículas na interação, nas pontes de hidrogênio encontram-se sempre três partículas envolvidas: um próton e dois outros núcleos de átomos eletronegativos, além dos elétrons da ligação.

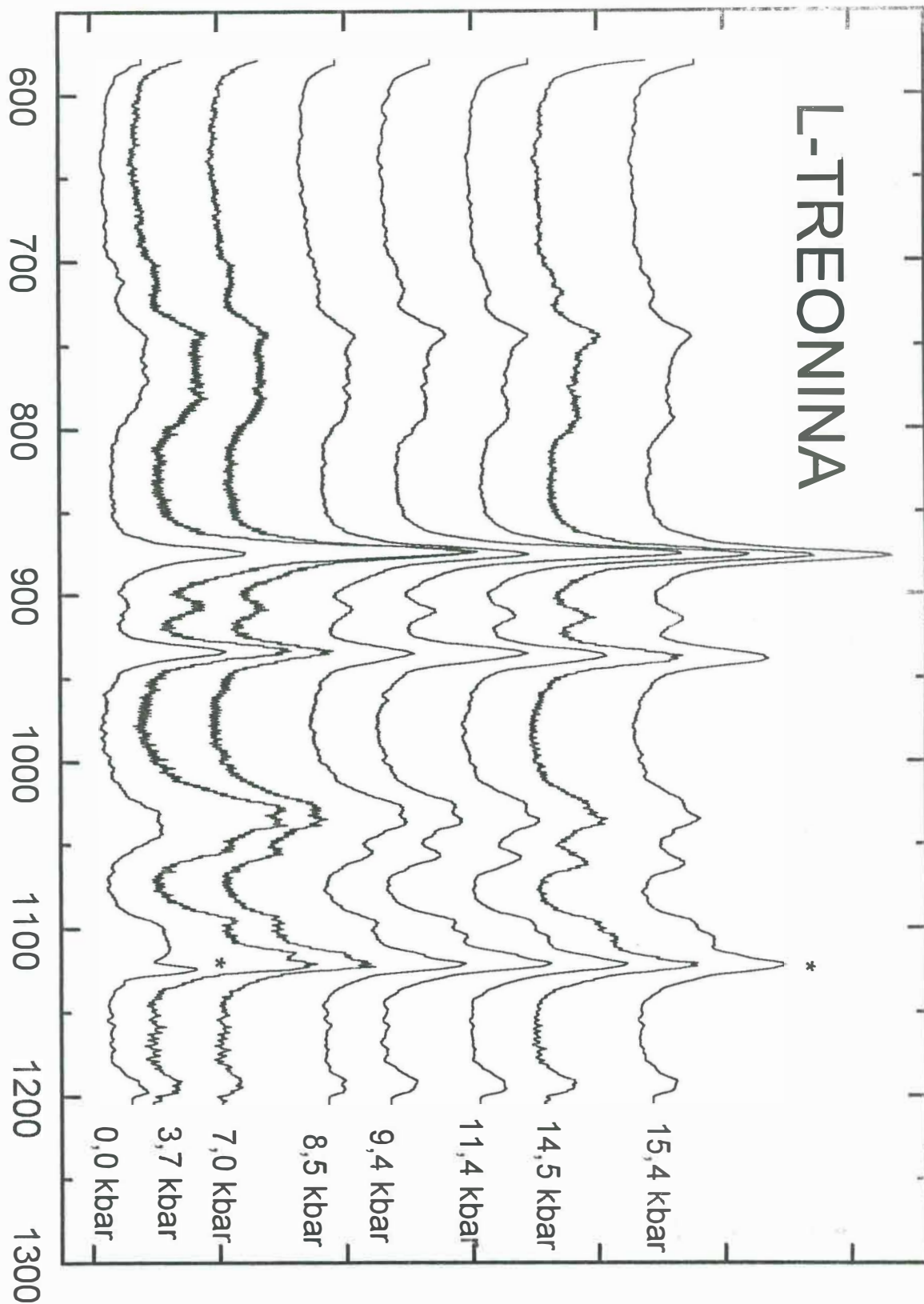


Figura 7.4:
Espectro Raman da l-treonina com pressão entre 0 e 15,4 kbar na região espectral entre 600 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .

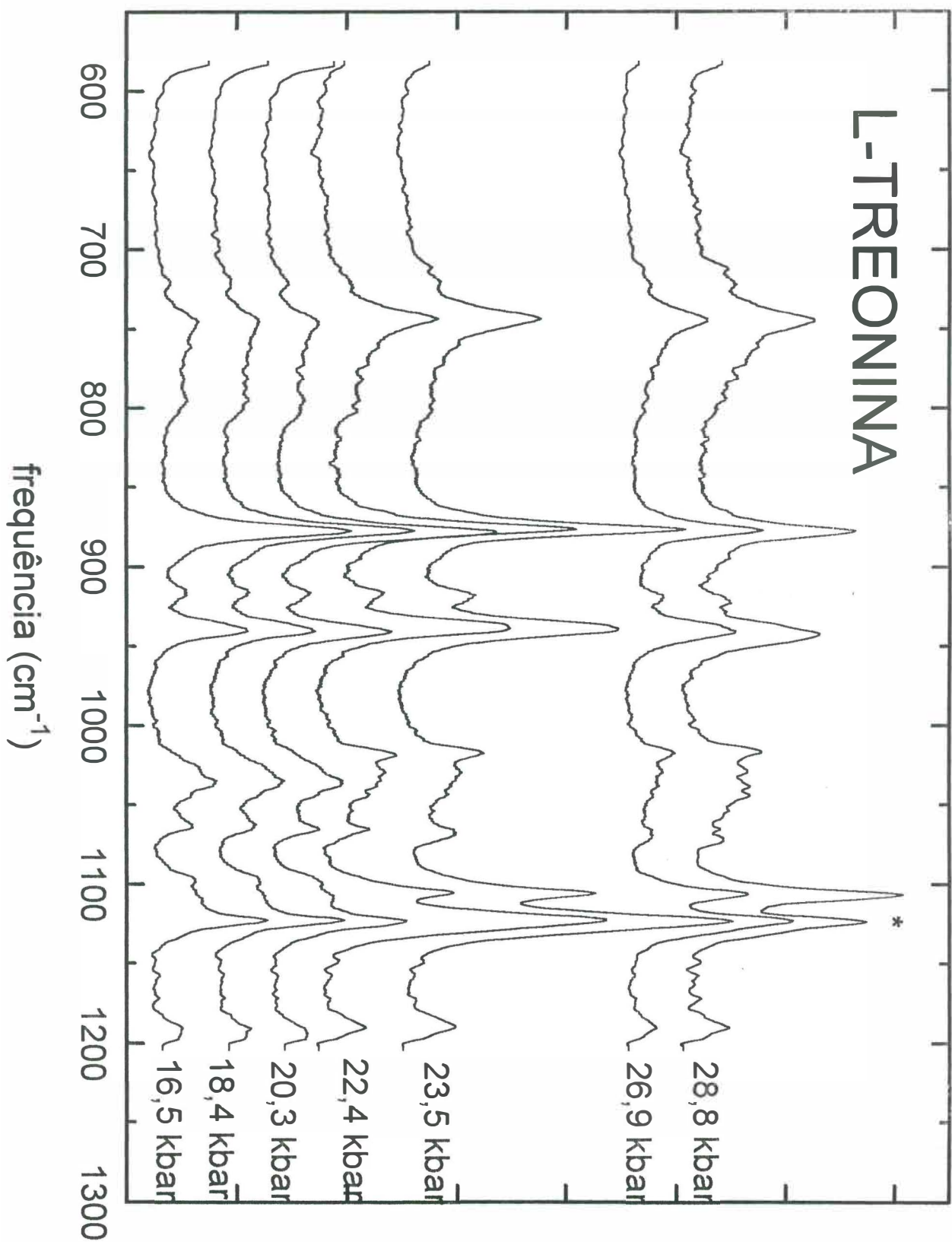


Figura 7.5:
Espectro Raman da l-treonina com pressão entre 16,5 e 28,8 kbar na região espectral entre 600 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .

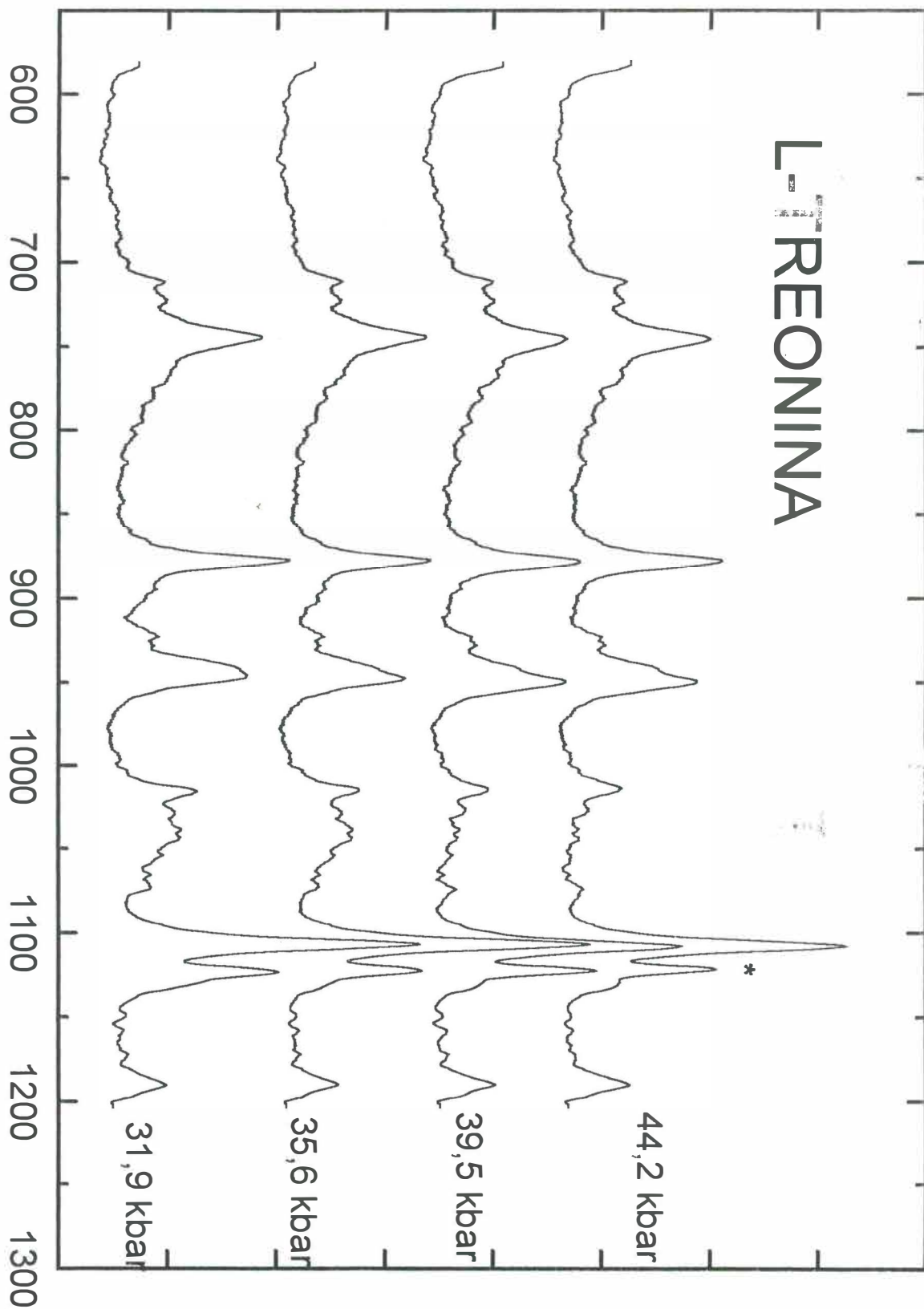


Figura 7.6:
Espectro Raman da l-treonina com pressão entre 31,9 e 42,4 kbar na região espectral
entre 600 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .

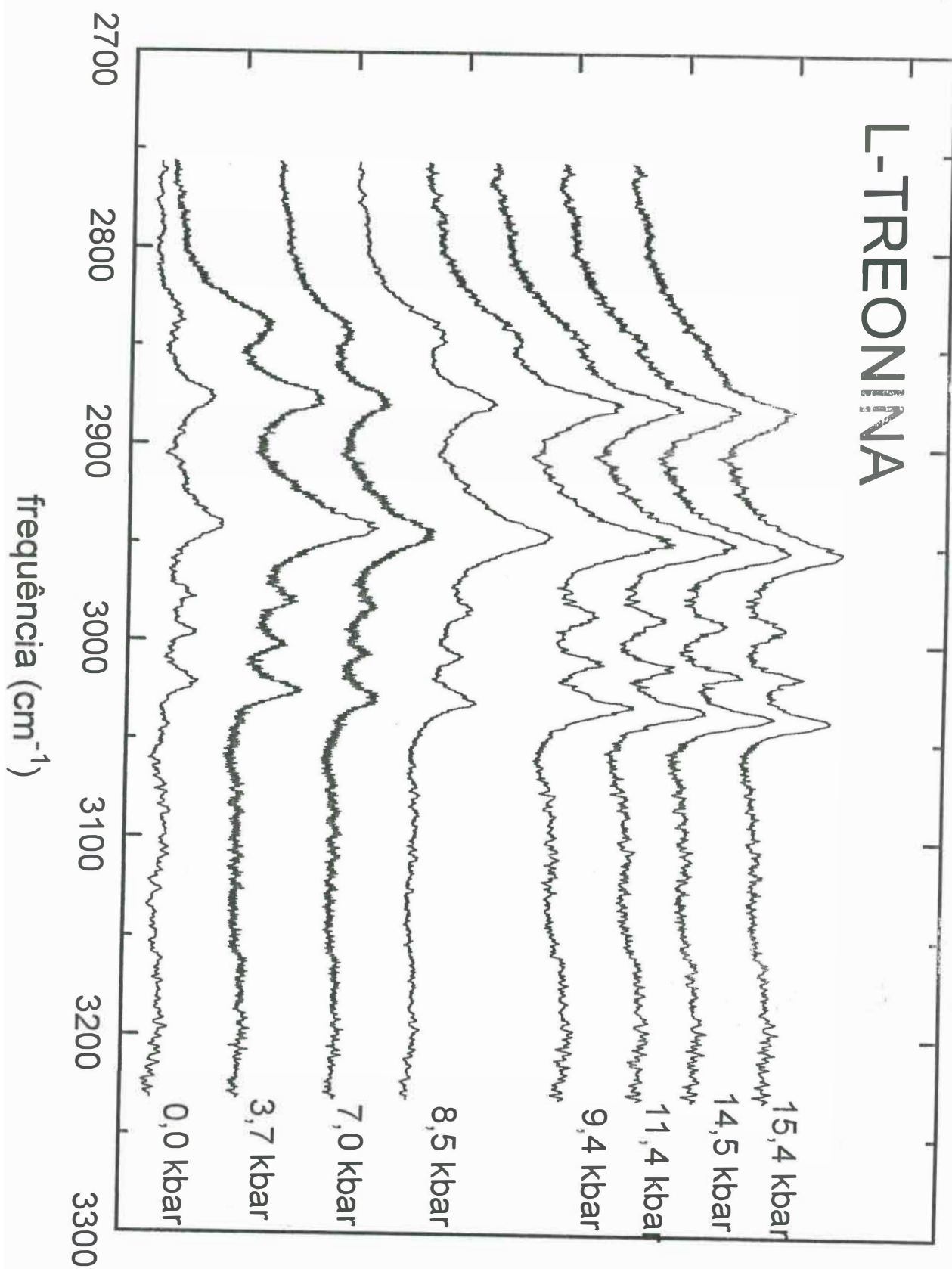


Figura 7.7:
Espectro Raman da l-treonina com pressão entre 0 e 15,4 kbar na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} .

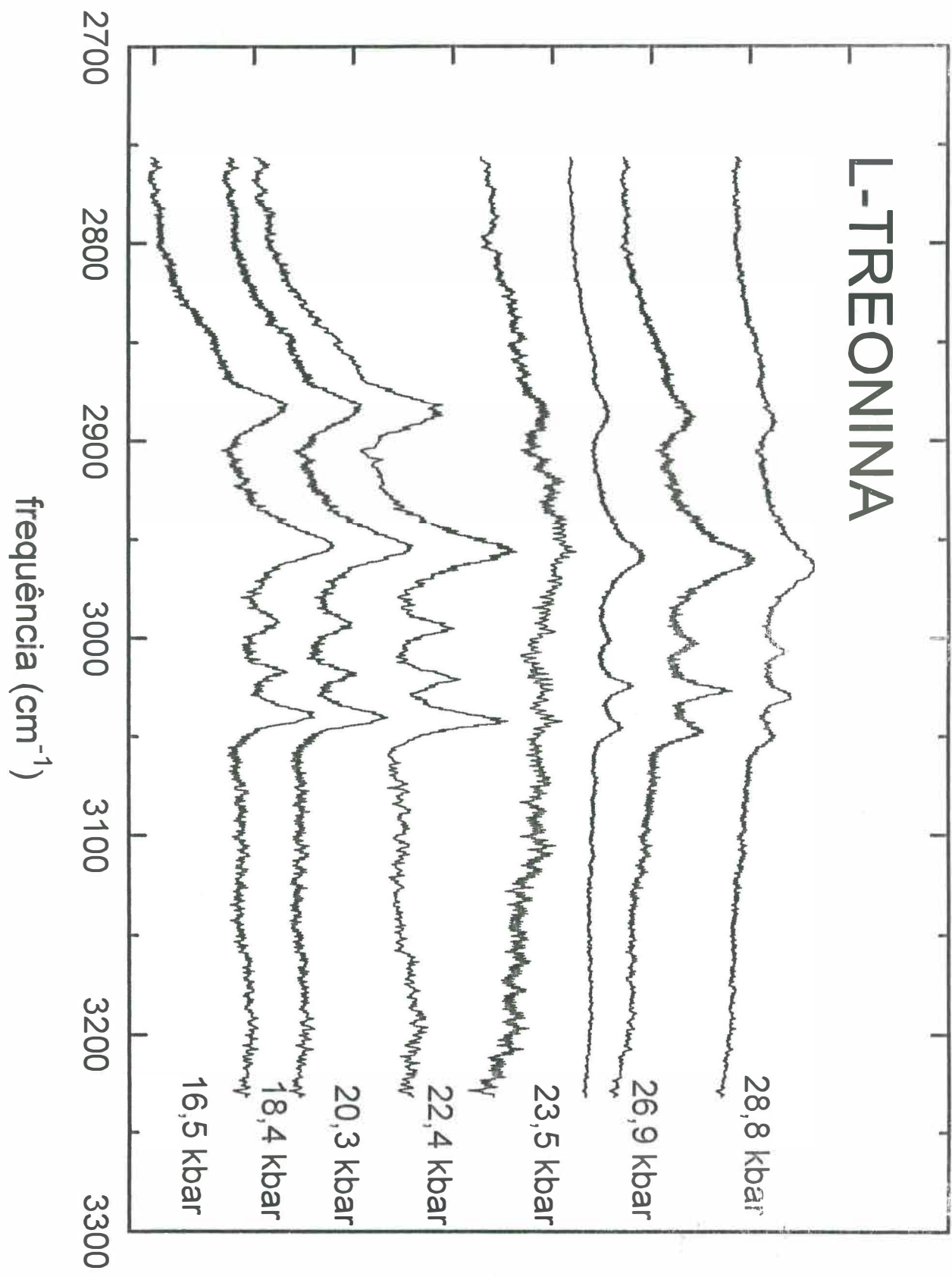


Figura 7.8:
Espectro Raman da l-treonina com pressão entre 16,5 e 28,8 kbar na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} .

