



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

KATIANE PEREIRA DA SILVA

**Propriedades estruturais e eletrônicas do cristal
L-fenilalanina ácido nítrico e estudo vibracional
sob condições extremas de pressão e
temperatura**

Fortaleza - CE

2014

KATIANE PEREIRA DA SILVA

**Propriedades estruturais e eletrônicas do cristal
L-fenilalanina ácido nítrico e estudo vibracional
sob condições extremas de pressão e
temperatura**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Fortaleza - CE

2014

KATIANE PEREIRA DA SILVA

Propriedades estruturais e eletrônicas do cristal L-fenilalanina ácido nítrico e estudo vibracional sob condições extremas de pressão e temperatura

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Física.

Aprovada em 17 / 07 / 2014

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire (Orientador)
Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Evaldo Ribeiro
Departamento de Física - Universidade Federal do Paraná

Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Valder Nogueira Freire
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Prof. Dr. Waldeci Paraguassu Feio
Departamento de Física - Universidade Federal do Pará

In memoriam:

Obrigada MÃE!

Sinto amor e gratidão por tudo que fez por mim... por tudo que me ensinou... pelo exemplo diário que vi em você...

Com você aprendi que...

... Atitude é sempre uma escolha

... Iniciativa nos leva adiante

... Independência e liberdade caminham juntas

... Amor próprio é o melhor que fazemos por nós

... Dedicção sem amor não existe

... Inspiração só acontece quando acreditamos

... Fazer bem feito depende de nós

... Coragem e ousadia exigem convicção

Pra mim só faz sentido se for assim... E que fazendo assim, te mantenho viva para sempre dentro de mim.

Maria Pereira da Silva

Agradecimentos

A Deus por me amparar nos momentos difíceis, dar-me forças interiores para superar as perdas irreparáveis, as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

Desejo expressar os meus sinceros agradecimentos e reconhecimento ao professor Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire pela orientação desta tese, pelos seus valiosos ensinamentos, pela paciência e compreensão durante esses quase 4 anos de doutorado. Pelas oportunidades de viagens, congressos e medidas experimentais realizadas em outras instituições. Por ser um pesquisador respeitado e competente sendo, contudo humilde com o trato com todas as pessoas.

Ao grupo Nanostructured Optoelectronic Materials do Institut de Ciència de Materials de Barcelona – ICMA B, onde tive a oportunidade de realizar meu doutorado sanduíche durante o período de 15 meses. Obrigada pela acolhida, as valiosas discussões, os momentos de descontração e a troca de conhecimento.

Agradeço ao professor Alejandro Goñi pela acolhida durante o período que estive em Barcelona. Pela colaboração, presteza, as valiosas discussões e resultados.

Ao professor Waldeci Paraguassu, pela amizade, incentivo e valiosas discussões.

Aos Professores do Laboratório de Espalhamento de Luz da Universidade Federal do Ceará, em especial Professor Josué, Erivan, Alejandro Ayala e Antônio Gomes.

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani que permitiu a realização de alguns experimentos no Laboratório de Espectroscopia Raman da Universidade Federal de São Carlos.

A todos os colegas do Laboratório de Espectroscopia Impedância e Infravermelho (LEII) da UFMA em especial Rafael Almeida, José Edilson, Edson, Mauro, Hadad, Diego Barbosa, Rosinete, Rodolpho.

Aos colegas e amigos do departamento de Física da Universidade Federal do Pará.

Aos meus colegas do curso de pós-graduação da UFC e em especial ao Robson, Valdenir, Rubens, Aldilene, Felipe, Roberto Namor, Wanessa Façanha, Jorge Roberto, Vitor, Acrísio Lins, Manuela, Luciana, Francisco, Gusmão, Thiago, Rilder, Leandro, Ito, Sara, Manoel, pelas discussões de física, o companheirismo; as conversas em momentos de descontração e indecisões, sem dúvidas foram momentos ímpares.

Aos Professores da pós-graduação em física da UFC, pela dedicação prestada ao departamento e pela excelente formação.

Ao meu amado irmão Leandro Pereira, obrigada pelo carinho, compreensão, amizade, amor incondicional e acima de tudo minha base e fortaleza durante vários momentos da minha vida. Amo te!

As minhas irmãs Naia, Thássya, Carolina e meu pai Adelair pela compreensão nos diversos momentos de minha ausência física, obrigada pelo amor e o carinho incondicional.

Muitas são as pessoas que passam pelo nosso caminho no decorrer de nossas vidas. Algumas simplesmente passam, outras deixam suas marcas boas ou não. Existem ainda aquelas que nos cativam de tal forma que passam a fazer parte de nossas histórias estejam perto ou longe. Assim são os amigos.

Aos amigos Janete Brito, Adriana Barros, Shrisley Santos, Roni Nascimento, Joelane, Ana Lúcia, Ezequiel Belo, Rafael, Samir, Lenilson, Janilson, Maciej Ptak, Jeane, Serginho, Humberto Belich. Quero dizer que não importa o tempo, a distância, nem a falta de notícias. Algo sempre nos unirá porque firmamos bases fortes em nossa amizade. Estudamos e trabalhamos, conversamos e brincamos, ajudamos e apoiamos. Entre piadas e sérios conselhos, choros e risadas, idas e vindas, partidas e reencontros. Nossa amizade não deixará de existir.

Ao meu grande amigo Rogério Aires pelos momentos de descontração e o apoio incondicional nos momentos de incertezas.

Ao Departamento de Física e em especial ao Curso de Pós-Graduação em Física pela oportunidade oferecida e por me receber tão generosamente de braços abertos durante esses quatro anos.

As secretarias do departamento de pós-graduação em física Rejane e Ana Cleide, pela atenção e presteza dedicada durante o curso.

Ao CNPQ e a CAPES, pelas bolsas concedidas durante a execução deste trabalho e financiamento de projetos.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”. (Isaac Newton)

Resumo

A L-fenilalanina é um aminoácido essencial que participa de diversos processos bioquímicos relacionados à constituição de diversas proteínas e enzimas do corpo humano. Este aminoácido essencial através da enzima L-fenilalanina hidroxilase, é convertido no aminoácido L-tirosina. Os aminoácidos são materiais interessantes para aplicações ópticas não lineares (ONL) uma vez que contêm um próton doador do grupo carboxílico (COOH) e um próton receptor do grupo amina (NH₂). No presente trabalho, uma investigação sistemática foi realizada para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico [C₉H₁₁NO₂.C₉H₁₁NO₂⁺.NO₃⁻] (LFN) obtido pelo método de evaporação lenta à temperatura ambiente. Neste trabalho, estudamos de forma inteiramente atomística através de simulação computacional as propriedades eletrônicas e ópticas utilizando o método da teoria do funcional da densidade. O cristal foi caracterizado por difração de raios-X, pelas técnicas vibracionais de Transformada de Fourier no infravermelho (FT-IR) e no Raman (FT-Raman). Os resultados de difração de raios-X foram analisados pelo método de Rietveld. Os resultados do refinamento para o cristal LFN mostram que este composto cristaliza-se na estrutura monoclinica pertencente ao grupo especial P2₁ com duas moléculas por célula unitária. Os parâmetros de rede calculados apresentaram boa concordância com os resultados experimentais. As cargas Mulliken e Hirschfield mostram que o estado zwitteriônico do cristal LFN estão bem convergidas. A energia do *gap* do cristal LFN (indireto) é aproximadamente 3,55 eV. Os orbitais 2p são os maiores contribuintes para a densidade de estados, o que sugere que o cristal se comporta como um isolante. Apresentamos resultados de caracterização do cristal de LFN à temperatura ambiente, através das técnicas utilizadas de espectroscopia de absorção por transformada de Fourier na região do infravermelho (FT-IR) no intervalo espectral entre 400 cm⁻¹ e 4000 cm⁻¹ e espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) no intervalo espectral entre 50 cm⁻¹ e 3500 cm⁻¹. Nenhuma banda Raman foi observada no intervalo espectral entre 1700 cm⁻¹ e 2700 cm⁻¹. Para o intervalo acima de 3100 cm⁻¹ nenhuma banda Raman foi observada, o que garante que o cristal tratado está na forma anidra. Destaca-se, por exemplo, a região entre 2850 cm⁻¹ e 3100 cm⁻¹, onde é esperado serem observados modos vibracionais do tipo estiramento das ligações C-H e do CH₂. Finalmente, para o cristal de LFN foram investigados por espectroscopia Raman em uma célula do tipo bigorna de diamantes desde a pressão ambiente até ~ 8,0 GPa. Nas análises dos resultados de altas pressões observamos que o cristal sofre uma transição de fase em torno 0,6 GPa. A transição é acompanhada pelo desaparecimento de um fônon na região dos modos externos do espectro Raman e por alterações das bandas referentes a vibrações do tipo *rocking* do NH₃⁺ e CH₂.

Palavras-chaves: L-fenilalanina ácido nítrico, Espectroscopia Raman, Propriedades eletrônicas, Altas pressões hidrostáticas.

Abstract

The L-phenylalanine is an essential amino acid that takes part of several biochemical processes related to the production of some human proteins and enzymes. This essential amino acid is converted into the L-tyrosine amino acid by means of the L-phenylalanine hydroxylase. Amino acids are interesting materials for non linear optics (NLO) applications as they contain a proton donor carboxylic acid (COOH) group and a proton acceptor amine (NH₂) group. In the present work, a systematic investigation has been carried out on L-phenylalanine nitric acid [C₉H₁₁NO₂.C₉H₁₁NO₂⁺.NO₃⁻] (LPN) single crystal obtained by slow evaporation at room temperature. This work shows studies performed in a pure atomistic way by computation simulation, on the electronic and optical properties, using method of density functional theory. The crystal was characterized by single crystal X-ray diffraction, Fourier Transform infrared (FT-IR) and Fourier Transform Raman (FT-Raman) analysis. The results of the X-ray diffraction data were analyzed by the Rietveld method. Single crystal data refinement of the LPN crystal shows that this compound grows with a monoclinic structure belonging to the *P2₁* space group with two molecules per unit cell. The calculated lattice parameter is in good agreement with the experimental results. The Mulliken and Hirschfield charges show the zwitterionic state of the LPN crystal in the DFT converged crystals. The band *gap* of LPN crystal is indirect and its energy is ~3.55 eV. The 2*p* orbitals are the largest contributors to the density of states, suggesting that the crystal behaves like an n-type wide gap insulator. We have characterized the LPN crystal at room temperature by means of the FT-IR in the spectral range between 400 cm⁻¹ to 4000 cm⁻¹ and by means of FT-Raman in the spectral range between 50 cm⁻¹ to 3500 cm⁻¹. There was no Raman band observed in the spectral interval between 1700 cm⁻¹ to 2700 cm⁻¹. For wavenumber greater than 3100 cm⁻¹, there was no Raman band. In the range between 2850 cm⁻¹ and 3100 cm⁻¹, it observed stretching modes associated with C-H and C-H₂ units. Finally, single-crystal samples of LPN were studied by Raman spectroscopy in a diamond-anvil cell up to pressures of ~ 8.0 GPa. From the analysis of the results we observed that the crystal undergoes a phase transition at about 0.6 GPa. The transition is accompanied by the disappearance of a phonon in the external mode region of the spectrum and by changes of both the wavenumber of NH₃⁺ rocking and CH₂ rocking vibrations.

Keywords: L-phenylalanine nitric acid, Raman spectroscopy, electronic properties, High pressure.

Sumário

Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Abreviaturas	xvii
1 Descrição Geral	1
1.1 <i>Aminoácidos</i>	1
2 Fundamentação Teórica	7
2.1 <i>Fenomenologia do Espalhamento Raman</i>	7
2.2 <i>Teoria Clássica do Espalhamento Raman</i>	9
2.3 <i>Aplicação de pressão hidrostática em sólidos</i>	12
2.4 <i>Estudo das vibrações de uma rede cristalina</i>	14
2.5 <i>Difração de raios-X</i>	15
2.5.1 <i>Difração de raios-X em amostras policristalinas</i>	16
2.5.2 <i>Método Rietveld</i>	18
2.6 <i>Análise térmica</i>	19
2.6.1 <i>Termogravimetria</i>	19
2.6.2 <i>Calorimetria exploratória diferencial</i>	20
3 Técnicas experimentais	21
3.1 <i>Preparação dos cristais de L-fenilalanina ácido nítrico (2:1)</i>	21
3.2 <i>Caracterização da LFN por difração de raios-X</i>	22
3.3 <i>Refinamento de Rietveld para a amostra de LFN</i>	24
3.4 <i>Espectroscopia no infravermelho para a amostra LFN</i>	24
3.5 <i>Experimentos de análise térmica</i>	25
3.6 <i>Técnica de Espectroscopia Raman</i>	26

3.7	<i>Experimento Raman a altas pressões hidrostáticas para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico</i>	28
4	Resultados e discussão	32
4.1	<i>Propriedades estruturais e eletrônicas da L-fenilalanina ácido nítrico</i>	32
4.1.1	<i>Resultado do Refinamento Rietveld para o cristal de LFN</i>	32
4.1.2	<i>Metodologia computacional do formalismo DFT (teoria funcional da densidade)</i>	34
4.1.3	<i>Propriedades estruturais do cristal LFN</i>	35
4.1.4	<i>Estrutura de bandas e densidade de estados (DOS)</i>	44
4.1.5	<i>Propriedades ópticas da LFN</i>	49
4.2	<i>Estudo vibracional do cristal L-fenilalanina ácido nítrico</i>	53
4.2.1	<i>FT-Raman para LFN: Região espectral entre 2800 e 3150 cm⁻¹</i>	55
4.2.2	<i>FT-Infravermelho para o cristal L-fenilalanina ácido nítrico</i>	65
4.2.3	<i>Resultado de Análises Térmicas TG e DSC</i>	68
4.2.4	<i>FT-IR sob variação de temperatura para o cristal LFN</i>	69
4.2.5	<i>Difração de raios-x sob variação de temperatura para o cristal LFN</i>	73
4.2.6	<i>Experimento Raman a altas pressões hidrostáticas para o cristal L-fenilalanina ácido nítrico</i>	75
4.2.7	<i>Resultados de descompressão</i>	91
5	Conclusões	96
	Referências	98

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática do aminoácido alanina na configuração zwitteriônica. Em (a) L-aminoácido, com o respectivo carbono central alfa e em (b) D-aminoácido.	2
Figura 2 - Diagrama de níveis de energia para espalhamento de luz: espalhamento elástico; espalhamento inelástico (stokes) e espalhamento inelástico (anti-stokes).....	8
Figura 3 – Representação esquemática do espalhamento Rayleigh e Raman. Em (a) interação molécula fônon, (b) representação dos modos vibracionais e (c) oscilação de amplitude modulado do momento de dipolo.	10
Figura 4 - Geometria de difração de Bragg. θ é o ângulo de incidência.	16
Figura 5 - Geometria Bragg-Brentano [27].	17
Figura 6- Cristais da L-fenilalanina ácido nítrico.....	22
Figura 7- Difratômetro D8-X-ray da marca Bruker.	23
Figura 8 - Moinho misturador da marca Restch.	23
Figura 9 – a) e b) preparação da pastilha de KBr. c) Espectrômetro FT-IR modelo VERTEX 70 da marca Bruker.....	25
Figura 10 – Equipamento de análise térmica simultânea modelo Netzsch STA 449 F3 Jupiter.	26
Figura 11 – Espectrômetro T64000 da Jobin Yvon com o sistema de micro-análise.	27
Figura 12 - Diagrama do funcionamento óptico do espectrômetro T64000.	28
Figura 13 - Representação esquemática do interior de uma célula de pressão a extremos de diamante e um corte lateral da gaxeta onde a amostra fica localizada durante os experimentos. Sobre e sob a gaxeta encontram-se os diamantes e dentro do orifício são colocados a amostra, o rubi e o fluido.	29
Figura 14 – Célula de pressão do tipo NBS utilizada nos nossos experimentos. a) esquema de adaptação do original, publicado na referência [41].	30
Figura 15 – Espectros típicos do rubi em três diferentes pressões. As linhas R_1 e R_2 são provenientes das impurezas do íon Cr^{3+} . A linha R_1 é a que utilizamos como referência para obtermos os valores de pressão em nossos experimentos.	31
Figura 16 – Refinamento de Rietveld do $2C_9H_{11}NO_2 \cdot H^+NO_3^-$ à temperatura ambiente. Os difratogramas estão classificados pela seguinte ordem: difratograma	

observado em círculos vermelhos, difratograma calculado em linha contínua preta, diferença dos difratogramas linha verde.....	33
Figura 17 – Molécula da L-fenilalanina ácido nítrico com os átomos identificados.	36
Figura 18 – Projeção da célula unitária do cristal de L-fenilalanina ácido nítrico. Na figura a) os números representam as distâncias da ligação C-N das moléculas.....	37
Figura 19 – Empacotamento cristalino da L-fenilalanina ácido nítrico. a) ao longo da direção [110]; b) ao longo da direção [100].	38
Figura 20 – Primeira zona de Brillouin para a o cristal LFN com célula unitária monoclinica. As letras indicam os pontos de alta simetria da rede recíproca do cristal.	44
Figura 21 – Estrutura de bandas do cristal LFN calculada no nível GGA+TS e densidade de estados por tipo de orbital (gráfico acima) e <i>close-up</i> na região do <i>band gap</i> com a densidade de estados. No lado direito tem-se a densidade total de estados para os orbitais s (linha pontilhada) e orbitais p (linha sólida).....	46
Figura 22 – Densidade de estados por tipo de orbital para cada espécie de átomo da LFN. As linhas tracejadas referente ao orbital s, e a linha contínua referente ao orbital p.....	47
Figura 23 - Densidade de estados no nível GGA+TS por tipo de orbital para os grupos funcionais da LFN. As linhas tracejadas referente ao orbital s, e a linha sólida referente ao orbital p.....	48
Figura 24 – Partes real (linhas sólidas) e imaginária (linhas tracejadas) da função dielétrica do cristal da LFN. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados 100, 010 e 001 no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY).	50
Figura 26 – Medida experimental de absorção do cristal L-fenilalanina ácido nítrico à temperatura ambiente (linha sólida) com a radiação incidente não polarizado (linha tracejada). Estimativa do <i>gap</i> de energia experimental (3.70 eV). A estimativa teórica é de 3.55 eV (GGA+TS).....	52
Figura 27 – Absorção óptica do cristal LFN. Diferentes direções de polarização para a radiação incidente (100), (010), (001) são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY).	53

Figura 27 – Espectros Raman comparativos para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico e a amostra policristalina de L-fenilalanina à temperatura ambiente, na região espectral entre 2800-3150 cm^{-1} .	56
Figura 29 - Espectros Raman comparativos para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico e a amostra policristalina de L-fenilalanina à temperatura ambiente, na região espectral entre 1250-1750 cm^{-1} .	58
Figura 30 - Espectros Raman comparativos para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico e a amostra policristalina de L-fenilalanina à temperatura ambiente, na região espectral entre 930-1280 cm^{-1} .	60
Figura 31 - Espectros Raman comparativos para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico e a amostra policristalina de L-fenilalanina à temperatura ambiente, na região espectral entre 930-1280 cm^{-1} .	61
Figura 32 - Espectros Raman comparativos para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico e a amostra policristalina de L-fenilalanina à temperatura ambiente, na região espectral entre 930-1280 cm^{-1} .	62
Figura 33 – Espectro de absorção no infravermelho do cristal de L-fenilalanina ácido nítrico na região de 400-4000 cm^{-1} à temperatura ambiente.	66
Figura 34 – Gráfico de análises térmicas TG/DSC para o cristal L-fenilalanina ácido nítrico.	68
Figura 35 – Espectros de FT-IR para o cristal LFN com variação de temperatura, no intervalo entre 400 e 1000 cm^{-1} .	70
Figura 36 - Espectros de absorção para o cristal LFN com variação de temperatura, no intervalo entre 980 e 1420 cm^{-1} .	71
Figura 37 - Espectros de absorção para o cristal LFN com variação de temperatura, no intervalo entre 1420 e 1900 cm^{-1} .	72
Figura 38 – Difrátograma do cristal LFN sob variação de temperatura entre 293 K e 83 K, na faixa entre 5 e 60 graus.	74
Figura 39 - Difrátograma do cristal LFN sob variação de temperatura 293 K e 83 K, na faixa entre 5 e 60 graus.	75
Figura 40 - Espectros Raman do cristal L-fenilalanina ácido nítrico na região espectral entre 20 cm^{-1} e 300 cm^{-1} no intervalo de pressão entre 0,0 GPa e 8 GPa. Os números sobre os espectros são os respectivos valores de pressão na unidade de GPa.	