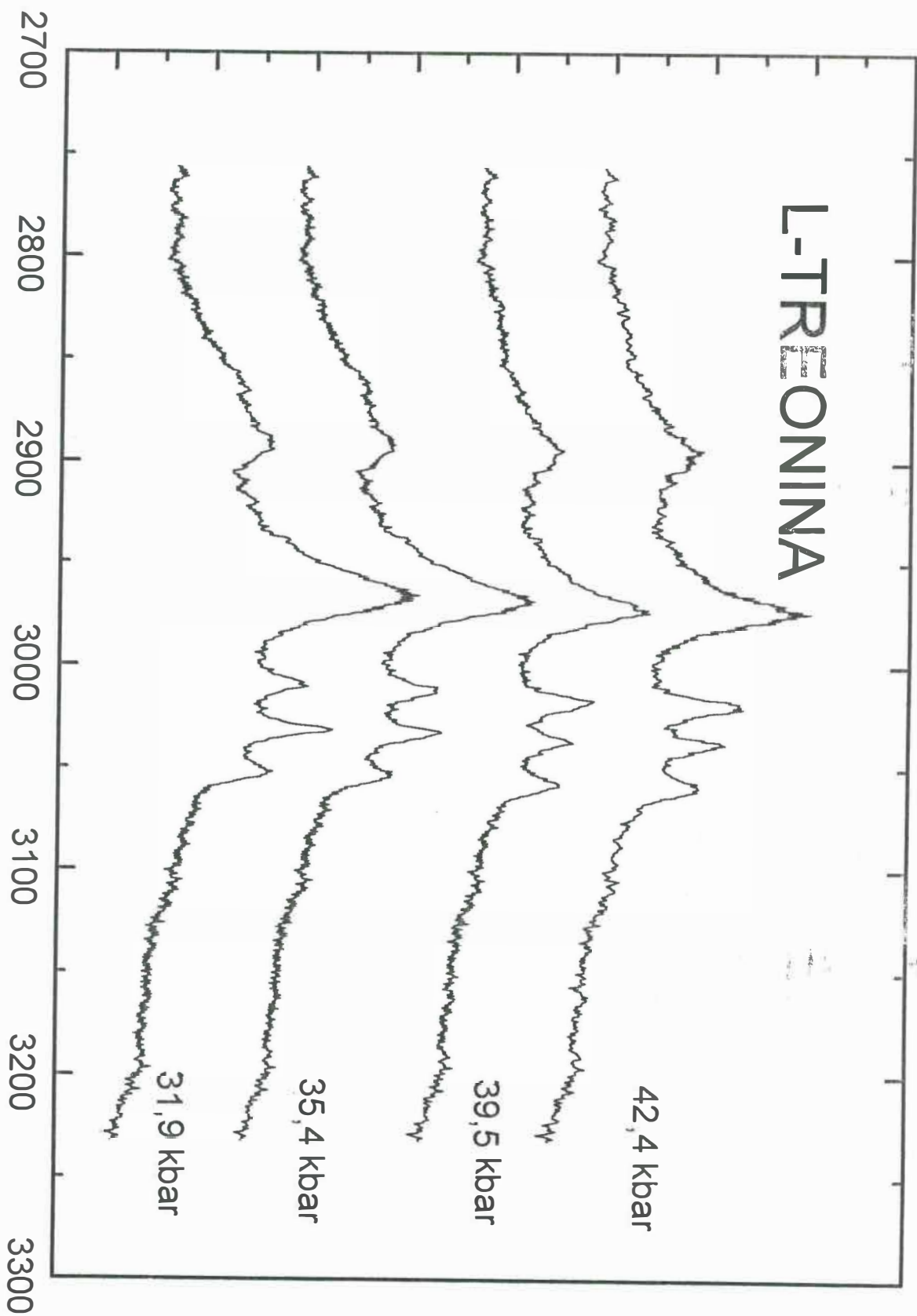


Figura 7.9:
Espectro Raman da l-treonina com pressão entre 31,9 e 42,4 kbar na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} .

Por um lado, as pontes de hidrogênio e seu papel nas várias transições de fase em materiais simples como o gelo são já bastante bem conhecidas [24]. As várias possibilidades de formação de estruturas tridimensionais, ou as várias fases que este material pode exibir (convencionalmente elas são designadas por algarismos romanos) devem-se exatamente às diversas possibilidades de formação de pontes de hidrogênio pelas moléculas de H₂O. Sabe-se por exemplo, que na fase VIII quando são aplicadas pressões superiores a 50 GPa ocorre formação de estruturas com pontes O - H simétricas e o material vai para uma nova fase, a chamada fase do gelo X [25].

Por outro lado, existem poucos trabalhos que versem sobre as pontes de hidrogênio em estruturas com a complexidade dos aminoácidos. Além disso, as pontes de hidrogênio diferem bastante entre os vários compostos nos quais elas são encontradas, dependendo fortemente do elemento com o qual o hidrogênio que forma a ponte se liga. Em outras palavras existe muita diferença entre os seguintes tipos de pontes de hidrogênio: C - H ... O, O - H ... O, N - H ... N e N - H ... S [26, 27].