A marcação com o símbolo (*) em torno de 70 cm^{-1} esta relacionada a um pico plasma do laser.	78
Figura 41 - espectros Raman do cristal L-fenilalanina ácido nítrico na região entre 480 cm^{-1} e 650 cm^{-1} no intervalo de pressão entre 0,0 GPa e 8 GPa. Os números sobre os espectros são os respectivos valores de pressão em GPa.	82
Figura 42 – Gráfico da dependência dos números de onda dos modos Raman, no intervalo espectral entre 480 e 650 cm^{-1} , observados para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico com o aumento da pressão.....	83
Figura 43 - espectros Raman do cristal L-fenilalanina ácido nítrico na região entre 690 cm^{-1} e 920 cm^{-1} no intervalo de pressão entre 0,0 GPa e 8,0 GPa. Os números sobre os espectros são os respectivos valores de pressão em GPa.	84
Figura 44 - Gráfico da dependência dos números de onda dos modos Raman, no intervalo espectral entre 720 e 940 cm^{-1} , observados para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico com o aumento da pressão.....	85
Figura 45 - Espectros Raman do cristal L-fenilalanina ácido nítrico na região entre 930 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} no intervalo de pressão entre 0,0 GPa e 8,0 GPa. Os números sobre os espectros são os respectivos valores de pressão em GPa.	87
Figura 46 - Gráfico da dependência dos números de onda dos modos Raman, no intervalo espectral entre 940 e 1100 cm^{-1} , observados para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico com o aumento da pressão.....	88
Figura 47 - Espectros Raman do cristal L-fenilalanina ácido nítrico na região espectral entre 1150 cm^{-1} e 12800 cm^{-1} no intervalo de pressão entre 0,0 GPa e 8 GPa. Os números sobre os espectros são os respectivos valores de pressão em GPa.	90
Figura 48 – Gráfico da dependência dos números de onda dos modos Raman, no intervalo espectral entre 1150 e 1240 cm^{-1} , observados para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico com o aumento da pressão.....	91
Figura 49 - Espectros Raman do cristal de LFN a pressão ambiente. O espectro em vermelho é referente à compressão e o espectro preto descompressão.....	92
Figura 50 – Espectros Raman do cristal de LFN à pressão atmosférica para alto número de onda.	93
Figura 51 - Espectros Raman de compressão e descompressão do cristal de LFN à pressão ambiente. Na região espectral de 950 a 1280 cm^{-1}	93

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Radicais das estruturas dos aminoácidos fundamentais.	3
Tabela 2 – Índices de qualidade do refinamento de Rietveld para LFN.	34
Tabela 3 – Comparação dos valores que obtivemos para LFN com valores reportados em literatura. Observamos concordância entre os valores descritos na tabela.	35
Tabela 4 – Parâmetros de rede (em Å), volume (em Å ³) e ângulo α (em graus) da célula unitária do cristal LFN: dados experimentais e o resultado da otimização da geometria utilizando-se o funcional GGA+TS. O ângulo b é medido em graus.	39
Tabela 5 – Parâmetros das coordenadas atômicas para o cristal LFN: dados experimentais e resultado da otimização da geometria. Os valores de x, y e z são relativos aos parâmetros de rede.	40
Tabela 6 – Valores de comprimentos de ligação e ângulos tanto para o experimental, quanto para o funcional GGA+TS.	41
Tabela 7 - Valores de comprimentos de ligação e ângulos tanto para o experimental, quanto para o funcional GGA+TS.	42
Tabela 8 – Cargas de Mulliken e Hirshfeld do cristal anidro da L-fenilalanina ácido nítrico que foram calculados no nível GGA.	43
Tabela 9 – Tabela de caracteres do grupo pontual C ₂ [66].	54
Tabela 10 – Classificação dos modos vibracionais Raman e infravermelho ativos para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico à temperatura ambiente, no intervalo espectral entre 1030 e 3100 cm ⁻¹	63
Tabela 11 - Classificação dos modos vibracionais Raman e infravermelho ativo para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico à temperatura ambiente, no intervalo espectral entre 20 e 1010 cm ⁻¹	64

Lista de Abreviaturas

LFN	L-fenilalanina ácido nítrico
COOH	Grupo carboxílico
NH ₂	Grupo amina
NH	Grupo imino
XRPD	Difração de Raios X de Pó
GGA	Aproximação do gradiente generalizado
FT-IR	Transformada de Fourier no Infravermelho
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
TG	Termogravimetria
DTA	Análise Térmica Diferencial
pH	Potencial hidrogeniônico
GSAS	<i>General Structure Analysis</i>
Al	Alumínio
N ₂	Nitrogênio
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
DAC	<i>Diamond Anvil Cell</i>
GPa	Gigapascal
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
HPA	Cargas Hirshfeld
DOS	Densidade de estados
eV	Elétron volts

“The beginning of wisdom is: acquire wisdom, and with all your acquiring, get understanding”. (Proverbs 4:7)

1 Descrição Geral

1.1 Aminoácidos

Aminoácidos são unidades fundamentais que constituem as proteínas (polipeptídios), moléculas mais abundantes na natureza, sendo quase 50% do peso seco de uma célula viva. Em todas as espécies vivas, as proteínas são construídas com o mesmo conjunto básico de 20 aminoácidos principais, que podem se unir em ligações covalentes com sequências próprias, alguns deles são fundamentais nos processos produtores de energia e atividade muscular.

Cada aminoácido é diferente um do outro embora, apresentem alguns componentes comuns. Todos os aminoácidos possuem um átomo de carbono conhecido como carbono *alfa* (C^α). A este C^α estão ligados um grupo carboxílico (-COOH), e um grupo amina (-NH₂) (exceto para a prolina, que contém um grupo imino, NH, no lugar do amina), um átomo de hidrogênio e um radical chamado R [1]. Este radical será o responsável pela diferenciação entre os aminoácidos e suas propriedades. Este radical permite-nos definir algumas características como polaridade e grau de ionização em solução aquosa [2,3]. Na Figura 1 escrevemos uma representação esquemática para o aminoácido alanina. O átomo na cor vermelha é oxigênio; azul nitrogênio; branco hidrogênio; e verde átomo de carbono. O radical R representa o grupo CH₃ que difere um aminoácido do outro. Em (a) L-aminoácido, com o respectivo carbono central alfa e em (b) D-aminoácido.

Os aminoácidos são agrupados por famílias de acordo com seus grupos R e suas características, principalmente a polaridade do radical R, ou seja, como cada radical interage com a água em pH biológico. Os aminoácidos podem ser classificados em três classes:

- Aminoácidos com Radical “R” Apolar: formados exclusivamente por carbono e hidrogênio. Estes são hidrofóbicos. São eles: alanina, leucina, isoleucina, valina, prolina (forma anel imina), triptofano, fenilalanina, metionina (R contém enxofre).
- Aminoácidos com Radical “R” Polar não-carregado: apresentam radicais R contendo sulfidrilas, hidroxilas e o grupo NH₂. São hidrofílicos. São eles: glicina, serina,

treonina (R com função alcoólica), tirosina (R com agrupamento fenol), cisteína (possui um radical sulfídrica), asparagina (R com agrupamento amida) glutamina (R com agrupamento amida).

- Aminoácidos com Radical “R” Polar Carregado:

Negativamente: monoamino e dicarboxílicos: ácido glutâmico, ácido aspártico.

Positivamente: monocarboxílicos e diamino: lisina, histidina, arginina.

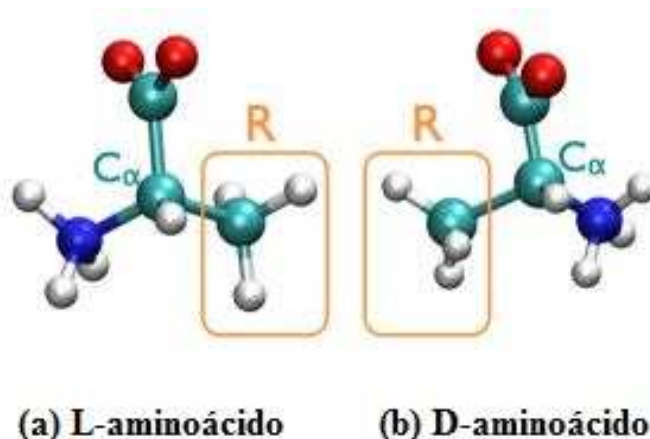


Figura 1 - Representação esquemática do aminoácido alanina na configuração zwitteriônica. Em (a) L-aminoácido, com o respectivo carbono central alfa e em (b) D-aminoácido.

A maioria dos aminoácidos são moléculas quirais. O reconhecimento da existência de moléculas quirais e a sua importância biológica data de mais de cem anos. Em torno de 1848, Pasteur verificou o caráter assimétrico de compostos com mesmas características estruturais. Pasteur e Le Bell inventaram a hipótese de que os ligantes de um átomo de C tetra substituído dispõem-se na direção de quatro vértices de um tetraedro cujo centro é ocupado pelo átomo de C. Gera-se, deste modo, uma estrutura assimétrica que conduz à possibilidade de existência de duas formas geométricas não sobreponíveis que são a reflexão especular uma da outra. Os átomos de C responsáveis pela assimetria são denominados centros de quiralidade [4,5].

Na Tabela 1 são apresentados os radicais das estruturas dos 20 aminoácidos mais comuns, também conhecidos como aminoácidos fundamentais. O aminoácido L-fenilalanina, descrito neste trabalho, pertence à classe dos aminoácidos com radial R apolar.

Tabela 1 - Radicais das estruturas dos aminoácidos fundamentais.

Aminoácidos	Fórmula
Alanina	CH ₃
Arginina	NH ₂ C(NH) ₂ (CH ₂) ₃
Asparagina	NH ₂ CO(CH ₂)
Ácido Aspártico	COOOH(CH ₂)
Cisteína	SH(CH ₂)
Glutamina	NH ₂ CO(CH ₂) ₂
Ácido Glutâmico	COOH(CH ₂) ₂
Glicina	H
Histidina	(C ₃ N ₂ H ₄) CH ₂
Isoleucina	(CH ₃) ₂ CH ₂ CH
Leucina	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂)
Lisina	NH ₂ (CH ₂) ₄
Metionina	CH ₃ S(CH ₂)
Fenilalanina	(C ₆ H ₅)CH ₂
Prolina	3CH ₂
Serina	OH(CH ₂)
Treonina	CH ₃ (OH)CH
Triptófano	n(C ₆ H ₄)HNC ₂ HCH ₂
Tirosina	(OHC ₆ H ₄)CH ₂
Valina	(CH ₃) ₂ CH

Os aminoácidos podem ser L ou D, depende da posição dos grupamentos funcionais estarem voltados para a esquerda ou para a direita, a Figura 1 ilustra a representação esquemática. Os D-aminoácidos são componentes de polipeptídeos bacterianos. Tais polipeptídios são, talvez, grande parte integrante das paredes celulares bacterianas que impedem o ataque das enzimas produzidas pelos outros organismos para digerir as bactérias. São também componentes dos antibióticos antibacterianos. Os L-aminoácido estão presentes nas proteínas das referências [6,7,8].

Outra característica dos aminoácidos é o caráter anfótero, ou seja, em solução aquosa, essas biomoléculas podem comportar-se como um ácido ou base. Isto se deve ao fato de seus grupos amino ou grupo carboxila se ionizarem. Assim, o aminoácido pode apresentar-se como: básico, onde o grupo amino e o grupo carboxila estão protonados, ou seja, receberam prótons; íons dipolares ou *zwitterions*, onde o grupo amino está protonado e o

carboxila não, deixando a molécula eletricamente neutra com carga positiva em um pólo e outra negativa (no grupo amina e carboxila respectivamente); ácido, onde ambos os grupos doaram prótons e a molécula está totalmente negativa.

Para se investigar os cristais de aminoácidos, diversas técnicas experimentais podem ser utilizadas. No que diz respeito às propriedades vibracionais as técnicas mais utilizadas são a espectroscopia Raman e o infravermelho. Com eles é possível, além de se estudar a natureza das ligações de hidrogênio, obter-se informações relacionadas à conformação molecular e inferir-se sobre a estabilidade de diversas estruturas cristalinas [9].

Por exemplo, no caso dos cristais de L-alanina, diversos resultados vêm sendo publicados na literatura desde a década de 1970, estudos estes de identificação dos modos vibracionais [10], efeitos de temperatura sobre as propriedades vibracionais [11], localização dinâmica de energia vibracional [12] e transição de fase estrutural induzida por pressão [13].

Para L-valina diversos resultados foram publicados envolvendo as propriedades vibracionais e condições extremas de pressão e temperatura. À baixas temperaturas observou-se que a L-valina, que originalmente pertence a uma estrutura $P2_1$, sofre uma transição de fase em torno de 120 K [14] Quando submetida a altas pressões, esta apresentou uma série de mudanças nos seus espectros Raman que foram interpretadas como consequência de mudanças conformacionais e estruturais nas pressões de 3,0 GPa e de 5,3 GPa [15]

Outro cristal de aminoácido investigado por espectroscopia Raman foi a L-isoleucina, que é alifático assim como a L-alanina e a L-valina. Semelhantemente ao que ocorre com a L-alanina não apresenta mudanças estruturais com a temperatura no intervalo entre 10 e 300 K [16]. Um outro cristal de aminoácido que podemos citar é a L-treonina [09] que quando submetido a diversas condições de temperatura e pressão, observou-se que o material se mantém estável a baixas temperaturas (da ambiente até cerca de 10 K) embora quando submetido a altas pressões ele sofra uma transição de fase bastante evidente entre 20,3 e 22,4 kbar [17].

Transição de fase induzida por pressão hidrostática também foi observada em cristais de taurina, que é um aminoácido de grande importância para os processos bioquímicos relacionados à atividade das células nervosas, mas que está ausente nas proteínas. Variando se a temperatura, observou-se mudanças nos espectros vibracionais do cristal de taurina que foram associadas a uma transição de fase em torno de 250 K [18]. Também, aumentando-se o valor de pressão hidrostática observou-se que em aproximadamente 7 kbar o cristal de taurina

sai da estrutura monoclinica C_{2h}^5 e vai para uma nova estrutura [19]. Esta é uma visão bem resumida e não exaustiva de alguns resultados presentes na literatura relacionados com as propriedades vibracionais de cristais de aminoácidos.

Nos últimos anos, os complexos de aminoácidos têm recebido muita atenção, porque são materiais interessantes para aplicações ópticas não lineares (ONL) uma vez que contêm um próton doador do grupo carboxílico (COOH) e um próton receptor do grupo amina (NH₂). Por exemplo, a fenilalanina, treonina e a alanina sendo materiais com geração de segundo harmônico e não centro simétrico [21].

Alguns destes materiais são usados em uma grande variedade de aplicações, incluindo telecomunicações, computação óptica, os processos de informação ópticos, tecnologia optoeletrônica e tecnologia de armazenamento de dados. Mostraram-se eficientes no processamento de sinal não linear e requerem o domínio de frequência óptica para o desenvolvimento de novas famílias de materiais [22, 3, 23].

A L-fenilalanina é um aminoácido essencial que participa de diversos processos bioquímicos relacionados à constituição de diversas proteínas e enzimas do corpo humano. Este aminoácido essencial através da enzima L-fenilalanina hidroxilase, é convertido no aminoácido L-tirosina. A deficiência da enzima eleva a concentração de L-fenilalanina no sangue o que leva a algumas doenças como a fenilcetonúria, onde o fígado não consegue produzir tirosina suficiente. Como resultado, o organismo não pode produzir substâncias fundamentais e esta anomalia pode sucumbir à doença neurológica irreversível [24].

O objetivo do presente trabalho é investigar o cristal da L-fenilalanina ácido nítrico sob condições extremas de pressão e temperatura, bem como suas propriedades estruturais e eletrônicas. Desta forma espera-se contribuir para um conhecimento mais profundo acerca das propriedades vibracionais e estruturais.

A presente Tese está dividida da seguinte forma:

No capítulo 2 são fornecidos os fundamentos teóricos das técnicas utilizadas que servem de base para as discussões dos resultados obtidos no presente trabalho.

No capítulo 3 descrevemos os principais procedimentos experimentais utilizados para se obter os resultados de investigação do material em estudo. Incluindo a metodologia para obtenção dos cristais da L-fenilalanina ácido nítrico, o equipamento de espectroscopia

Raman utilizado, bem como outros equipamentos utilizados para se realizar as medidas de difração de raios-x; Transformada de Fourier na região do infravermelho; equipamentos utilizados para se realizar as medidas de baixas temperaturas (desde a temperatura ambiente) e altas pressões (desde a pressão ambiente).

No capítulo 4 foi dividido em duas sessões 4.1 e 4.2 onde são apresentados os resultados das propriedades estruturais (resultados teóricos e experimentais) e eletrônicas dos cristais de L-fenilalanina ácido nítrico. Também, apresentamos os resultados das propriedades vibracionais, em particular dando-se destaque ao comportamento dos modos normais de vibração ativos no Raman e no infravermelho. Neste capítulo, também é fornecida uma discussão detalhada do que ocorre com o material quando submetido a condições de altas pressões e variação de temperatura.

Finalmente, no capítulo 5 é apresentado um resumo das principais contribuições desta Tese, bem como são elencadas uma série de possibilidades de futuros estudos, dando continuidade, assim, ao presente trabalho.

“A ciência não pode prever o que vai acontecer. Só pode calcular a probabilidade de alguma coisa acontecer.” (César Lattes)

2 Fundamentação Teórica

Neste capítulo apresentam-se algumas considerações básicas acerca do espalhamento Raman. A fenomenologia do espalhamento inelástico de luz, a teoria clássica do espalhamento Raman, o fenômeno de difração de raios-X, seus conceitos, geometria envolvida no fenômeno; a difração de raios-X para amostras policristalinas e a aplicação do método de refinamento Rietveld.

A espectroscopia Raman e a técnica de altas pressões hidrostáticas são apresentadas com detalhes uma vez que estas constituem o cerne desta tese. Com elas é possível, além de estudar a natureza das ligações de hidrogênio, obterem-se informações relacionadas à conformação molecular, às propriedades físicas das emissões de luz, e inferir-se sobre a estabilidade de diversas estruturas cristalinas.

2.1 Fenomenologia do Espalhamento Raman

O fenômeno de espalhamento inelástico de luz pela matéria foi predito teoricamente em 1923 por A. Smekal. No entanto, somente em 1928 foram feitas as primeiras observações por C. V. Raman e K. S. Krishnan, em líquidos orgânicos [25]. Elas consistiam apenas nas mudanças de cor da luz espalhada. No mesmo ano os russos G. S. Landsberg e L. I. Mandelstam publicaram um artigo sobre a observação do mesmo efeito em cristais de quartzo [26]. Logo em 1930, Raman foi agraciado com o prêmio Nobel e seu nome foi associado ao efeito.

Essencialmente, Raman imaginou que seria possível também a radiação visível interagir com a matéria de modo tal que houvesse variação na energia do fóton incidente. No efeito Raman a transferência de energia depende da existência de níveis vibracionais adequados. Quando a luz incide em um meio material, parte dela é refletida, parte é transmitida e uma pequena parte participa de um fenômeno denominado por espalhamento. No entanto, para visão clássica dipolos oscilantes emitem ou absorvem radiação. Deste modo

para se observar o fenômeno de espalhamento, admite-se a existência de polarizações oscilantes. Pode-se dizer que no espalhamento inelástico de luz a radiação eletromagnética interage com a matéria através de seu campo elétrico, levando-a até um estado virtual, assim chamado por não corresponder a um autoestado da molécula. Esse estado virtual pode ter sua energia relaxada de dois modos: no primeiro caso, tem-se o espalhamento elástico de luz, ou espalhamento Rayleigh, enquanto que no segundo caso tem-se o espalhamento inelástico (pode resultar tanto em um fóton de menor energia, quanto em um fóton de maior energia), ou espalhamento Raman.

Por simplicidade, consideramos que cada modo normal de vibração tenha apenas três estados (e níveis de energia) possíveis. O mais baixo corresponde simplesmente a uma molécula parada, sem vibrar, logo, com energia $E_0 = 0$. Esse é o chamado estado vibracional fundamental. O outro nível corresponde à energia E_1 , que a molécula tem quando está vibrando em um de seus modos normais. Quando a energia do fóton (E_f) for igual à energia do nível 1, ele pode (ou não) ser absorvido, o que faz com que a molécula seja excitada, indo do estado 0 para o estado 1 (observe o diagrama na Figura 2).

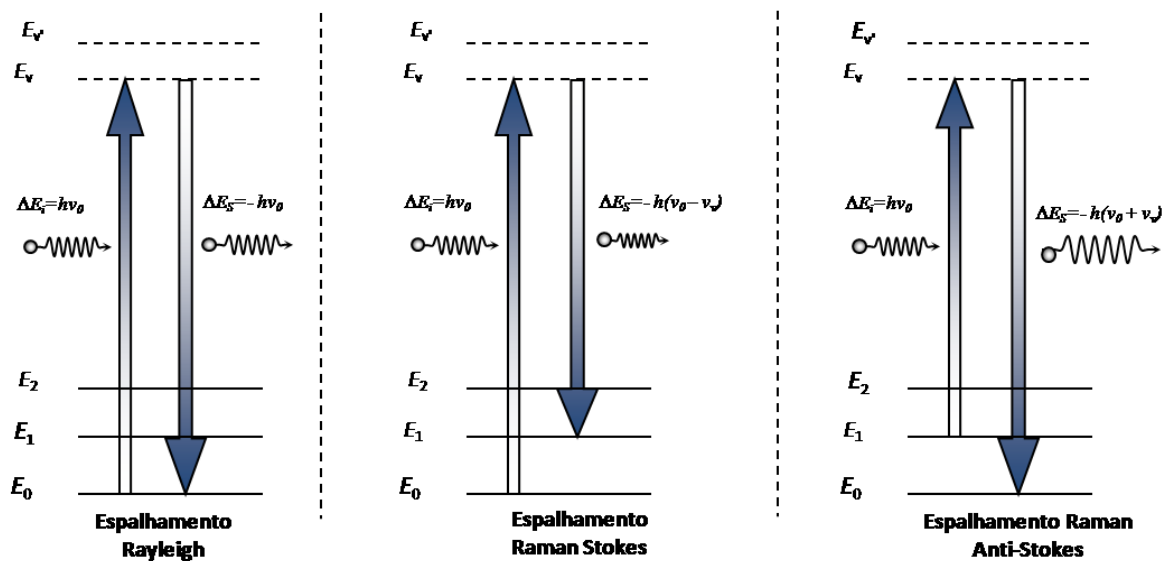


Figura 2 - Diagrama de níveis de energia para espalhamento de luz: espalhamento elástico; espalhamento inelástico (stokes) e espalhamento inelástico (anti-stokes).

Usualmente, no espalhamento Raman não ressonante, o fóton incidente tem uma energia (E_f) muito maior que a energia E_1 do modo normal. Ao incidir sobre a molécula, o fóton pode excitá-la a um estado, denominado virtual, com energia E_v , onde $E_v \gg E_1$. Em

geral, essa excitação é eletrônica. Entretanto, os estados excitados são muito instáveis e a molécula rapidamente cai para estados de menor energia. Se a molécula decair para o estado fundamental, um fóton com a mesma energia do fóton incidente é emitido, como mostrado na Figura 2. Este processo é denominado, como citado anteriormente, de espalhamento Rayleigh. Todavia, a molécula pode decair para o estado E_1 . Nesse caso, por conservação de energia, o fóton incidente encontra a molécula em um estado vibracional fundamental e o fóton espalhado à deixa em um estado vibracional excitado. A diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado corresponde, portanto, à energia necessária para excitar esse nível vibracional que terá energia $E_f - E_1$, o mesmo acontece caso o fóton espalhado tenha maior energia que o fóton incidente.

Nos casos acima, consideramos que inicialmente a molécula estava em seu estado vibracional fundamental. Entretanto, estatisticamente, a molécula pode ser encontrada vibrando em seu estado E_1 . Ao interagir com o fóton de energia E_f , ela é excitada para outro estado com energia $E_{v'}$, tal que $E_{v'} > E_v$. Desse estado a molécula decai para o estado fundamental, emitindo um fóton com energia $E_f + E_1$. Notamos então, que a interação fóton – níveis vibracionais pode resultar em fótons emitidos com menor energia que a do incidente (Espalhamento Raman Stokes), enquanto que no terceiro, fóton espalhado com energia maior que a do fóton incidente (Espalhamento Raman anti-Stokes).

Além da diferença de energia em valores absolutos, os espectros registrado nessas regiões apresentam significativas diferenças de intensidade quando a energia do fóton for igual à energia do nível 1 e do nível 2, ele pode (ou não) ser absorvido o que faz com que a molécula seja excitada, indo do estado 0 para o estado 1. Isso porque na região anti-Stokes a intensidade de uma banda é diretamente proporcional à população do nível vibracional correspondente [27,28].

2.2 Teoria Clássica do Espalhamento Raman

Mediante um tratamento matemático formal, podemos descrever o efeito Raman utilizando argumentos clássicos através da expansão em série da polarizabilidade. Sabemos que o vetor momento de dipolo ($\vec{\mu}$) induzido oscila com sobreposição de frequências e é dado por:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}, \quad (2.1)$$

onde α é o tensor polarizabilidade da molécula e \vec{E} é o vetor campo elétrico da radiação incidente. O efeito Raman torna-se possível porque o α eletrônico depende da deformação da molécula em torno de sua posição de equilíbrio. A Figura 3 representa esquematicamente esta descrição matemática básica do efeito Raman.

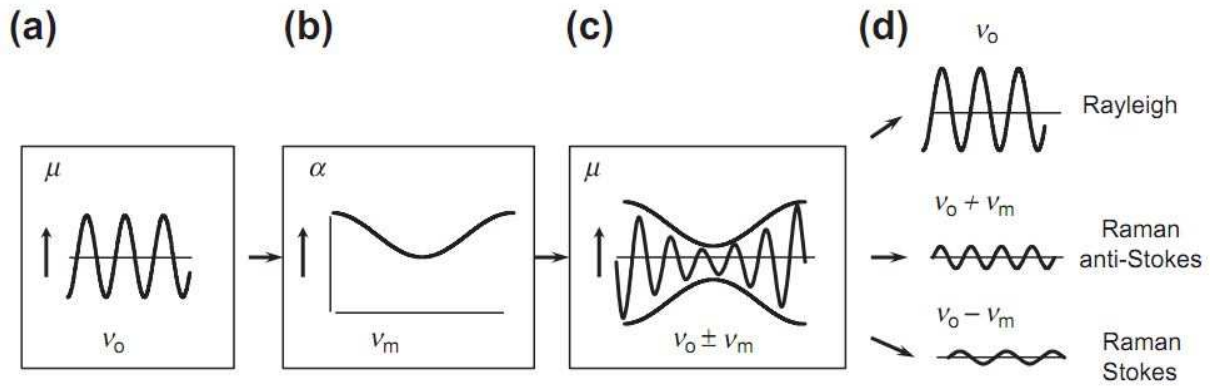


Figura 3 – Representação esquemática do espalhamento Rayleigh e Raman. Em (a) interação molécula fônon, (b) representação dos modos vibracionais e (c) oscilação de amplitude modulado do momento de dipolo.

Vamos considerar agora a dependência do momento de dipolo elétrico induzido pela ação de um campo elétrico externo, oscilante com frequência ν e amplitude E_0 .

$$\vec{E} = \vec{E}_o \cos(2\pi\nu t) \quad (2.2)$$

Logo, teremos:

$$\vec{\mu} = (\alpha_o \vec{E}_o) \cos(2\pi\nu_n t) \quad (2.3)$$

onde α_o é a polarizabilidade estática e o ν_n são as frequências vibracionais do sistema. Consideraremos os movimentos de vibração que podem ser descritos em modos normais, com frequências bem definidas. Vamos supor que a polarizabilidade seja dependente dessas vibrações. Podemos então escrever a seguinte equação:

$$\vec{\mu} = \alpha_o \vec{E}_o \cos(2\pi\nu t) + \vec{E}_o \sum_n \alpha_n \cos(2\pi\nu t) \cos(2\pi\nu_n t), \quad (2.4)$$

de onde teremos:

$$\vec{\mu} = \alpha_o \vec{E}_o \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \vec{E}_o \sum_n \alpha_n [\cos 2\pi(\nu + \nu_n)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_n)t] \quad (2.5)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (2.5), mostra que uma das componentes tem a mesma frequência da radiação incidente, a qual corresponde ao espalhamento Rayleigh. O segundo termo corresponde ao espalhamento Raman, onde as linhas de frequência $(\nu - \nu_n)$ são chamadas de linhas Stokes e as linhas de frequência $(\nu + \nu_n)$ são as linhas anti-Stokes. A polarizabilidade α é um tensor de segunda ordem, de modo que os espalhamentos Rayleigh e espalhamento Raman variam com a posição angular. Temos assim a seguinte relação de grandezas físicas:

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}, \quad (2.6)$$

onde os coeficientes α_{ij} são as componentes do tensor polarizabilidade. Em geral o tensor polarizabilidade é simétrico, isto é: $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ e $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$. Observe que a matriz que representa o tensor Raman na equação (2.6) só deve ser simétrica no caso do espalhamento Raman não-ressonante.

A dependência da polarizabilidade molecular pode ser expandida em termos das coordenadas dos modos normais de vibração Q_k em torno da posição de equilíbrio na forma de uma série de Taylor:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (2.7)$$

onde os $Q_{k,l}$ representam as coordenadas normais do sistema. Essas coordenadas variam com as frequências normais ν_k , o subscrito 0 (zero) se refere à derivada tomada na configuração de equilíbrio, com α_{ij}^0 sendo o seu valor na configuração de equilíbrio. Supondo uma vibração harmônica, isto é,

$$Q_k = Q_k^0 \cos(2\pi\nu_k t) \quad (2.8)$$

e uma radiação incidente de frequência ν com $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t)$, teremos:

$$\mu_k = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t) + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right) \vec{E}_0 \frac{1}{2} [\cos 2\pi(\nu + \nu_i)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_i)t] \quad (2.9)$$

Portanto, na equação (2.9) percebemos que o momento de dipolo induzido (μ_k) da k-ésima vibração da molécula possui três componentes de frequências distintas de oscilação: a primeira frequência é correspondente ao processo Rayleigh (espalhamento elástico); a segunda correspondente ao espalhamento Raman anti-Stokes; e a terceira é o espalhamento Raman Stokes. A ocorrência do espalhamento Raman está condicionada às regras de seleção, sobretudo devido à simetria do meio espalhador, no nosso caso, o cristal de aminoácido [27,28,29].

2.3 Aplicação de pressão hidrostática em sólidos

A pressão é uma variável termodinâmica, que tal como a temperatura, pode ser usada como parâmetro para se verificar o que ocorre com a energia de um sistema. O principal efeito resultante da aplicação de pressão hidrostática em sólidos, sejam eles cristalinos ou não, é a redução das distâncias interatômicas e intermoleculares do material e conseqüentemente a redução de volume. Esta diminuição de volume implica em trabalho realizado sobre a amostra, isto é, aumento da energia do sistema. Os efeitos da pressão hidrostática são mais acentuados para ligações intermoleculares do que para ligações interatômicas. Em condições de temperatura e pressão ambiente, uma estrutura cristalina estável satisfaz o critério da mínima energia livre de Gibbs (G). Porém, em um processo isotérmico, a energia livre do sólido aumenta com a aplicação de pressão ($V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)T$ com o volume V positivo). Sob essas condições, o critério de mínima energia para as configurações que vai sendo formada pode não ser satisfeito, neste caso, o sistema poderá sofrer uma transição de fase para uma nova estrutura a qual satisfaça o critério de mínima energia livre sob altas pressões [30].

As mudanças nas energias e interações das excitações elementares provocadas pela aplicação de altas pressões hidrostáticas nos materiais podem ser observadas por meio da espectroscopia Raman. Com a redução das distâncias interatômicas juntamente com as anarmonicidades presentes nos potenciais interatômicos, sob compressão, ocorre um aumento das constantes elásticas (o que em uma analogia clássica para uma rede cristalina corresponde ao enrijecimento das molas). Conseqüentemente, se observará nos espectros Raman, o aumento das frequências da maioria dos modos com o aumento da pressão [31].

Quando os sólidos são resfriados, ocorre também uma tendência de redução das distâncias interatômicas, porém, a aplicação da pressão produz uma redução de volume muito maior do que o resfriamento.

Mudanças na largura de linha dos picos Raman também são observadas com o efeito da compressão hidrostática, isso ocorre devido o tempo de vida dos fônons ser afetado pela pressão através de interações anarmônicas. Outra observação muito comum no espectro Raman é a diminuição da intensidade de todo o espectro. Este é o comportamento geral da maioria dos materiais. Geralmente, esta perda de intensidade está relacionada à perda de luz espalhada devido às heterogeneidades induzidas pelo gradiente de pressão. Entre outras causas a mudança do coeficiente de absorção devida à variação de pressão é uma possível explicação para a diminuição na intensidade dos espectros Raman [32].

Como o espalhamento Raman está sujeito a regras de seleção dependentes da simetria, se uma compressão hidrostática causar uma transição de fase estrutural, com mudança no grupo de simetria pontual, as regras de seleção vão mudar, surgindo um novo espectro. Em geral, ocorrerá o aparecimento de novas bandas, correspondentes a modos Raman que antes não eram vistos, agora são ativos assim como a separação (*splitting*) de modos, o que corresponde ao levantamento de degenerescências. Também pode ocorrer o desaparecimento de modos além de mudanças de inclinação das curvas dos valores dos números de onda dos modos em função da pressão. Em amostras cristalinas, este efeito faz com que os átomos que compõem o material se acomodem em posições que procurem minimizar a energia do cristal, para aquela dada configuração preservando (a princípio) a simetria inicial do cristal. No entanto, existe uma situação limite onde a simetria da estrutura não consegue mais minimizar a energia para maiores pressões (ou menor volume). Neste caso os átomos que compõem a estrutura veem-se obrigados a se organizar em outra configuração (simetria) que possibilite a minimização da energia do sistema. Neste caso, diz-se que o cristal sofreu uma transição de fase estrutural.

Possíveis modificações estruturais podem ser observadas no comportamento das bandas observadas nos espectros, pois quando ocorre uma transição de fase estrutural os espectros Raman do composto estudado são modificados de maneira abrupta (no caso de uma transição de primeira ordem) ou de maneira suave (no caso, de uma transição de segunda ordem). A ocorrência de uma transição de fase pode ser observada pelo surgimento de modos (surgimento claro de novas bandas nos espectros) ou pelo desaparecimento de bandas nos

espectros; ou ainda pela mudança no comportamento da dependência de uma banda Raman com a pressão (inclinação no gráfico do ω versus P).