Vimos no capítulo 3 que a formação da estrutura cristalina da l-treonina passa necessariamente pelas pontes de hidrogênio entre os grupos aminos e os átomos de oxigênio carboxílicos, que têm influência na estabilidade do cristal em duas das três dimensões, e pelas pontes de hidrogênio entre grupos hidroxilos e átomos de oxigênio carboxílicos, na terceira dimensão. Isto significa que alguns modos do CO₂ e do NH₃ mais sensíveis à variação de distância entre os átomos na molécula da treonina por causa do aumento da pressão, sofrerão modificações.

Para tentarmos entender melhor as transições de fase na l-treonina induzidas pela aplicação de pressão hidrostática e ver o papel das pontes de hidrogênio nas mesmas, vamos fazer um estudo comparativo entre a banda que à pressão ambiente encontra-se na frequência de 450 cm^{-1} , que está associada possivelmente a uma deformação da estrutura CCN, a banda em 495 cm^{-1} , que está associada a uma torção do NH_3 , e a banda em 568 cm^{-1} , que está associada a um “rock” do CO_2 . Mais especificamente, vamos acompanhar a intensidade destas três bandas no intervalo de pressão entre 0,0 e 42,4 kbar. Como referência diremos que a intensidade padrão é a da banda “rock” do CO_2 , apenas porque inicialmente esta é a banda mais intensa. O resultado desta comparação é mostrado na Fig. 7.10.

Nesta figura os quadrados representam a intensidade padrão do modo “rock” da estrutura CO_2 . Os círculos representam a razão entre a intensidade da banda associada a uma deformação do esqueleto CCN e a intensidade da banda do “rock” do CO_2 (I_{esq}), enquanto que os triângulos representam a razão entre a intensidade da banda associada à torção do NH_3 e a intensidade da banda do “rock” do CO_2 (I_{tor}).

Observemos que até cerca de 20 kbar as intensidades relativas I_{esq} e I_{tor} são praticamente constantes e bem inferiores à intensidade da banda “rock” do CO_2 . Acima de 21 kbar, que na Fig. 7.10 está marcada por uma linha tracejada, observamos um nítido acréscimo da intensidade das bandas da deformação CCN e da torção do NH_3 em relação à intensidade da banda do “rock” do CO_2 . Esta tendência continua. A pressão de aproximadamente 21 kbar é exatamente a pressão na qual vimos as drásticas mudanças nos espectros Raman e afirmamos anteriormente que ocorre a primeira transição de fase.