A espectroscopia Raman não nos dá informação sobre a posição exata dos átomos na nova estrutura. Assim, apenas por esta técnica não podemos determinar o grupo espacial da nova estrutura. No entanto, uma análise detalhada dos espectros nos dará bons indícios do que está acontecendo nas vizinhanças imediatas de um íon ou de um grupo molecular.

2.4 Estudo das vibrações de uma rede cristalina

O estudo do comportamento vibracional de um material, seja cristalino ou amorfo, é de fundamental importância para o entendimento de suas propriedades físicas. O cristal por possuir átomos (ou moléculas) posicionados de forma periódica, dá como resposta, comportamentos vibracionais que podem ser previstos e entendidos com grande precisão. Um estudo do comportamento vibracional é feito considerando-se primeiramente uma rede unidimensional monoatômica, a seguir uma rede unidimensional diatômica e finalmente uma rede tridimensional. Discute-se também o porquê de se utilizar a radiação eletromagnética para a investigação do comportamento vibracional dos átomos numa rede cristalina [33, 34].

Será então discutida a determinação do número de modos normais de vibração das moléculas. Para uma molécula com N átomos, tendo cada átomo três coordenadas espaciais x, y e z independentes para localizá-los com o passar do tempo, o número de graus de liberdade que descreve o posicionamento de cada átomo é igual a 3N. Sendo a molécula confinada, por exemplo, ao estado sólido, não poderá conter modos normais internos de vibração de uma molécula. Quando falamos destes modos estamos nos referindo ao movimento dos átomos que deixam fixo o centro de massa da molécula. Se o centro de massa se deslocar, o movimento é de translação. Existe, também, um tipo de movimento no qual a molécula gira como um todo em torno de um eixo que passa por seu centro de massa, mantendo fixas as distâncias entre os átomos. Este é o movimento de rotação. Na verdade, existem três possibilidades distintas de translação, uma para cada direção no espaço tridimensional, e três de rotação, cada uma em torno de um dos três eixos que se cruzam no centro de massa da molécula [35].

Portanto, no caso de moléculas não lineares, é preciso subtrair o total, três componentes de translação e três componentes de rotação, restando, portanto $3N - 6$ coordenadas, chamadas modos normais de vibração. O conhecimento do número de modos

normais de vibração de uma molécula é vital para a interpretação dos dados experimentais obtidos através das técnicas de espectroscopia Raman.

No capítulo 4, referente aos resultados experimentais, estaremos descrevendo o estudo dos modos vibracionais para um caso específico do cristal de L-fenilalanina ácido nítrico, material de interesse deste trabalho.

2.5 Difração de raios-X

A teoria da difração em cristais teve origem em 1912 quando Max Von Laue, um professor da Universidade de Munich, foi decisivamente influenciado por discussões com Ewald, um estudante de doutorado. Ewald estudava os efeitos da periodicidade de algumas estruturas na refração, enquanto Laue esperava que uma radiação de comprimento de onda determinado, viajando por uma estrutura periódica, apresentasse padrão de difração. A suposição de Laue, teoricamente viável, não era bem vista pela comunidade científica da época, que acreditava na destruição do padrão de interferência pela vibração térmica dos átomos. Devido à insistência de Laue, Sommerfeld designou um de seus assistentes, o estudante de pós-doutorado Friederich, que investigava a natureza dos raios-X, para participar do planejamento de uma experiência. O grupo foi completado por Knipping, que acabava de doutorou-se com o Rontgen, o descobridor dos raios-X. A experiência foi levada adiante e em poucas semanas o padrão de difração de um cristal foi observado. Com este experimento foram verificados ao mesmo tempo (i) o caráter ondulatório dos raios-X e (ii) o fato de que muitos sólidos seriam constituídos de conjuntos periódicos de átomos. Baseado nestas observações, William H. Bragg e seu filho William Lawrence Bragg demonstraram, em 1913, a teoria de difração de raios-X em cristais. Nesta teoria, eles demonstraram que um plano de átomos em um cristal chamado de plano de Bragg, reflete radiação de maneira exatamente igual ao que ocorre com a reflexão da luz em um espelho plano (conforme observado na Figura 4). No ano de 1915 W. H. Bragg e W. Lawrence Bragg resolveram a estrutura do ZnS usando técnicas de difração de Raios-X.

Considerando a radiação que é refletida por sucessivos planos paralelos de Bragg, separados por uma distância d , os feixes refletidos de cada plano podem sofrer interferência construtiva entre si, produzindo então um feixe refletido de maior intensidade. Para acontecer à interferência construtiva, a diferença de caminho percorrido entre os feixes precisa ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Assim, os máximos e mínimos das ondas, que

sofrem interferência coincidem e o feixe refletido resultante apresentará maior intensidade. Com isso, é possível escrever essa condição na seguinte forma:

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (2.10)$$

onde n é um número inteiro. Esta equação é conhecida como Lei de Bragg. O comprimento de onda pode ser determinado por meio de medições do ângulo de espalhamento, 2θ , entre os feixes transmitidos e difratados.

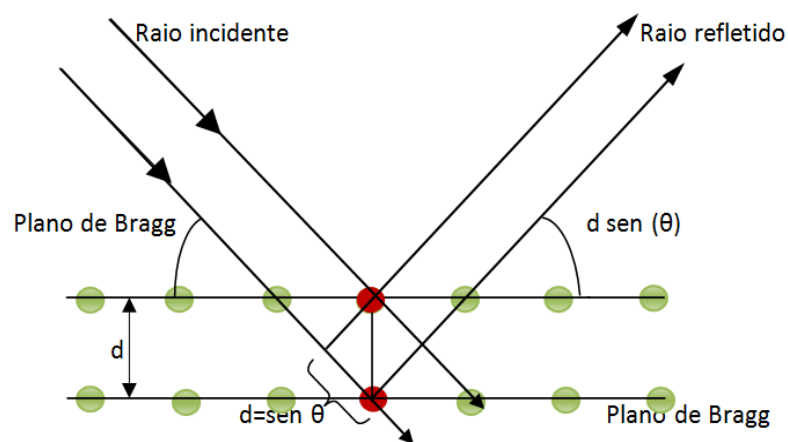


Figura 4 - Geometria de difração de Bragg. θ é o ângulo de incidência.

Nos cristais, podem ser formadas muitas famílias de planos de Bragg, por meio de cortes apropriados do cristal, cada um deles com seu próprio espaçamento. Esses cortes são realizados para caracterizar amostras policristalinas ou agregados finamente divididos, essa técnica é denominada de *X-ray powder diffraction* (XRPD).

2.5.1 Difração de raios-X em amostras policristalinas

Estruturas cristalinas são, na maioria das vezes, determinadas a partir de resultados de medidas de difração em amostras monocristalinas. Entretanto, há situações onde não é possível usar monocristais. O desenvolvimento de fontes de raios-X mais intensas, de interfaces para aquisição automática de dados digitalizados e de bons métodos de análise, como o Método de Rietveld, tornou possível a utilização de medidas de difração de amostras policristalinas para determinação de estruturas. Em analogia com a reflexão, a difração é o

resultado da interferência de feixes de raios-X refletidos por uma família de planos cristalinos, como ilustrado na Figura 4.

Na difração com amostras policristalinas utiliza-se uma radiação monocromática. Devido à orientação aleatória dos grãos cristalinos, ocorrem, simultaneamente, todas as situações que satisfazem à lei de Bragg. Deslocando-se um detector sobre um arco de círculo centrado na amostra, podem ser medidas as intensidades de raios-X difratados pelos planos cristalinos nas direções onde a condição de Bragg é satisfeita.

Um tipo de difratômetro de raios-X bastante usado para medidas com policristais é o conhecido como Bragg-Brentano. Nesse equipamento, uma amostra plana é montada em um goniômetro de dois eixos coincidentes contidos no seu plano.

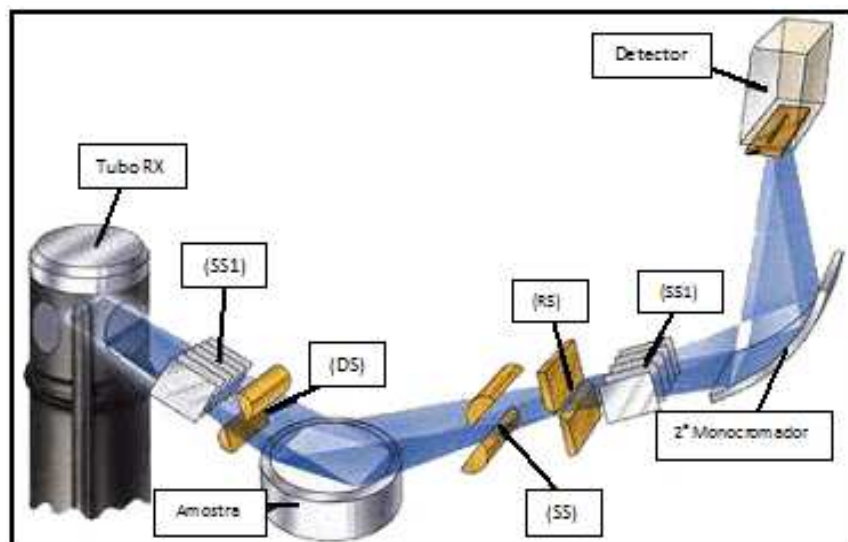


Figura 5 - Geometria Bragg-Brentano [27].

A Figura 5 apresenta a geometria de focalização do feixe nesse tipo de difratômetro, cuja descrição baseia-se no equipamento da marca Rigaku, equipado com um cristal monocromador para feixe difratado. Raios-x produzidos por uma fonte F, têm a divergência horizontal limitada pela fenda DS e a divergência vertical eliminada pelo conjunto de placas absorvedoras, denominada fendas Soller, SS1. Esse feixe primário incide sobre a amostra de onde saem os raios-X difratados pelos grãos cristalinos. A colimação desse feixe secundário é feita, de maneira análoga, por uma segunda fenda Soller, SS2, e pela fenda retangular RS. Finalmente, o feixe passa por uma última fenda RS e atinge o detector, dando origem a um sinal eletrônico correspondente ao número de fótons difratados em cada posição. Durante um

experimento, a amostra é girada de um ângulo θ em relação ao feixe incidente, enquanto o detector é deslocado para a posição correspondente ao ângulo 2θ .

2.5.2 Método Rietveld

O refinamento Rietveld é um método em que as intensidades de perfil obtido a partir da verificação dos resultados das medidas de raios-X realizadas em uma dada amostra, este método nos permite estimar um modelo aproximado estrutural para a estrutura real do material em análise.

O método foi desenvolvido pelo holandês Hugo Rietveld e tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais. O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido com um conjunto de picos individuais cujas características dos picos: altura, posição, largura, forma e área são dependentes do tipo de átomos e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma o cristal [36].

O modelo estrutural adaptado por Rietveld [37] inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais: parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais, parâmetros da intensidade. O procedimento permite refinar os parâmetros geométricos das fases presentes, com as características cristalográficas, dando ao método do pó uma aplicação semelhante à difração de monocristal utilizando a aproximação dos mínimos quadrados para realizar o refinamento.

Essa técnica é muito importante para o refinamento de amostras em pó em virtude de trabalhar de maneira confiável com as superposições intensas de reflexões. O princípio desse método é minimizar a função residual (S_y) partir da diferença entre as intensidades (ponto a ponto) calculados ($Y_i \text{ calc}$) e observados ($Y_i \text{ obs}$) dado pela equação:

$$S_y = \sum_i \omega_i [Y_{i \text{ obs}} - Y_{i \text{ calc}}]^2 \quad (2.11)$$

onde $\omega_i = 1/y_i$ é o peso estatístico, ou seja, a intensidade observada no i -ésimo ponto, $y_{i \text{ obs}}$ é a intensidade observada do i -ésimo ponto, e $y_{i \text{ calc}}$ é a intensidade calculada do i -ésimo ponto.

Pode-se observar que os pesos ω_i refletem somente o erro de contagem aleatória na intensidade observada e não consideram o erro nas intensidades calculadas. Se o modelo estrutural não for adequado ou a forma do pico não estiver bem definida, a intensidade calculada estará errada.

O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido com um conjunto de picos, reflexões individuais, cada um com: altura, posição e área de integração do pico proporcional à intensidade de Bragg, I_k , com k o índice de Miller. Essa intensidade é a quantidade fundamental do refinamento estrutural do difratograma. A intensidade I_k é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura.

A intensidade y_{ci} calculada para o i -ésimo ponto no difratograma é determinada pelo somatório de todas as intensidades (contribuições) na vizinhança da posição da reflexão calculada pela lei de Bragg mais a radiação de fundo:

$$y_{ci} = \sum_t \sum_k L_{Pk} |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + y_{bi} \quad (2.12)$$

onde:

F_k é o fator de escala; k é o índice de Miller para reflexão de Bragg; L_{Pk} representa a função polarização e função de Lorentz; t é o número de fases.

2.6 Análise térmica

O cristal em tese da L-fenilalanina ácido nítrico (LFN) foi caracterizado por meio das técnicas de análise térmica DSC e TG, com o objetivo de verificar suas propriedades térmicas em função da temperatura. Estas medidas foram realizadas com o intuito de auxiliar na interpretação dos experimentos de espectroscopia Raman em função da temperatura.

2.6.1 Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é a técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra (perda ou ganho de massa) é determinada como uma função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Diferentemente dos resultados obtidos por DSC, as curvas TG só apresentam eventos

térmicos cuja variação de massa (Δm) está envolvida e a avaliação dos resultados permite (i) determinar a estabilidade térmica do material, (ii) a composição e a (iii) estabilidade térmica dos compostos intermediários e final. As determinações quantitativas por TG podem ser obtidas diretamente a partir dos degraus de perda de massa em função da temperatura ou do tempo, evidenciados nas curvas. Esta técnica é potencializada quando combinada com outros métodos de análise térmica como, por exemplo, acoplada a medidas de DSC ou DTA.

2.6.2 Calorimetria exploratória diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) é definida como a “técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (JONASHIRO; GIOLITO, 1980)”. A partir dos ensaios realizados por DSC, é possível observar fenômenos físicos e químicos decorrentes da variação de energia (ΔE) da amostra em função da razão de aquecimento (β) aplicada sobre a mesma (WENDLANDT, 1986). Dentre os principais fenômenos físicos que podem ser detectados por DSC, pode se citar: fusão, sublimação, vaporização, absorção, adsorção, transições cristalinas, transição vítrea e transição magnética. Os fenômenos químicos ocorridos na amostra em função do aquecimento também podem ser observados nas curvas DSC, como por exemplo, as reações envolvendo cada uma das etapas de decomposição térmica da substância. Existem duas modalidades de instrumentação possíveis para esta técnica, dependendo do sistema de medição utilizado: DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor. No DSC que opera com compensação de potência, a amostra e referência são aquecidas em diferentes compartimentos, fato que permite estabelecer condições isotérmicas para ambas. Deste modo, a potência de entrada do forno pode ser modificada para que se possam anular as alterações de temperatura decorrentes de eventos exotérmicos ou endotérmicos ocorridos na amostra (WENDLANDT, 1986). No DSC com fluxo de calor apenas um forno é utilizado. A amostra e a referência são conectadas por um disco de metal e as mudanças da capacidade calorífica ou da entalpia na amostra causam uma diferença na temperatura relativa à referência.

“Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável.” (Galileu Galilei)

3 Técnicas experimentais

Este capítulo apresenta a descrição sucinta das técnicas experimentais utilizadas para o estudo das propriedades estruturais e vibracionais do cristal de L-fenilalanina ácido nítrico (LFN). As técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho têm demonstrado serem ferramentas úteis para a caracterização do material em estudo, pois permitem a descrição das propriedades estruturais e vibracionais.

Neste trabalho, além das técnicas espectroscópicas, utilizamos a técnica de difração de raios-X (para identificarmos as fases e os parâmetros estruturais da L-fenilalanina ácido nítrico) e realizamos medidas de análise térmica.

Em primeiro lugar descreveremos o método de obtenção das amostras e as técnicas utilizadas para a caracterização do cristal de L-fenilalanina ácido nítrico. Em seguida, descreveremos os conceitos envolvidos nas medidas de altas pressões hidrostáticas para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico.

3.1 Preparação dos cristais de L-fenilalanina ácido nítrico (2:1)

Os cristais de L-fenilalanina ácido nítrico (LFN) usados nos experimentos foram obtidos pelo método de evaporação lenta do solvente (que consiste em dissolver certa quantidade do soluto em água) à temperatura constante. Neste método, parâmetros de crescimento são mantidos sobre restrito controle (temperatura, pH e vibrações mecânicas); a água presente na solução evapora, gerando uma precipitação do soluto com a forma cristalina.

Para o crescimento dos cristais LFN, foram diluídos 0,3 g de pó do reagente de L-fenilalanina fabricado pela *Sigma-Aldrich*, (com pureza maior que 98%, com fórmula química $C_9H_{11}NO_2$), em 40 mL de água destilada. Adicionamos à solução 0,150 g de ácido nítrico (HNO_3), com a razão estequiométrica 2:1, tal quantidade necessária de L-fenilalanina e ácido nítrico para a obtenção dos cristais foi calculada de acordo com a seguinte reação:



As quantidades calculadas dos reagentes foram dissolvidas em água destilada. Usamos um agitador com o intuito de promover uma mistura o mais homogênea possível, até que a solução chegasse à supersaturação. A solução foi filtrada para se retirar as partículas maiores que possam dificultar o crescimento dos cristais. O pH medido após a supersaturação foi igual a 3 (três). Em seguida, a solução foi parcialmente vedada com uma película plástica que contém alguns orifícios. A película perfurada promove uma evaporação mais lenta do solvente, o que, geralmente propicia o crescimento de cristais de boa qualidade. Posteriormente a solução foi levada para uma sala de crescimento de cristais, com temperatura mantida constante a 20 °C, onde a solução ficou em repouso. Esse processo teve a finalidade de que o solvente evapora-se lentamente, sem perturbações, provocando, assim, uma supersaturação. No período de oito semanas obtivemos os cristais de LFN.



Figura 6- Cristais da L-fenilalanina ácido nítrico.

Os cristais obtidos são transparentes formados de várias sobreposições de lâminas cristalinas com diferentes orientações conforme, apresentado na Figura 6. Os eixos foram definidos de acordo com a seguinte convenção: o eixo z foi definido como aquele perpendicular ao plano cristalino, o eixo y como coincidente à maior dimensão do cristal e o eixo x foi definido como perpendicular aos eixos y e z . Tal conversão tem concordância com o hábito de crescimento reportado na referência [3].

3.2 Caracterização da LFN por difração de raios-X

A medida dos padrões de difração no cristal de L-fenilalanina ácido nítrico foi

realizada em um difratômetro para amostras policristalinas de raios-X da marca Bruker modelo *D8-X-ray Diffractometer* instalado no laboratório do Departamento de Física da UFC (veja na Figura 7). Neste experimento foi usada radiação de cobalto CoK_α ($\lambda = 1.78896 \text{ \AA}$), operando com tensão 40 kV e corrente de 40 mA.



Figura 7- Difratômetro D8-X-ray da marca Bruker.

Para realização da análise, a amostra passou por um processo de moagem onde foi usado um moinho misturador da marca *Restch*, modelo MM200, com ajuste da frequência de vibração entre 3 – 25 Hz (ver a Figura 8) com o tempo de 5 minutos. Em seguida, a amostra sem qualquer identificação, foi pulverizada sobre o porta-amostra e encaminhada para o difratômetro para ser realizada a medida. Os padrões de difração foram obtidos no modo de varredura por passos, na região de $2\theta = 5 - 60^\circ$, com passos de $0,02^\circ$.



Figura 8 - Moinho misturador da marca Restch.

3.3 Refinamento de Rietveld para a amostra de LFN

O método Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas analisadas sob a forma de pó [36]. Neste caso, o programa utilizado para a análise Rietveld foi o *General Structure Analysis* (GSAS) [38], que tem como *input* um arquivo de entrada no formato de texto que contém todos os dados da estrutura de um material similar ao da amostra identificada. Dentro deste arquivo existem sequências de códigos, que determinam quais os parâmetros instrumentais e estruturais a serem refinados. Durante o refinamento da amostra de LFN obedecemos à seguinte ordem:

- O fator de escala;
- Deslocamento da posição da amostra;
- Parâmetros de *background*;
- Parâmetro W da largura à meia-altura;
- Os parâmetros de assimetria NA e NB.

Em seguida foram refinados:

- Os parâmetros térmicos isotrópicos;
- Os parâmetros de estrutura cristalina que incluem: as coordenadas (x , y e z) da posição dos átomos na célula unitária; deslocamentos atômicos; a densidade ocupacional das posições atômicas.
- As dimensões (a,b,c) da célula unitária e os ângulos (α , β , γ) entre os vetores;

Os resultados obtidos a partir do refinamento Rietveld serão descritos e apresentados no capítulo 4. Utilizamos como base o trabalho de N. Srinivasan *et al*, [39] em que uma redeterminação da estrutura do cristal da LFN à temperatura ambiente foi feita de modo a garantir maior acurácia nas suas posições atômicas.

3.4 Espectroscopia no infravermelho para a amostra LFN

Para as medidas de absorção no infravermelho do cristal de L-fenilalanina ácido nítrico foi utilizado um espectrômetro de transformada de Fourier FT-IR VERTEX 70/ Bruker (Figura 9) que oferece versatilidade de aplicações a amostras líquidas ou sólidas. O mesmo é equipado com os componentes ópticos que possibilitam cobrir uma gama espectral de 15 cm^{-1} no extremo infravermelho ($\sim 10\text{ THz}$) passando pelo infravermelho intermediário até a faixa espectral do visível/ultravioleta ($28,000\text{ cm}^{-1}$). Este espectrômetro possui componentes

ópticos pré-alinhados e um interferômetro *RockSolid* altamente sensível com uma óptica a vácuo que impede que as características espectrais mais fracas sejam mascaradas por vapor de água e/ou absorção de CO_2 .

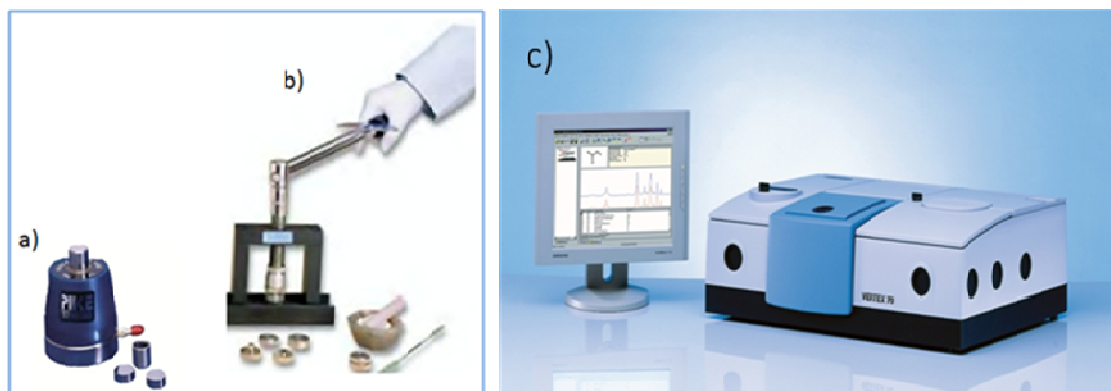


Figura 9 – a) e b) preparação da pastilha de KBr. c) Espectrômetro FT-IR modelo VERTEX 70 da marca Bruker.

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos através dos métodos de dispersão em pastilhas de KBr. Para a preparação da pastilha um pequeno pedaço do cristal foi moído, até que o tamanho das partículas fosse menor que o comprimento de onda da radiação para evitar os efeitos de espelhamento da radiação. Em seguida, a amostra foi misturada ao pó de KBr numa proporção de aproximadamente 1:10 de KBr. Uma porção da mistura é colocada em uma matriz para peletização (descrita na Figura 9). A matriz contendo a mistura foi então levada a uma prensa manual onde nela permaneceu por cerca de vinte minutos. O resultado foi um disco com espessura fina e transparente. Por último, o disco foi preso a um dos acessórios do espectrômetro para assim realizarmos as medidas de absorção no infravermelho.

3.5 Experimentos de análise térmica

As medidas de análises térmicas TG e DSC foram realizadas utilizando o equipamento Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Figura 10) de análise térmica simultânea. Este equipamento é projetado para medidas simultâneas de TG-DTA ou TG-DSC.

Para as medidas de DSC, utilizamos o método com fluxo de calor. A amostra foi preparada na forma de pó em torno de 6 mg, colocada dentro de um cadinho de alumínio (Al)

e posteriormente colocado dentro da câmara do sistema de análise térmica em atmosfera de nitrogênio (N₂). A amostra foi analisada na faixa de temperatura de 35 °C até 500 °C a uma taxa de aquecimento de 10 K/minuto.



Figura 10 – Equipamento de análise térmica simultânea modelo Netzsch STA 449 F3 Jupiter.

3.6 Técnica de Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dependentes da pressão hidrostática foram obtidos com um espectrômetro triplo modelo T64000 da marca *Jobin-Yvon*, usando uma configuração de dupla subtração, ao qual foi acoplado um sistema de micro-análise, um micro-computador e um sistema de detecção tipo CCD (*Charge Coupled Device*) que é formado por uma matriz de diodos de silício e refrigerado a nitrogênio líquido ($T = 77$ K) [40] o qual é mostrado na Figura 11. A fonte de excitação foi um laser de íons de argônio operando na linha 514,5 nm. Para excitar a amostra o feixe do laser foi focalizado utilizando-se um microscópio modelo BX40 da Olympus equipado com uma lente objetiva de distância focal $f = 20,5$ mm e abertura numérica 0,35, a qual permite a configuração de geometria de retroespalhamento (observe na Figura 11). Com essa configuração consegue-se um *spot* com diâmetro de ordem de ~ 2 μm . Este diâmetro pode ser calculado utilizando-se a seguinte fórmula:

$$D = 1,22\lambda/NA \quad (3.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz usada no experimento e NA é a abertura numérica de 0,35.

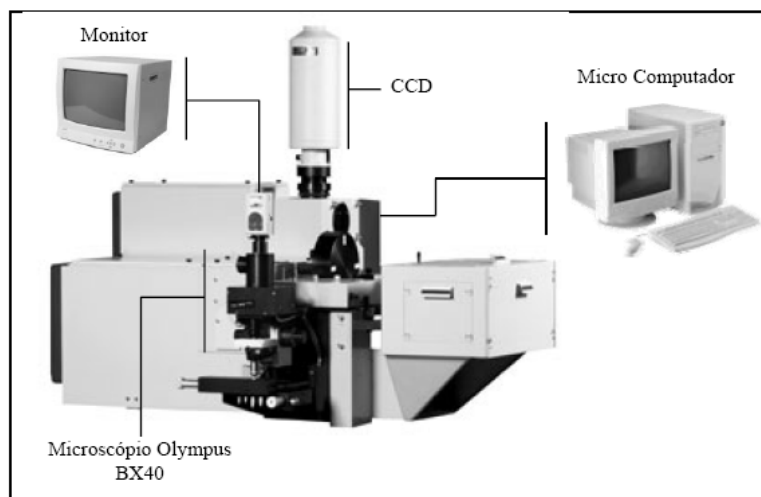


Figura 11 – Espectrômetro T64000 da Jobin Yvon com o sistema de micro-análise.

Na Figura 12 pode-se verificar como a luz do laser se propaga pelo sistema desde a saída do aparelho passando pela amostra e sendo, por último, analisada pelo espectrômetro. No espectrômetro, a luz retroespalhada originada da amostra, entra pela fenda F_1 e é dispersa pela grade de difração G_1 . Parte da luz é orientada a passar pela fenda F_2 . Esta luz agora se encontra com comprimentos de onda selecionados entre λ_1 e λ_2 . Novamente, a luz é dispersa, agora pela grade G_2 , e uma nova faixa de comprimentos de onda é selecionada na passagem pela fenda F_3 . A luz sofre mais uma nova dispersão (em G_3) e daí é detectada pelo dispositivo de cargas acopladas, cuja unidade é resfriada com nitrogênio líquido (N_2). As fendas do espectrômetro foram ajustadas de modo a fornecer uma resolução espectral da ordem de 2 cm^{-1} . Uma interface apropriada possibilita a transferência dos sinais coletados no espectrômetro para o micro-computador.

Os resultados obtidos foram arquivados em um microcomputador acoplado ao espectrômetro como mostrado na Figura 11. Onde são analisados com a ajuda dos *softwares* Origin[®] da *Origin Lab Corporation* e PeakFit[®] da SPSS inc. Os espectros foram ajustados por somas de picos, cada um descrito por uma função Lorentziana, de onde foram extraídos dados como posição, intensidade, número de onda e largura de linha das bandas Raman observadas. O sistema foi calibrado utilizando uma amostra padrão de silício usando a sua banda Raman posicionada em 521 cm^{-1} .

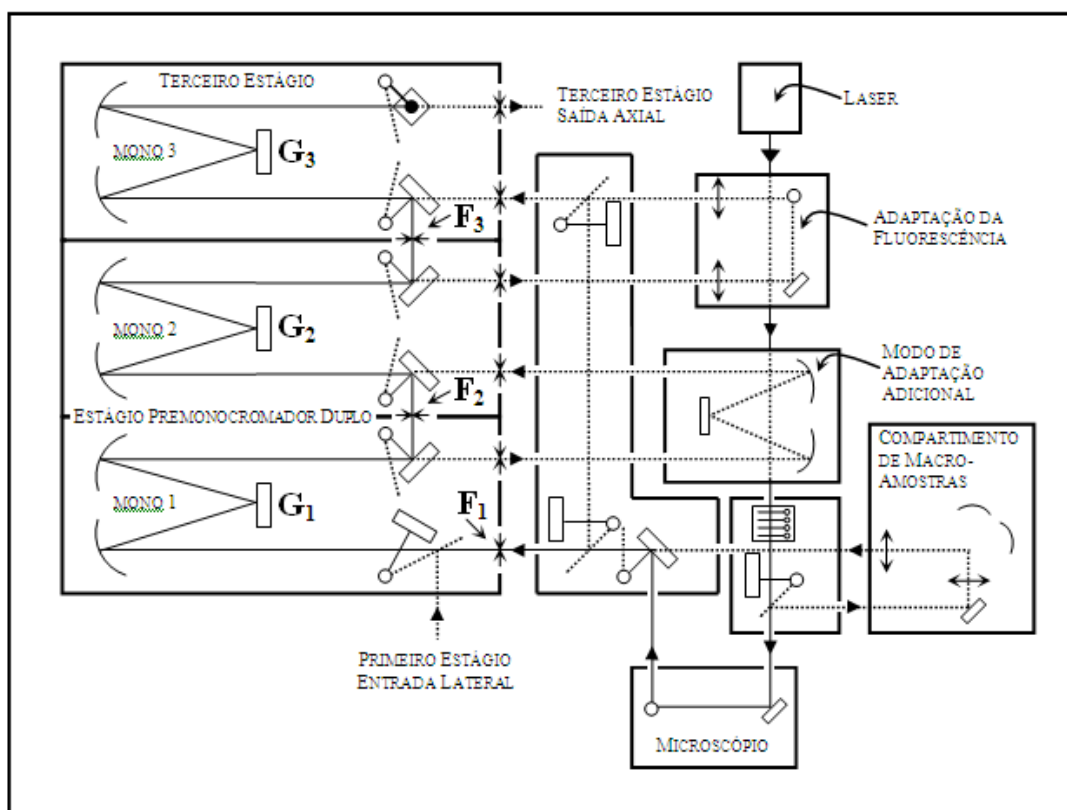


Figura 12 - Diagrama do funcionamento óptico do espectrômetro T64000.

3.7 Experimento Raman a altas pressões hidrostáticas para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico

Atualmente é possível realizar, *in situ*, com a câmara de bigornas de diamantes DAC (da sigla *Diamond Anvil Cell*) [41], uma série de medidas espectroscópicas (incluindo espectroscopia Raman, Brillouin e de absorção no infravermelho), ressonância magnética nuclear, difração de raios-X por dispersão em energia e viscosidade, entre outras. Para uma revisão das técnicas experimentais implementadas em altas pressões em conjunto com a DAC pode-se pesquisar as referências [42, 43, 44]. O princípio de funcionamento da DAC consiste em comprimir uma amostra entre as faces de dois diamantes diretamente opostos empurrados um contra o outro por uma ação externa, como ilustrado na Figura 13. Como a pressão é inversamente proporcional à área na qual a força é aplicada, é possível induzir altas pressões dentro da célula de pressão sem forças demasiadamente intensas. As células atuais permitem alcançar pressões da ordem de centenas de giga pascais. Lembrando que $1 \text{ atm} = 100.000 \text{ Pa}$,

é possível obter pressões maiores que um milhão de vezes a pressão atmosférica, embora, no nosso caso, as pressões máximas sejam da ordem de 30 GPa.

Em nosso experimento utilizamos uma célula de pressão do tipo NBS [41], cujo esquema é mostrado na Figura 14. Este equipamento é constituído por um parafuso principal, dois diamantes, gaxeta metálica, alavanca, uma cavidade (no interior da gaxeta) e um pistão móvel.

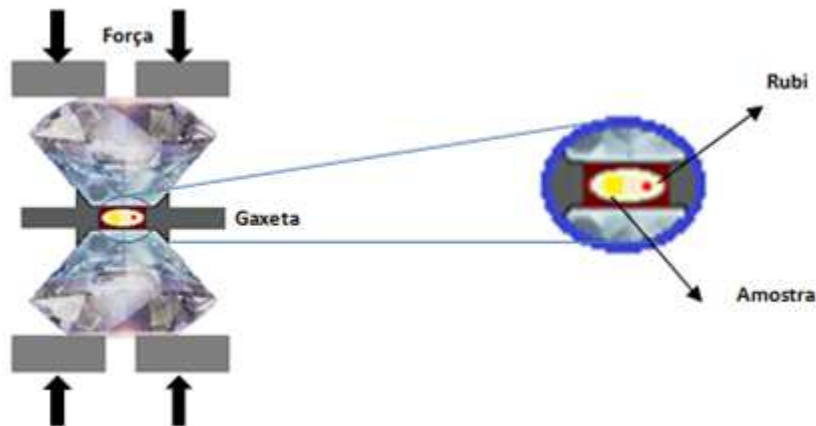


Figura 13 - Representação esquemática do interior de uma célula de pressão a extremos de diamante e um corte lateral da gaxeta onde a amostra fica localizada durante os experimentos. Sobre e sob a gaxeta encontram-se os diamantes e dentro do orifício são colocados a amostra, o rubi e o fluido.

O parafuso principal é responsável pelo controle da pressão durante o experimento. A regulagem da pressão é feita cuidadosamente, pois a pressão não aumenta linearmente com o número de voltas do parafuso. Existe um processo de acomodação das arruelas que faz com que apertos (ângulos de giro) iguais sobre o parafuso, resultem em incrementos na pressão bastante diferentes.

A alavanca e outros periféricos são responsáveis pela transmissão da pressão aos diamantes. Os diamantes apesar de sua alta dureza podem sofrer danos irreparáveis com o manuseio incorreto do equipamento. Os mesmos são responsáveis diretos (via fluido transmissor de pressão) pela aplicação da pressão sobre a amostra. Entre os diamantes temos a gaxeta metálica, e quanto menor for à área de contato entre eles e a gaxeta, maior a pressão efetiva sobre a gaxeta e, por conseguinte, sobre a amostra. Os diamantes, além de servir como bigornas para a geração de altas pressões, fornecem o acesso óptico a amostra, permitindo a realização de diversas medidas espectroscópicas.

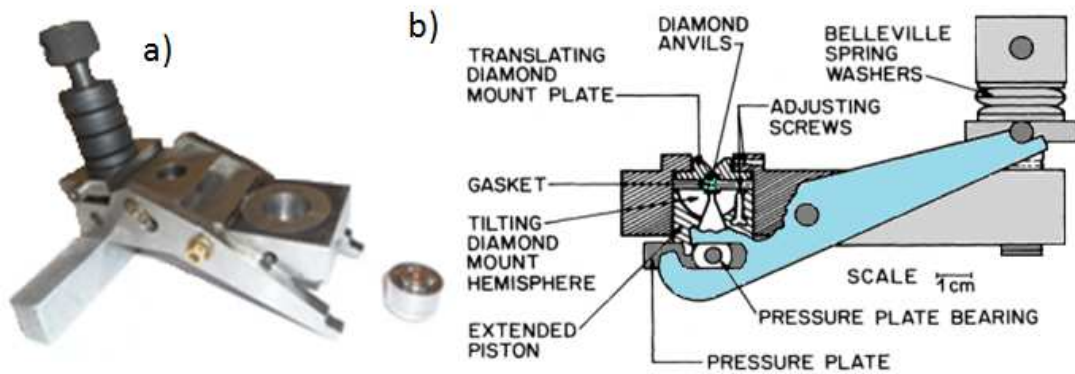


Figura 14 – Célula de pressão do tipo NBS utilizada nos nossos experimentos. a) esquema de adaptação do original, publicado na referência [41].