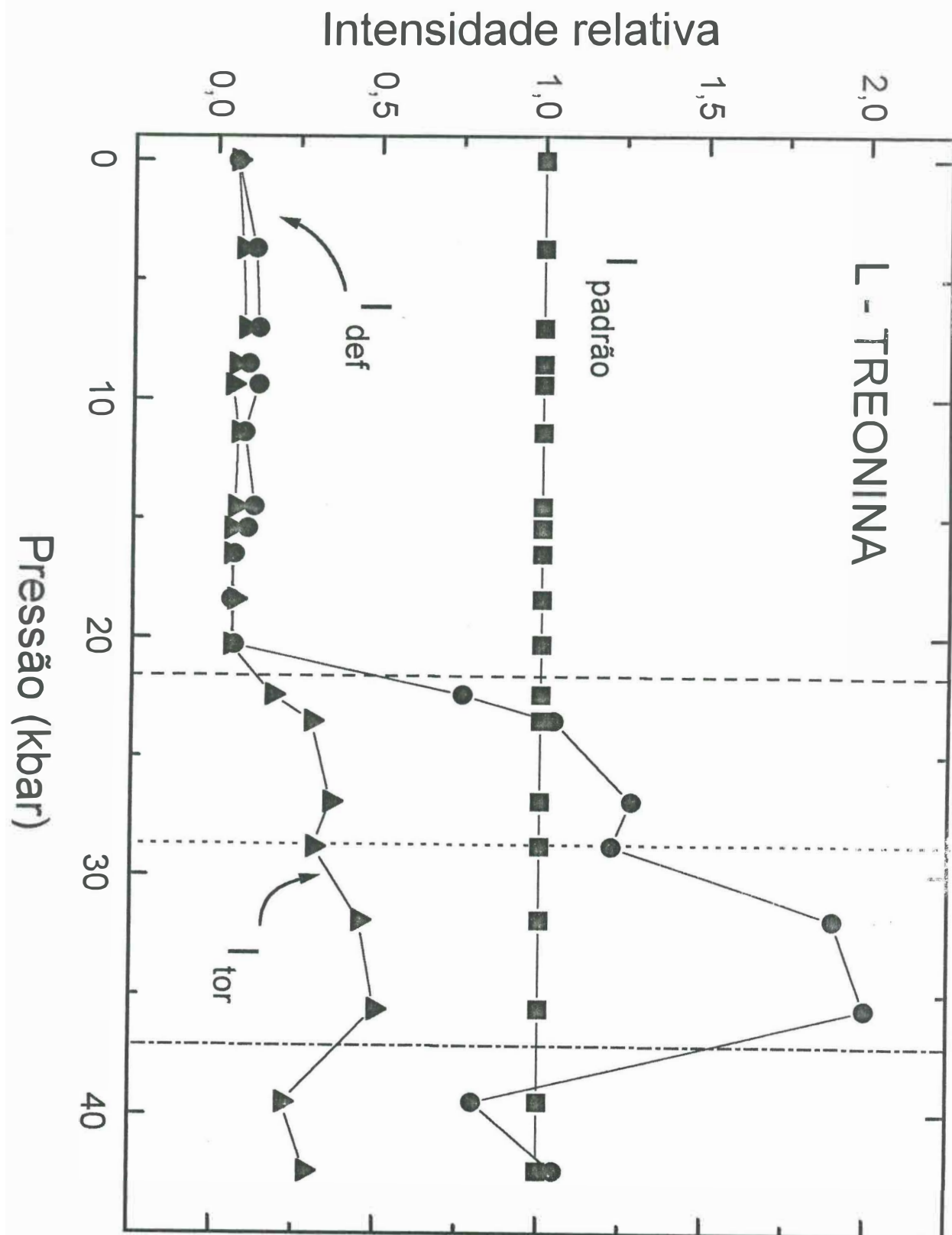


Figura 7.10:
 Intensidades relativas dos modos de deformação CCN e de torção do NH₃ em relação ao "rock" do CO₂.

A linha pontilhada na Fig. 7.10 está marcando a pressão de 28,8 kbar. Esta é exatamente a pressão na qual o modo de 230 cm^{-1} desaparece (conforme discussão da Fig. 7.2) e na qual afirmamos existir a segunda transição de fase. Chegamos, portanto, a um outro fantástico resultado: prescindindo da constatação de que o modo de 230 cm^{-1} desaparece, podemos inferir a existência de uma segunda transição de fase. Ou seja, esta transição, que destrói um modo em 230 cm^{-1} , também opera mudanças nas bandas associadas à torção do NH_3 , a um “rock” do CO_2 e, possivelmente, a uma deformação da estrutura CCN.

É claro que este comportamento observado está refletindo as mudanças sofridas pelas moléculas no interior da estrutura. Por causa da complexidade da estrutura e, principalmente, por causa da complexidade das diferentes pontes de hidrogênio existentes, fica difícil dizer apenas com estes resultados de espalhamento Raman, a maneira como as pontes de hidrogênio estão sendo modificadas pela variação de pressão. Que pontes estão exatamente envolvidas na transição de fase? aquelas entre os grupos aminos e os átomos de oxigênio carboxílicos ou aquelas entre grupos hidroxilos e átomos de oxigênio carboxílicos? ou se ambas as pontes, com qual porcentagem elas contribuem para a transição? Para responder a estas questões será necessário a realização de um estudo de raio-X com pressão hidrostática que forneça a posição dos átomos na estrutura e desta forma se possa visualizar a influência exata de cada uma das pontes de hidrogênio da I-treonina. O que fica claro deste resultados, entretanto, é que as pontes, via a deformação CCN, torção do NH_3 , principalmente, estão envolvidas no processo de transição de fase.

Finalmente, observando a Fig. 7.10, podemos também perceber que entre 35,6 e 39,5 kbar (marcada com uma linha traço-pontilhada) ocorre um grande decréscimo das intensidades relativas I_{esq} e I_{tor} , o que significa que possivelmente deve estar havendo uma transição de fase neste intervalo de pressão.

Como conclusão podemos dizer que este estudo minucioso de quase todos os modos normais de vibração da l-treonina com pressão hidrostática mostraram a existência de duas diferentes transições de fase sofridas pelo material (entre 20,3 e 23,5 kbar e entre 26,9 e 28,8 kbar) e possivelmente uma terceira transição (entre 35,6 e 39,5 kbar). Estudos posteriores com raio-X serão necessários para se identificar as novas estruturas apresentadas pelo material.

Referências:

- [1] R.M. Hazen, R.T. Downs, L.W. Finger, *Science* **272**, 1769 (1996).
- [2] P.T.C. Freire, O. Pilla, V. Lemos, *Phys. Rev. B* **49**, 9232 (1994).
- [3] U. Hömmerich and K.L. Bray, *Phys. Rev. B* **51**, 8595 (1995).
- [4] F.E.A. Melo, V. Lemos, F. Cerdeira and J. Mendes Filho, *Phys. Rev. B* **35**, 3633 (1987).
- [5] V. Lemos, R. Centoducatte, A.R.M. Martins, J. Mendes Filho, J.E.C. Moreira and F.E.A. Melo, *Phys. Rev. B* **37**, 2262 (1988)
- [6] V. Lemos, F. Camargo, A.C. Hernandez, P.T.C. Freire, *J. Raman Spectrosc.* **24**, 133 (1993).
- [7] R.M. Hazen, L.W. Finger, R.J. Hemley and H.K. Mao, *Solid State Commun.* **72**, 507 (1989).
- [8] G.C. Serghiou, R.R. Winters, W.S. Hammack, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3311 (1992).
- [9] R.H. Wentorf, Jr., *J. Phys. Chem.* **75**, 1833 (1971).
- [10] S.J. Jeon, D. Kim, S.K. Kim, I.C. Jeon, *J. Raman Spectrosc.* **23**, 311 (1992).
- [11] A.R. Goñi, A. Cantarero, K. Syassen, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **41**, 10111 (1990).
- [12] G.H. Li, A.R. Goñi, C. Abraham, K. Syassen, P.V. Santos, A.Catarero, O. Brandt, K. Ploog, *Phys. Rev. B* **50**, 1575 (1994).