No caso particular deste trabalho, a gaxeta empregada consistiu de uma lâmina metálica com cerca de 1 cm de aresta, constituída de aço inoxidável, com espessura inicial de cerca de $150\ \mu\text{m}$. No centro da gaxeta foi aberta uma cavidade com diâmetro na ordem de $200\ \mu\text{m}$ de diâmetro, utilizando uma broca apropriada. Em seguida a mesma foi lixada a fim de eliminar rebarbas na borda do furo. Os detritos originados da carbonização do material, durante a abertura da cavidade, foram removidos por meio de aplicação de ultrassom.

A gaxeta metálica exerce duas funções igualmente importantes: serve de contenção para a amostra e o meio transmissor de pressão (melhorando a condição de hidrostaticidade) e garante sustentação lateral às bigornas de diamante, evitando tensões na ponta do diamante, que poderiam provocar sua ruptura. Durante o experimento de pressão, o diâmetro da cavidade pode diminuir perceptivelmente e depois pode vir a aumentar devido à concorrência entre componentes da pressão a que a gaxeta estiver sujeita.

O meio transmissor de pressão é muito conveniente, do ponto de vista experimental, podendo, por exemplo, ser constituído de uma mistura de metanol-etanol-água na proporção de 16:3:1, em volume [45]. Com essa mistura, é possível gerar pressões de até $14,4\ \text{GPa}$, mantendo a amostra sob condições hidrostáticas. Acima desta pressão, o meio sofre uma transição vítrea. Outros meios transmissores, utilizados em condições moderadas de pressão, incluem óleo de silicone [46], misturas de metanol-etanol (4:1) [47,48] entre outros [49]. O fluido deve preencher a cavidade da gaxeta e distribuir a pressão aplicada na superfície da amostra de maneira uniforme. Isto exige que a pressão aplicada não exceda o limite de pressão para o qual o fluido deixa de responder hidrostaticamente (limite hidrostático do fluido); caso contrário, a pressão no compartimento da amostra não será a mesma em todos os

pontos. Neste caso, em particular utilizamos como fluido transmissor de pressão uma mistura de óleos minerais (nujol).

O valor da pressão hidrostática é determinada *in situ* nos experimentos utilizando o método de deslocamento das linhas de luminescência R_1 e R_2 do rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$). A técnica de luminescência do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ foi originalmente introduzida por Forman, *et al.* [50,51], dentre outros A luminescência dos íons se desloca linearmente com a pressão, permitindo uma calibração bastante precisa da pressão no interior da célula. O deslocamento das linhas R_1 e R_2 são funções lineares da pressão até o limite de 10 GPa. Os valores das pressões durante o experimento em unidades de GPa pode ser calculado pela relação empírica (3.2) [52]:

$$P(\text{GPa}) = \frac{\omega_{R_i} - \omega_{R_i}^0}{7,535} \quad (3.2)$$

onde R_i pode ser tanto a energia da linha R_1 quanto a energia da linha R_2 . Nesta fórmula a pressão é dada em GPa e as frequências ω_{R_i} e $\omega_{R_i}^0$ em cm^{-1} , tendo a linha de excitação do laser como referência. Na Figura 15 apresentamos um gráfico mostrando o deslocamento das linhas R_1 e R_2 dos espectros do rubi em diferentes valores de pressão. Os valores das frequências das linhas R_1 substituídos na equação 3.2 resultam em 0,6, 4,7 e 9,6 GPa.

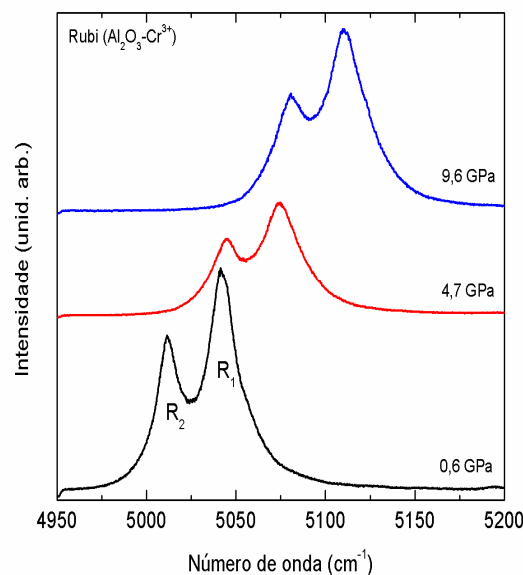


Figura 15 – Espectros típicos do rubi em três diferentes pressões. As linhas R_1 e R_2 são provenientes das impurezas do íon Cr^{3+} . A linha R_1 é a que utilizamos como referência para obtermos os valores de pressão em nossos experimentos.

“A experiência não é o que acontece a um homem. É o que um homem faz com o que lhe acontece”. (Thomas Huxley)

4 Resultados e discussão

4.1 Propriedades estruturais e eletrônicas da L-fenilalanina ácido nítrico

O conhecimento da disposição dos átomos numa rede cristalina é imprescindível para se entender as propriedades estruturais do material. Nesse capítulo descrevemos detalhes das propriedades estruturais e eletrônicas do cristal L-fenilalanina ácido nítrico. Apresentamos resultados experimentais de difração de raios-X e absorção. Além desses resultados apresentamos de simulações computacionais usando o formalismo DFT, determinando em sequência as propriedades estruturais (geometrias otimizadas), eletrônicas (estruturas de bandas e densidade de estados) e ópticas (função dielétrica e absorção).

4.1.1 Resultado do Refinamento Rietveld para o cristal de LFN

Os parâmetros de rede, posições atômicas e ocupação atômica do $2C_9H_{11}NO_2 \cdot H^+NO_3^-$, foram determinados por refinamento estrutural usando o método de Rietveld. A Figura 16 ilustra o resultado gráfico do refinamento. Esse difratograma consiste da sobreposição do padrão observado (mostrado por pontos) e o padrão calculado (mostrado por uma linha contínua), segmentos de linhas verticais que mostram as posições dos picos de Bragg para cada fase, e mais abaixo está a diferença entre o difratograma observado e o calculado (linha contínua inferior verde).

A intensidade dos picos foi ajustada adequadamente aos padrões ICSD (sigla do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*). Utilizamos como base para o cálculo de Rietveld o trabalho de N. Srinivasan *et al.* [39] em que uma redeterminação da estrutura do cristal da LFN à temperatura ambiente foi feita de modo a garantir maior precisão nas suas posições atômicas; apresentando uma diferença maior nas regiões de mais baixos ângulos onde estão localizados os picos mais intensos. O aumento da diferença nessa região pode ser relacionado às características dos padrões com picos estreitos e de alta intensidade. No

entanto, em geral, a diferença entre os perfis dos padrões de DRX observados e os calculados é muito pequena na escala de intensidade, como ilustrado pela linha verde ($Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$), havendo uma boa correlação entre os padrões de difração, as intensidades e as posições dos picos de Bragg. Este resultado de refinamento de Rietveld confirma a fase da L-fenilalanina ácido nítrico ($2\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{H}^+\text{NO}_3^-$).

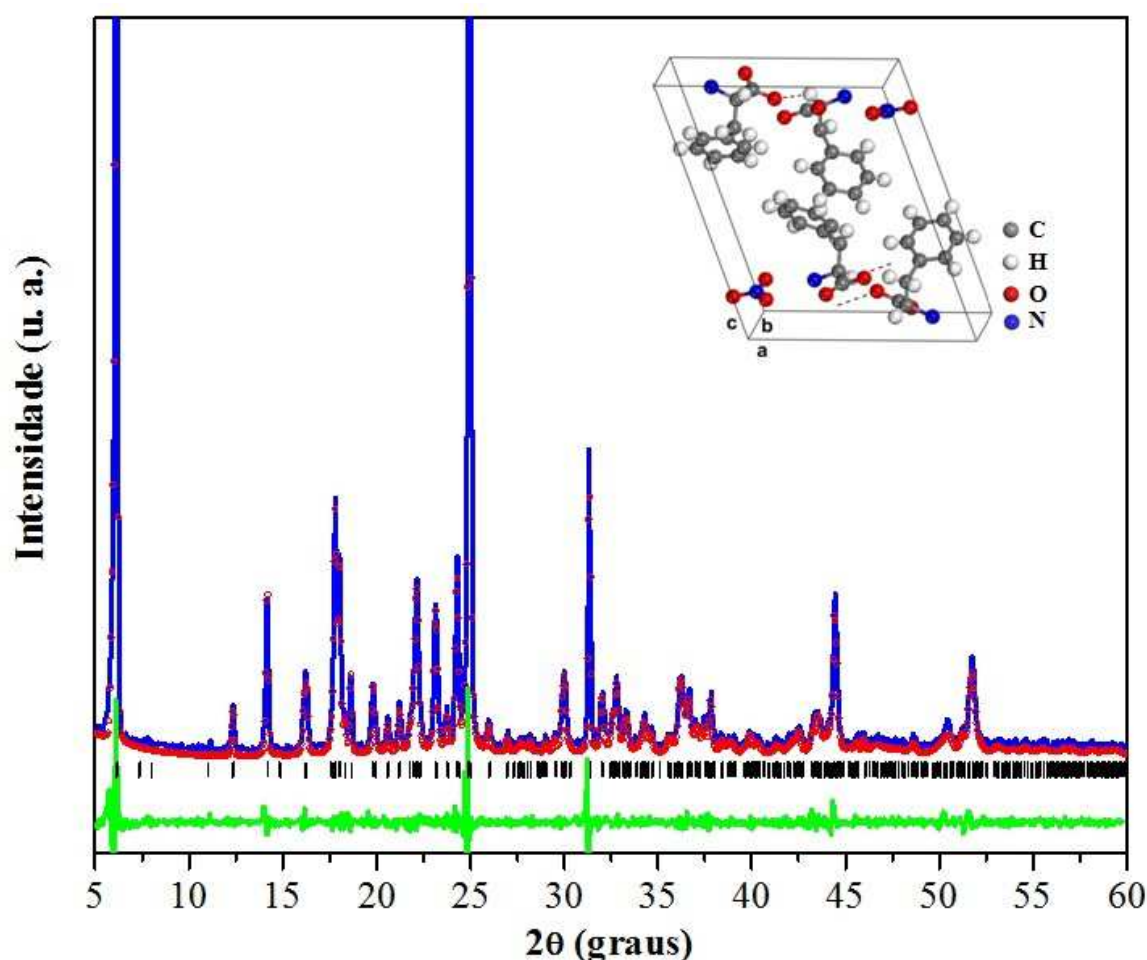


Figura 16 – Refinamento de Rietveld do $2\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{H}^+\text{NO}_3^-$ à temperatura ambiente. Os difratogramas estão classificados pela seguinte ordem: difratograma observado em círculos vermelhos, difratograma calculado em linha contínua preta, diferença dos difratogramas linha verde.

Além da visualização gráfica, a Tabela 2 mostra os valores dos índices estatísticos de qualidade do refinamento (R_p , R_{wp} , R_{Bragg} e χ^2). Consta-se que os valores estão de acordo com os valores aceitáveis para uma boa qualidade do refinamento estrutural.

Tabela 2 – Índices de qualidade do refinamento de Rietveld para LFN.

Material	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2 (%)	χ^2 (%)
$2C_9H_{11}NO_2 \cdot H^+NO_3^-$	8,71	11,96	1,802	3,86

4.1.2 Metodologia computacional do formalismo DFT (teoria funcional da densidade)

As geometrias iniciais para a célula unitária do cristal de L-fenilalanina ácido nítrico foram extraídas de dados experimentais de difração de raio-x encontradas na literatura [39]. Foram otimizadas variando-se o parâmetro de rede e as coordenadas atômicas internas, realizados dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade [DFT] através do código CASTEP [53]. Para o cálculo das energias de troca e correlação, foi empregado o funcional da aproximação do gradiente generalizado (GGA+ TS) proposto por Perdew-Burke-Ernzerhof [54]. Os elétrons de caroço dos sistemas foram substituídos por pseudopotenciais ultramacios representados no espaço recíproco [55], que permitem reduzir significativamente o valor do tamanho da base de ondas planas necessária para descrever os elétrons de valência. De fato, para representar as funções de onda eletrônicas de Kohn-Sham [56] para os elétrons de valência, foi necessário usar uma base de ondas planas com energia de corte de 830 eV para obter um bom nível de convergência. As integrais na zona de Brillouin foram resolvidas usando um esquema de Monkhorst-Pack [57, 58] com uma grade de amostragem 2x3x5.

As tolerâncias para otimização de geometria foram realizadas pela variação do tamanho da célula unitária, ângulos e coordenadas atômicas, de tal modo a obter uma energia global total mínima. A estrutura convergida foi obtida depois de satisfazer os seguintes critérios: variação total de energia menor do que $0,5 \times 10^{-5}$ eV /átomo; convergência na força iônica máxima agindo em cada átomo, em ciclos sucessivos, menor que $0,1 \times 10^{-5}$ eV/ Å, pressão inferior a 0,02 GPa e convergência no deslocamento iônico máximo menor do que $0,5 \times 10^{-3}$ Å. Para cada etapa de campo, a convergência foi alcançada se a variação de energia total era inferior a $0,5 \times 10^{-6}$ eV dentro de uma janela de convergência de dois ciclos sucessivos. Quando a otimização de geometria é completada, o programa calcula as estruturas de bandas e as densidades de estado eletrônicas incluindo as contribuições totais e parciais por átomo e por tipo de orbital. As geometrias otimizadas também foram empregadas para determinar as propriedades ópticas, função dielétrica e absorção para o material em estudo.

As propriedades ópticas, contudo, foram calculadas usando pseudopotenciais de norma conservada no código CASTEP para melhor acurácia.

4.1.3 Propriedades estruturais do cristal LFN

Os cristais de L-fenilalanina ácido nítrico ($2C_9H_{11}NO_2H^+.NO_3^-$) que obtivemos experimentalmente apresentam uma simetria monoclinica, pertencente ao grupo espacial $P2_1$ (C_2), tendo os seguintes parâmetros de rede: $a = 12,54 \text{ \AA}$, $b = 5,38 \text{ \AA}$, $c = 14,97 \text{ \AA}$, $\beta = 107,85^\circ$, $V = 936,30 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1,361 \text{ g.cm}^{-3}$, $\mu = 0,11 \text{ mm}^{-1}$ (coeficiente de absorção). A Tabela 3 ilustra a comparação dos valores que obtivemos dos parâmetros de rede, volume da célula unitária e grupo espacial determinados pelo refinamento de Rietveld para LFN, reportado neste trabalho e na literatura [3,39]. Os resultados que obtivemos apresentam coerência com os resultados presentes em literatura para este material.

Tabela 3 – Comparação dos valores que obtivemos para LFN com valores reportados em literatura. Observamos concordância entre os valores descritos na tabela.

Parâmetros de rede	$2C_9H_{11}NO_2H^+.NO_3^-$	Ref. [3]	Ref. [39]
a (Å)	12,54	12,49	12,53
b (Å)	5,38	5,39	5,37
c (Å)	14,97	14,91	14,96
B (°)	107,85	108	107,83
V (Å ³)	936,30	947	960
Grupo espacial	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$

A Figura 17 mostra a projeção da molécula do L-fenilalanina ácido nítrico com os átomos identificados. A Figura 18 apresenta a projeção da célula unitária do material, que é formada por uma unidade assimétrica que consiste em duas moléculas do aminoácido fenilalanina não relacionadas por simetria e um ânion nitrato. Pela presença do nitrato, com uma carga negativa, é de se esperar que um dos aminoácidos esteja protonado, para assim ficar com uma carga positiva, balanceando a carga total. Com as cargas definidas, podemos determinar o caráter de cada ligação intramolecular. Pelo comprimento das ligações entre os átomos C-N, vemos que o nitrogênio que interage com o nitrato (C-N: $1,479 \text{ \AA}$) está como NH_2 , portanto, o nitrogênio que não interage com o nitrato se encontra como NH_3^+ (C-N: $1,538 \text{ \AA}$). Os dois ácidos carboxílicos interagem por ligações de hidrogênio, com uma

distância característica de D-A de 2,428 Å. Já a amina não protonada interage com o nitrato por ligações de hidrogênio com uma distância D-A de 2,820 Å.

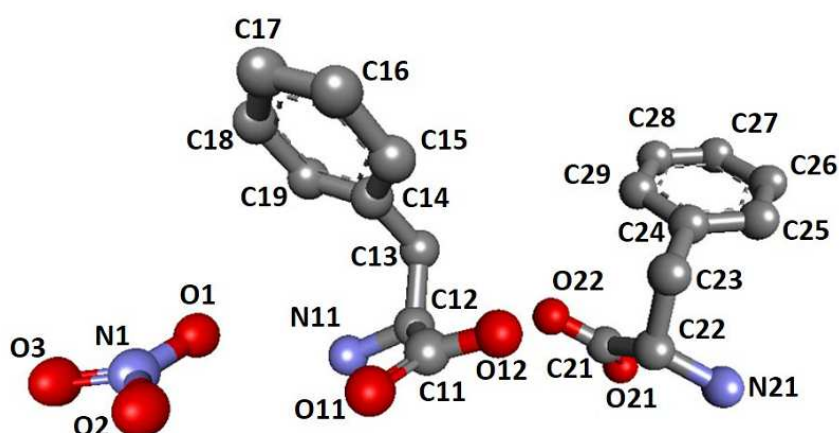


Figura 17 – Molécula da L-fenilalanina ácido nítrico com os átomos identificados.

Como mostrado na Figura 18, a célula unitária é formada por uma unidade assimétrica que consiste em duas moléculas de fenilalanina e um ânion nitrato. As duas moléculas de fenilalanina são conformeros espaciais e interagem por uma ligação de hidrogênio entre o grupamento carboxila. A Figura 19 ilustra o empacotamento cristalino, o mesmo é estabilizado por uma cadeia NO_3 -fenilalanila-fenilalanina- NO_3 , ao longo da direção [110], e uma cadeia NO_3 -fenilalanila-fenilalanina- NO_3 , ao longo da direção [100].

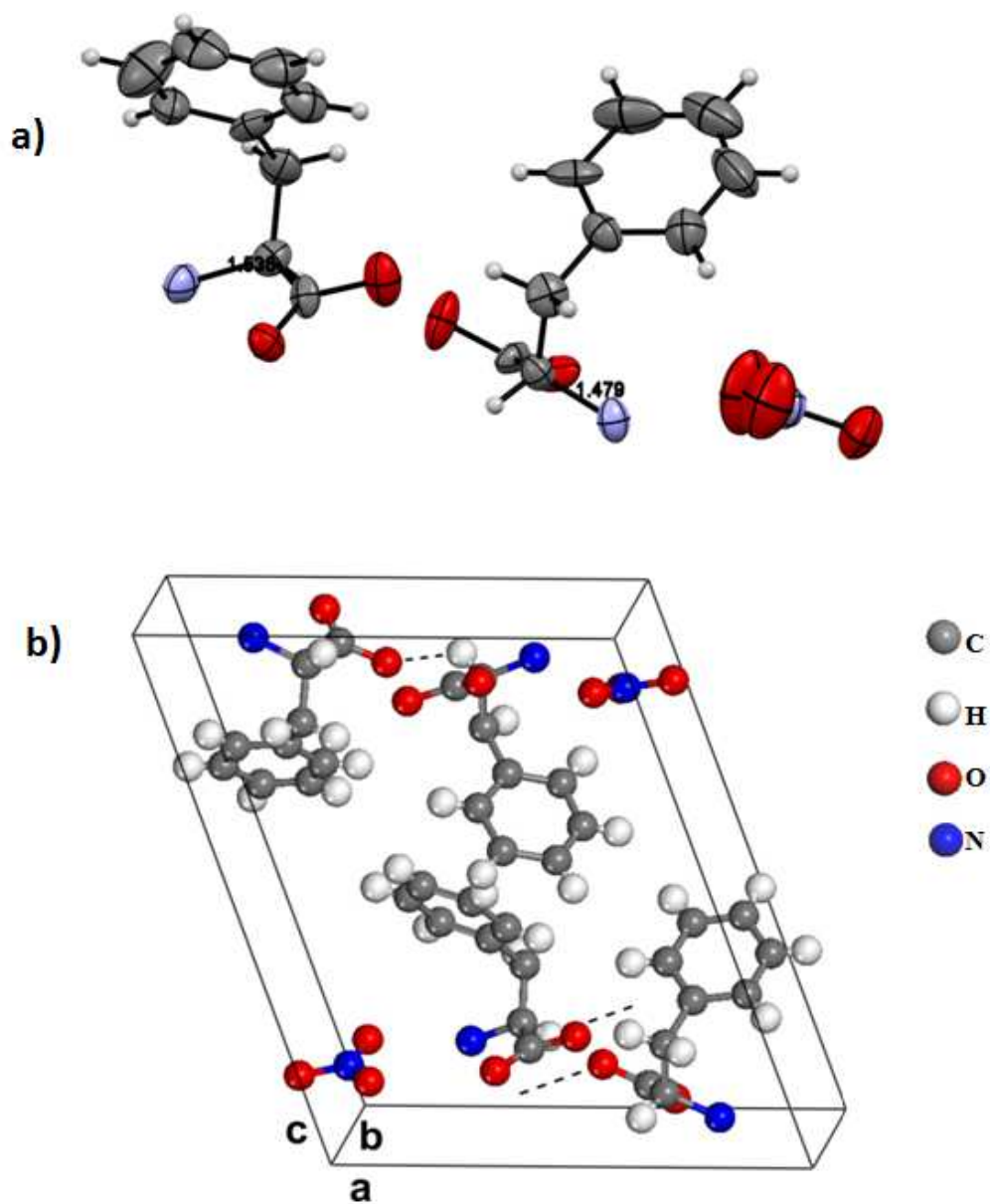


Figura 18 – Projeção da célula unitária do cristal de L-fenilalanina ácido nítrico. Na figura a) os números representam as distâncias da ligação C-N das moléculas.

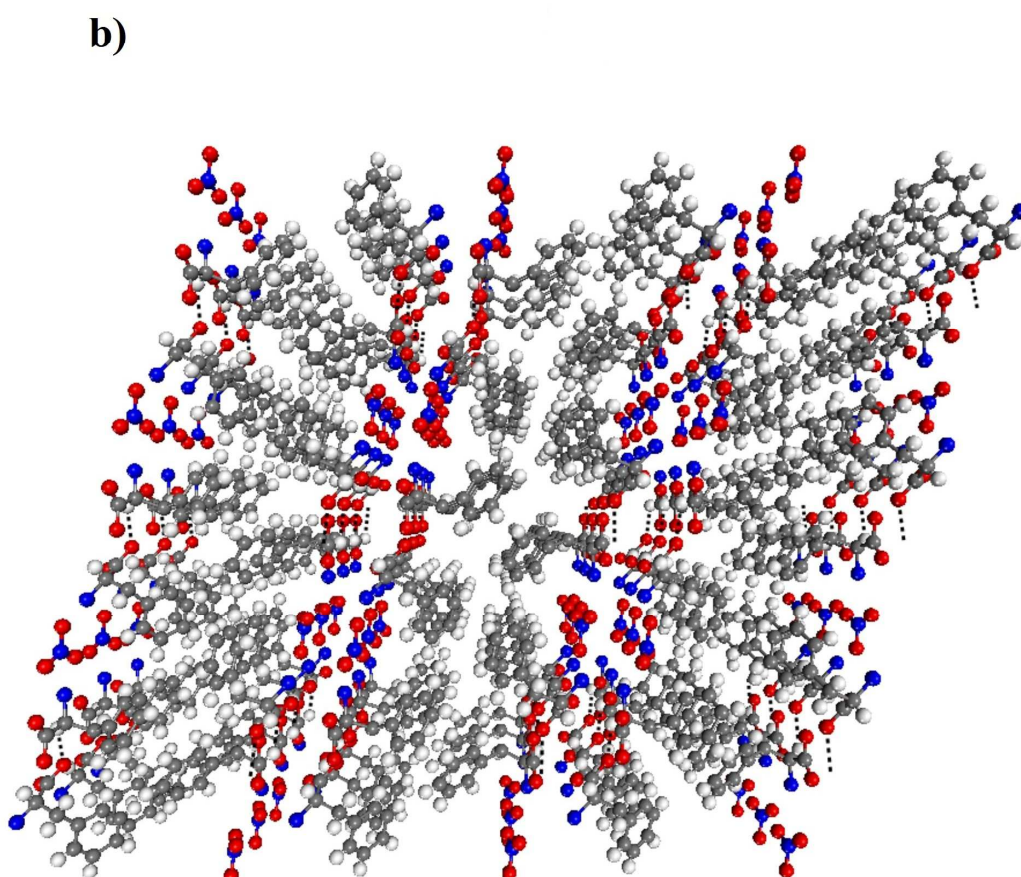
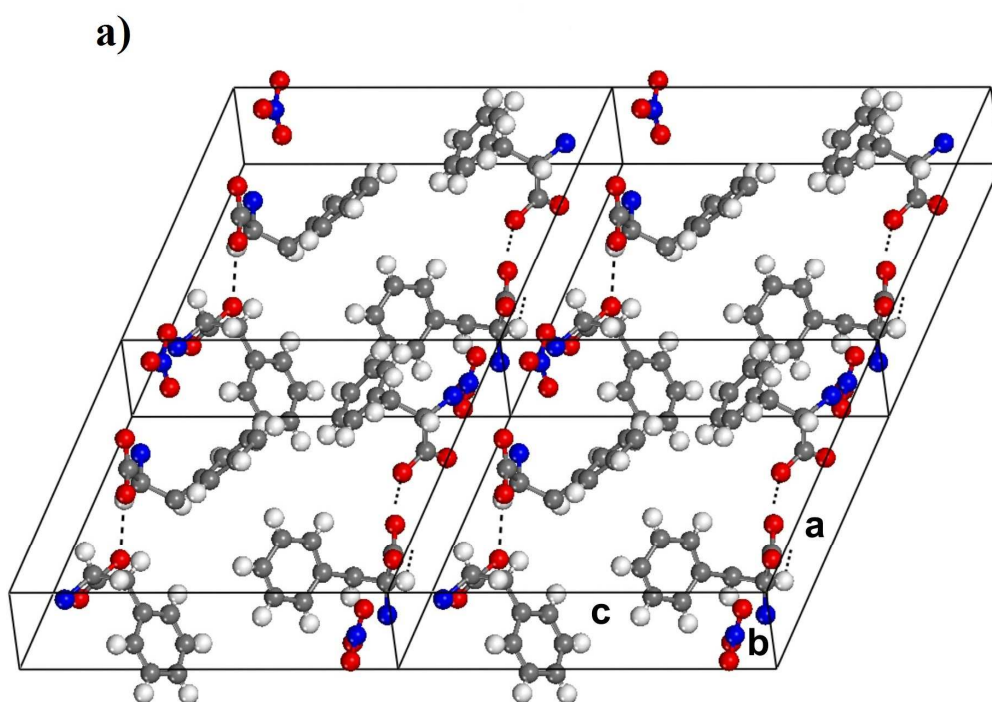


Figura 19 – Empacotamento cristalino da L-fenilalanina ácido nítrico. a) ao longo da direção [110]; b) ao longo da direção [100].

Na Tabela 4 apresentamos os parâmetros iniciais da estrutura da célula unitária da L-fenilalanina ácido nítrico, obtidos experimentalmente, bem como os parâmetros finais encontrados após a otimização de geometria, com uma melhor concordância com os dados experimentais. Usualmente, cálculos GGA+TS tendem a estimar valores maiores para os comprimentos de ligação e parâmetros de rede em comparação com os dados experimentais. Para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico, entretanto, os resultados obtidos mostram que o parâmetro de rede a é sensivelmente maior (cerca de 12,59 Å) que o valor experimental (cerca de 12,53 Å) com uma diferença em torno de 0,06 Å. O ângulo β experimental é um pouco menor que o valor teórico, uma diferença em torno de 1°. A variação dos parâmetros de rede dos cálculos teóricos mostram que os valores estão apreciáveis em relação aos dados experimentais. O volume da célula experimental é de 936,30 Å³, enquanto o valor calculado é de 948,576 Å³, neste caso o volume teórico é um pouco maior que o valor experimental. Podemos também averiguar por meio da variação do volume da célula unitária, sendo essa de 1,31 %.

Tabela 4 – Parâmetros de rede (em Å), volume (em Å³) e ângulo α (em graus) da célula unitária do cristal LFN: dados experimentais e o resultado da otimização da geometria utilizando-se o funcional GGA+TS. O ângulo b é medido em graus.

	a	Δa	b	Δb	c	Δc	b	Δb	V	ΔV
GGA+TS	12,595	0,059	5,348	-0,030	14,864	-0,098	108,682	0,852	948,576	12,276
Experimental	12,536	-	5,378	-	14,962	-	107,83	-	936,3	-

Na Tabela 5 apresentamos a tabela das coordenadas atômicas fracionais calculadas e experimentais (resultado obtido através do método Rietveld) para o presente material em estudo. No que diz respeito às coordenadas atômicas internas, a menor discrepância relativa é observada na posição do carbono C12, seguido do carbono C13, dos nitrogênios N1 e N11 e dos hidrogênios H21C e H21B. As maiores discrepâncias relativas aparecem nas posições dos átomos C18, C25, C26, O1, O2, O3 em ordem decrescente. A variação relativa na coordenada y do átomo C26 chega a 0,934 Å (teórico menos experimental), enquanto que para a coordenada y de O2 a mesma variação é de apenas -0,003 Å. Estatisticamente, a diferença entre valores relativos teóricos e experimentais é menor para a coordenada x e maior para a coordenada z em especial os átomos H11A, O12, H13B, H16 e H17.

Tabela 5 – Parâmetros das coordenadas atômicas para o cristal LFN: dados experimentais e resultado da otimização da geometria. Os valores de x, y e z são relativos aos parâmetros de rede.

Átomo	x (exp)	y (exp)	z (exp)	x (teo)	y (teo)	z (teo)
C11	0,406	0,337	0,129	0,411	0,332	0,136
C12	0,378	0,610	0,146	0,379	0,602	0,150
C13	0,421	0,688	0,247	0,420	0,688	0,254
C14	0,389	0,524	0,316	0,386	0,525	0,323
C15	0,290	0,580	0,340	0,291	0,584	0,349
C16	0,263	0,427	0,403	0,261	0,439	0,415
C17	0,320	0,235	0,446	0,325	0,229	0,455
C18	0,420	0,181	0,424	0,418	0,166	0,429
C19	0,453	0,323	0,359	0,449	0,314	0,364
C21	0,679	-0,112	0,112	0,673	0,888	0,112
C22	0,735	-0,357	0,125	0,736	0,639	0,125
C23	0,781	-0,439	0,226	0,786	0,556	0,230
C24	0,852	-0,246	0,288	0,857	0,752	0,295
C25	0,965	-0,216	0,298	0,971	0,780	0,304
C26	1,026	-0,037	0,354	1,035	0,971	0,360
C27	0,980	0,126	0,407	0,987	1,134	0,409
C28	0,872	0,093	0,397	0,874	1,105	0,403
C29	0,810	-0,087	0,343	0,810	0,916	0,346
O1	0,071	0,137	0,108	0,081	0,383	0,144
O2	0,086	-0,002	0,102	0,083	-0,005	0,093
O3	-0,073	0,153	0,095	-0,074	0,160	0,101
O11	0,336	0,179	0,104	0,337	0,171	0,103
O12	0,515	0,305	0,155	0,517	0,299	0,163
O21	0,703	0,059	0,068	0,695	1,062	0,067
O22	0,598	-0,101	0,149	0,597	0,891	0,153
N1	0,035	0,176	0,112	0,032	0,179	0,113
N11	0,255	0,636	0,108	0,255	0,635	0,104
N21	0,828	-0,340	0,077	0,823	0,653	0,076
H11A	0,208	0,507	0,137	0,206	0,506	0,127
H11B	0,241	0,617	0,035	0,238	0,613	0,031
H11C	0,232	0,816	0,118	0,229	0,813	0,116
H12	0,413	0,718	0,110	0,419	0,724	0,111
H13A	0,502	0,696	0,266	0,511	0,698	0,274
H13B	0,393	0,854	0,252	0,390	0,880	0,256
H15	0,245	0,715	0,312	0,242	0,748	0,318
H16	0,197	0,464	0,417	0,187	0,490	0,434
H17	0,297	0,140	0,489	0,302	0,116	0,507
H18	0,464	0,047	0,453	0,468	0,004	0,460
H19	0,518	0,283	0,344	0,524	0,266	0,346
H21A	0,780	0,665	0,003	0,780	0,665	0,003
H21B	0,873	0,491	0,089	0,873	0,491	0,089
H21C	0,873	0,813	0,095	0,873	0,813	0,095
H22	0,681	-0,484	0,091	0,676	0,492	0,088
H23A	0,719	0,503	0,257	0,715	0,503	0,253
H23B	0,837	0,389	0,245	0,835	0,385	0,231
H25	1,013	0,657	0,230	1,010	0,652	0,266
H26	1,101	-0,020	0,354	1,122	0,993	0,365
H27	1,023	0,247	0,446	1,036	1,282	0,453
H28	0,838	0,200	0,429	0,837	1,233	0,441
H29	0,736	-0,106	0,342	0,722	0,896	0,340

Os comprimentos de ligação e os ângulos são apresentados na Tabela 6 e Tabela 6, tanto os valores experimentais representados pela letra E, quanto para o funcional GGA+TS representado pela letra G.

Nota-se que as distâncias dos átomos A-B experimentais são, em média, um pouco menores que os valores GGA+TS, ao passo que a ligação A-CE os comprimentos (na maior parte C-H e N-H) estão em melhor concordância com os parâmetros experimentais.

Tabela 6 – Valores de comprimentos de ligação e ângulos tanto para o experimental, quanto para o funcional GGA+TS.

B-A-C	A-BE	A-CE	B-A-CE	A-BG	A-CG	B-A-CG
O2-N-O1	1,18	1,24	129,18	1,26	1,27	122,37
O2-N-O3	1,18	1,30	117,31	1,26	1,29	119,32
O1-N-O3	1,24	1,30	113,51	1,27	1,29	118,31
O11-C11-O12	1,20	1,31	127,05	1,25	1,28	126,65
O11-C11-C12	1,20	1,55	122,89	1,25	1,53	120,47
O12-C11-C12	1,31	1,55	109,77	1,28	1,53	112,88
C11-C12-N11	1,55	1,48	106,76	1,53	1,50	109,60
C11-C12-C13	1,55	1,50	113,58	1,53	1,54	113,42
C11-C12-H12	1,55	0,98	108,36	1,53	1,09	107,52
N11-C12-C13	1,48	1,50	111,19	1,50	1,54	112,53
N11-C12-H12	1,48	0,98	108,37	1,50	1,09	105,97
C13-C12-H12	1,50	0,98	108,44	1,54	1,09	107,37
C12-N11-H11A	1,48	1,11	109,47	1,50	1,05	114,34
C12-N11-H11B	1,48	1,11	109,47	1,50	1,04	107,04
C12-N11-H11C	1,48	1,11	109,47	1,50	1,04	111,58
H11A-N11-H11B	1,11	1,11	109,47	1,05	1,04	107,78
H11A-N11-H11C	1,11	1,11	109,47	1,05	1,04	107,96
H11B-N11-H11C	1,11	1,11	109,47	1,04	1,04	107,90
C12-C13-C14	1,50	1,50	116,28	1,54	1,51	115,92
C12-C13-H13A	1,50	0,97	108,25	1,54	1,10	105,64
C12-C13-H13B	1,50	0,97	108,26	1,54	1,10	107,54
C14-C13-H13A	1,50	0,97	108,18	1,51	1,10	110,34
C14-C13-H13B	1,5	0,97	108,2	1,51	1,1	110,21
H13A-C13-H13B	0,97	0,97	107,34	1,1	1,1	106,72
C13-C14-C19	1,5	1,38	122,38	1,51	1,4	120,99
C13-C14-C15	1,5	1,42	118,89	1,51	1,4	120,51
C19-C14-C15	1,38	1,42	118,72	1,4	1,4	118,5
C14-C15-C16	1,42	1,38	117,66	1,4	1,4	120,96
C14-C15-H15	1,42	0,93	121,2	1,4	1,09	119,08

Tabela 7 - Valores de comprimentos de ligação e ângulos tanto para o experimental, quanto para o funcional GGA+TS.