- [13] A.R. Goñi, K. Strössner, K. Syassen, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **36**, 1581 (1987).
- [14] A. Jayaraman, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1013 (1986).
- [15] Zhang , J. *Raman Spectrosc.* **25**, 327 (1994).
- [16] P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, O. Pilla, V. Lemos, aceito na Joint AIRAPT-16 & HPCJ-38 International Conference on High Pressure Science and Technology, a ocorrer em Kyoto, Japão, entre 25 e 29 de agosto de 1997.
- [17] A.J.D. Moreno, P.T.C.Freire, F.E.A. Melo, M.A. Araújo Silva, I. Guedes, J. Mendes Filho, aceito no Solid State Communications em junho de 1997.
- [18] A.J.D. Moreno, P.T.C.Freire, F.E.A. Melo, I. Guedes, M.A. Araújo Silva, J. Mendes Filho, aceito na Joint AIRAPT-16 & HPCJ-38 International Conference on High Pressure Science and Technology, a ocorrer em Kyoto, Japão, entre 25 e 29 de agosto de 1997.
- [19] C.H. Wang and R.D. Storms, *J. Chem. Phys.* **55**, 3291 (1971).
- [20] S. Bratos, *J. Chem. Phys.* **63**, 3499 (1975).
- [21] V. Lemos, F. Camargo, *J. Raman Spectrosc.* **21**, 123 (1990).
- [22] Y. Mikawa, J.W. Brasch and R.J. Jakobsen, *Spectrochim. Acta, Part A* **27**, 529 (1971).
- [23] A. Serralack, R.Meyer and H.H. Guthard, *J. Mol. Spectrosc.* **52**, 94 (1974).
- [24] B. Kamb, *Physics and Chemistry of Ice*, Royal Society of Canada, Ottawa (1973).
- [25] K.R. Hirsch and W.B. Holzapfeld,, *Phys. Lett.* **101A**, 142 (1984).
- [26] S. Schroetter, D. Bougeard and B. Schrader, *Spectrosc. Lett.* **18**, 153 (1985).
- [27] A. Lautié and A. Novak, *Chem. Phys. Lett.* **71**, 290 (1980).

CAPÍTULO 8:

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Toda ação principia mesmo é por uma palavra pensada. Guimarães Rosa.

Neste trabalho realizamos um estudo num dos vinte aminoácidos essenciais de todos os seres vivos, a l-treonina. O estudo foi realizado com o material no estado sólido. O interesse foi observar os modos normais de vibração do material que, nas condições normais de temperatura e pressão, se cristaliza numa estrutura ortorrômbica pertencendo ao grupo espacial D_2^4 .

Com este estudo foi possível observar todos os modos previstos por teoria de grupos através de medidas de espalhamento Raman e de absorção infravermelho à temperatura ambiente. A identificação de quase todos estes modos foi realizada baseada em estudos existentes na literatura sobre a identificação dos modos de vibração observados em outros materiais biológicos.

Um completo estudo dos modos normais do material com espalhamento Raman no intervalo de temperatura entre 20 K e 463 K foi realizado, não sendo possível observar nenhuma transição de fase nesta parte do estudo. Observou-se também que pouco acima de 190 °C o cristal se funde.

No estudo com temperatura observou-se a frequência de vários dos modos, bem como uma discussão sobre anarmonicidade relacionada com as pontes de hidrogênio foi pincelada.

O estudo com pressão no intervalo entre 0,0 e 42,4 kbar mostrou que o material sofre, seguramente, duas transições de fase, uma entre 20,3 e 22,4 kbar e a outra entre 26,9 e 28,8 kbar, além de uma possível terceira transição entre 35,6 e 39,5 kbar. Estas transições, como estudos futuros poderão confirmar, estão associadas a

mudanças nas pontes de hidrogênio, que na verdade, é o que permite que as moléculas de l-treonina mantenham-se unidas numa estrutura cristalina.

Como perspectivas de trabalhos futuros temos as seguintes expectativas: (i) fazer um estudo com raio-X e pressão hidrostática no mesmo intervalo de pressão no qual foram realizadas as medidas óticas neste trabalho, de modo a determinar as novas estruturas cristalinas do material acima das duas transições de fase; (ii) estender o estudo com espalhamento Raman para pressões superiores a 42,4 kbar, chegando talvez, até a pressão de 100 kbar, tentando estudar, inclusive, a região dos modos externos; (iii) fazer um estudo a altas temperaturas com o cristal no interior de um dedo quente, o que possibilitará mantê-lo no vácuo e, assim, eliminar qualquer influência da atmosfera normal; (iv) realizar medidas de piroeletricidade, juntamente com os estudos do item anterior; (v) investigar a influência da temperatura nas transições de fase induzidas por pressão hidrostática, utilizando uma célula de pressão para baixas temperaturas, culminando com a construção, para a l-treonina, de um diagrama de fase P - T.