B-A-C	A-BE	A-CE	B-A-CE	A-BG	A-CG	B-A-CG
C16-C15-H15	1,38	0,93	121,14	1,4	1,09	119,95
C15-C16-C17	1,38	1,31	126,58	1,4	1,4	120,02
C15-C16-H16	1,38	0,93	116,8	1,4	1,09	119,59
C17-C16-H16	1,31	0,93	116,62	1,4	1,09	120,39
C16-C17-C18	1,31	1,42	115,78	1,4	1,4	119,59
C16-C17-H17	1,31	0,93	122,08	1,4	1,09	120,38
C18-C17-H17	1,42	0,93	122,14	1,4	1,09	120,03
C17-C18-C19	1,42	1,4	121,72	1,4	1,4	120,14
C17-C18-H18	1,42	0,93	119,11	1,4	1,09	120,06
C19-C18-H18	1,4	0,93	119,17	1,4	1,09	119,79
C14-C19-C18	1,38	1,4	119,52	1,4	1,4	120,78
C14-C19-H19	1,38	0,93	120,21	1,4	1,09	119,46
C18-C19-H19	1,4	0,93	120,27	1,4	1,09	119,75
C21-O22-H1	1,31	1,11	109,47	1,29	1,14	114,05
O21-C21-O22	1,22	1,31	123,75	1,24	1,29	125,61
O21-C21-C22	1,22	1,48	123,62	1,24	1,53	121,76
O22-C21-C22	1,31	1,48	112,58	1,29	1,53	112,63
C21-C22-C23	1,48	1,51	114,7	1,53	1,54	113,86
C21-C22-N21	1,48	1,54	106,38	1,53	1,51	108,8
C21-C22-H22	1,48	0,98	107,96	1,53	1,1	108,37
C23-C22-N21	1,51	1,54	111,53	1,54	1,51	112,19
C23-C22-H22	1,51	0,98	108,04	1,54	1,1	107,06
N21-C22-H22	1,54	0,98	107,99	1,51	1,1	106,2
C22-N21-H21A	1,54	1,11	109,47	1,51	1,05	107,09
C22-N21-H21B	1,54	1,11	109,47	1,51	1,05	110,18
C22-N21-H21C	1,54	1,11	109,47	1,51	1,05	112,24
H21A-N21-H21B	1,11	1,11	109,47	1,05	1,05	109,08
H21A-N21-H21C	1,11	1,11	109,47	1,05	1,05	107,27
H21B-N21-H21C	1,11	1,11	109,47	1,05	1,05	110,81
C22-C23-C24	1,51	1,49	113,36	1,54	1,51	114,63

No geral, pode-se dizer que a combinação da aproximação de gradiente generalizado, leva enriquecimento dos valores para as características estruturais do cristal da L-fenilalanina ácido nítrico, quando se compara os parâmetros de rede e volume da célula unitária, obtidos a partir de ambos os níveis da teoria e experimental.

Os resultados da análise populacional responsável por átomo e por grupo funcional para o cristal L-fenilalanina ácido nítrico são apresentados na Tabela 8. Dois métodos

distintos foram adotados para avaliar as cargas em cada átomo: Mulliken [59] e Hirshfeld (HPA) [60].

O Mulliken é mais limitado na sua abordagem, uma vez que divide a população de elétrons de forma arbitrária, o que às vezes faz com que os índices da função Fukui sejam estimadas de forma imprevisível [61]. Em contrapartida, as cargas Hirshfeld (HPA) tendem a ser mais precisas em relação aos índices de função Fukui, pois prevê as tendências de reatividade melhor do que Mulliken. Além disso, as taxas de Hirshfeld exibem um menor grau de perda de informação devida à formação de ligações químicas [62]. No entanto, os seus valores são, em geral, demasiado pequenos como os átomos Hirshfeld se comportam como átomos neutros [63 e 64]. No entanto, um tal efeito indesejável pode ser corrigido utilizando uma técnica iterativa, o que levou a bons resultados para os estados sólidos e o estudo de função Fukui [65].

Tabela 8 – Cargas de Mulliken e Hirshfeld do cristal anidro da L-fenilalanina ácido nítrico que foram calculados no nível GGA.

Átomo	Mulliken	Hirshfeld	Átomo	Mulliken	Hirshfeld
C11	-0,16	0,18	N1	0,62	0,23
C12	0,67	0,02	N11	-0,79	-0,05
C13	-0,49	-0,07	N21	-0,78	-0,06
C14	-0,01	0,00	H11A	0,45	0,11
C15	-0,26	-0,04	H11B	0,44	0,12
C16	-0,25	-0,04	H11C	0,46	0,11
C17	-0,29	-0,04	H12	0,33	0,04
C18	-0,26	-0,04	H13A	0,28	0,04
C19	-0,28	-0,04	H13B	0,27	0,04
C21	0,68	0,19	H15	0,25	0,04
C22	-0,17	0,02	H16	0,26	0,04
C23	-0,5	-0,07	H17	0,26	0,05
C24	-0,02	0	H18	0,28	0,04
C25	-0,28	-0,05	H19	0,27	0,04
C26	-0,26	-0,04	H21A	0,44	0,01
C27	-0,25	-0,04	H21B	0,43	0,01
C28	-0,27	-0,04	H21C	0,45	0,01
C29	-0,27	-0,05	H22	0,45	0,05
O1	-0,45	-0,19	H23A	0,26	0,04
O2	-0,46	-0,2	H23B	0,28	0,04
O3	-0,48	-0,18	H25	0,27	0,04
O11	-0,67	-0,23	H26	0,26	0,04
O12	-0,62	-0,18	H27	0,27	0,04
O21	-0,64	-0,22	H28	0,26	0,04
O22	-0,63	-0,15	H29	0,26	0,04

4.1.4 Estrutura de bandas e densidade de estados (DOS)

A Figura 20 mostra a projeção da primeira zona de Brillouin para a célula unitária monoclínica da L-fenilalanina ácido nítrico. Nesta podem ser facilmente identificados os pontos de alta simetria e direções especiais usados nos diagramas de estruturas de bandas dessa seção.

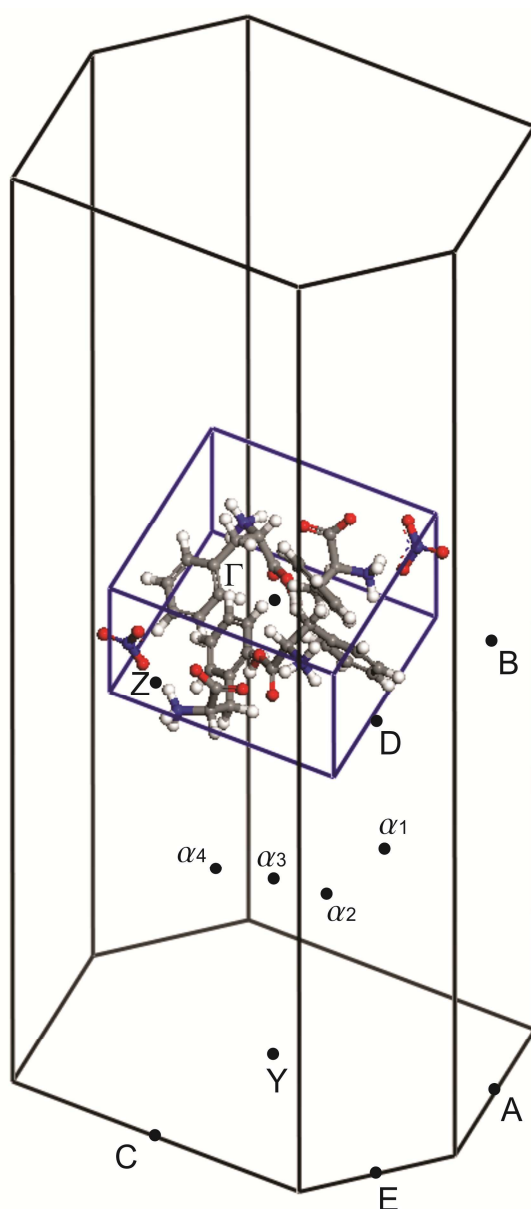


Figura 20 – Primeira zona de Brillouin para a o cristal LFN com célula unitária monoclínica. As letras indicam os pontos de alta simetria da rede recíproca do cristal.

Na Figura 21 apresentamos a estrutura de bandas completa (gráfico da parte superior) e um *close-up* da estrutura de bandas na região em torno do *gap* de energia principal (gráfico da parte inferior). Ao lado desses gráficos são apresentadas as curvas correspondentes para

densidade de estados (DOS) incluindo contribuições por tipo de orbital e, no caso do *close-up*, as contribuições por átomo de orbitais do tipo p e s.

Em cada célula unitária da L-fenilalanina ácido nítrico existem 304 elétrons de valência e, por ser o cálculo DFT realizado com *spin* restrito, 152 bandas de valência foram obtidas, juntamente com 40 bandas de condução. Na Figura 21 observamos um conjunto de bandas entre -25.0 eV e 5.5 eV referentes as bandas de valência e condução. As bandas de valência têm contribuição dos orbitais p e s.

As bandas de condução entre cerca de 3.5 eV e 4.2 eV têm caráter dominante do tipo p, várias faixas de bandas bastante planas que possui caráter dos orbitais p entre 4.2 eV e 5.0 eV, e mais outras bandas, porém, não muito planas no intervalo de 5.1 eV e 8.0 eV com caráter sp. Na região entre 0.0 eV e 3.56 eV podemos ver que a LFN é um material com *gaps* α_1 , α_2 , α_3 e α_4 . Estes são *gaps* indiretos, com máximo e mínimo das bandas de valência e condução, respectivamente do ponto Γ , porém com direções diferentes. Além dos *gaps* α a LFN apresentou mais dois *gaps* observados na região entre 0.0 eV e 4.20 eV, *gap* β_1 e β_2 direto, com máximo e mínimo das bandas de valência e condução, respectivamente no ponto Γ . Assim, o cristal em estudo é um material de *gap* direto e indireto de acordo com os cálculos de GGA+TS. Quanto aos valores dos *gaps* medidos, é necessário ter certa cautela, pois a metodologia DFT é incapaz de fornecer energias de excitação corretas, em geral subestimando o valor real do *gap* entre a banda de valência e a banda de condução. De fato, para estimar os *band gaps* de energia, é preciso conhecer a forma exata não-analítica da energia de troca e correlação.

O valor do *gap* secundário é de 4.20 eV os mesmos estão no caminho do ponto de alta simetria Γ da banda de valência aos pontos β_1 e β_2 da banda de condução, respectivamente, o que implica em *gaps* diretos secundários.

Na Figura 21 no gráfico referente a região do *gap* que separa a banda de valência da banda de condução, podemos visualizar o *gap* principal do cristal com mais nitidez, que é a menor região que separa a banda de valência da banda de condução, e este nível de energia é de 3.55 eV, tratando-se de um cristal de *gap* indireto, por este dar-se em três caminhos e valores de energia distintos. O ponto máximo da banda de valência correspondente a Γ e os pontos mínimos da banda de condução: α_1 (localizado entre $\Gamma \rightarrow A$); α_3 (localizado entre $\Gamma \rightarrow Y$), α_4 (localizado entre $\Gamma \rightarrow C$). Têm-se um *gap* indireto próximo ao *gap* principal no valor de 3.56 eV este no caminho $\Gamma \rightarrow \alpha_2$ (localizado no caminho $\Gamma \rightarrow C$).

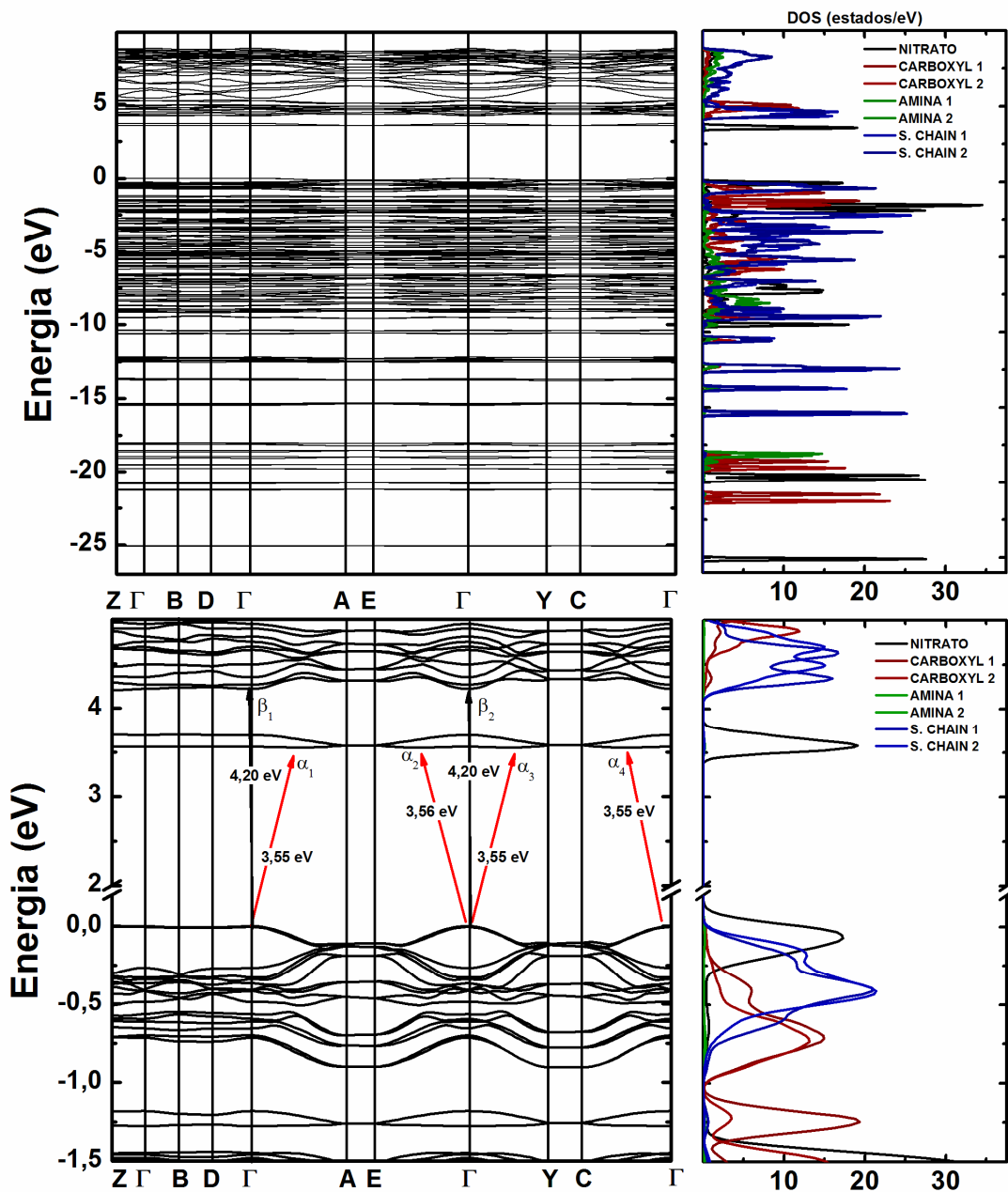


Figura 21 – Estrutura de bandas do cristal LFN calculada no nível GGA+TS e densidade de estados por tipo de orbital (gráfico acima) e *close-up* na região do *band gap* com a densidade de estados. No lado direito tem-se a densidade total de estados para os orbitais s (linha pontilhada) e orbitais p (linha sólida).

As quatro bandas de condução são claramente denominadas por contribuições do orbital p. A análise da densidade de estados nos revela que a maior contribuição para os níveis perto do *gap* é oriunda de orbitais p do íon nitrato, com contribuições maiores dos átomos de oxigênio deste íon (Figura 21, parte inferior do lado direito). Não calculamos a massa efetiva para a L-fenilalanina ácido nítrico, pois a mesma é infinita, porém podemos ver que a banda de condução é bem linear, confirmando que o material é isolante.

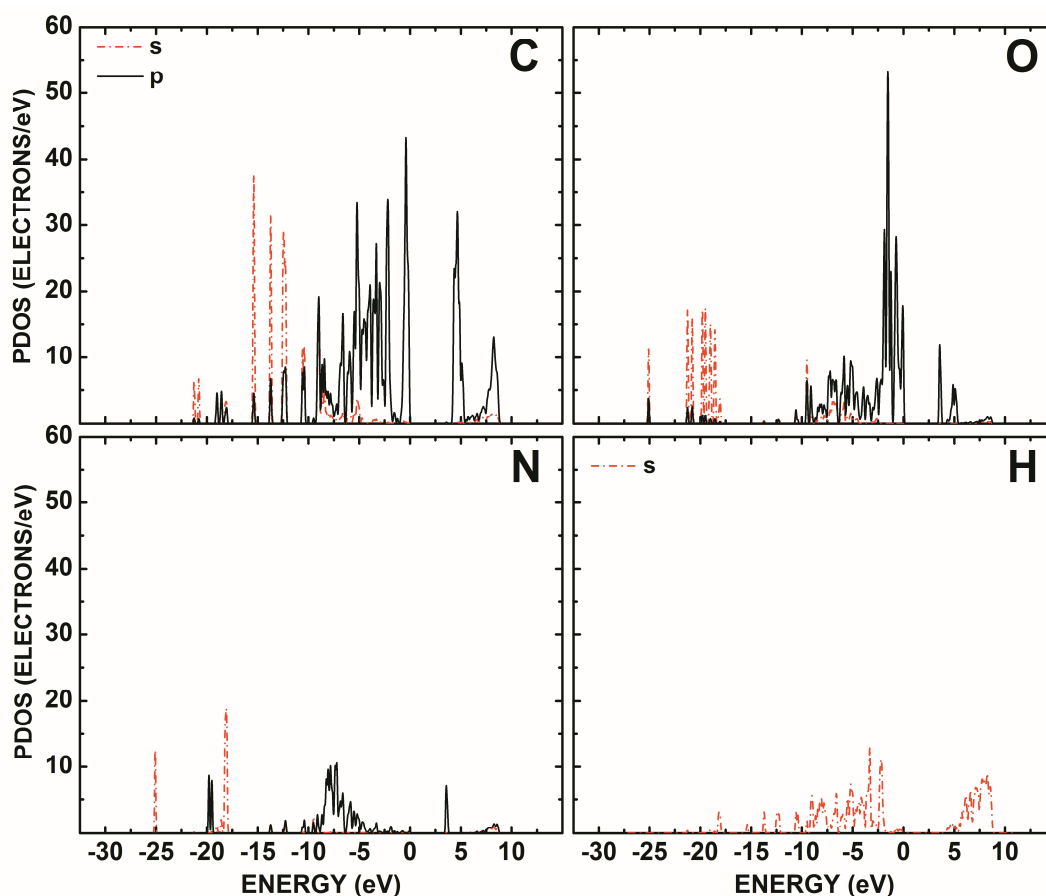


Figura 22 – Densidade de estados por tipo de orbital para cada espécie de átomo da LFN. As linhas tracejadas referente ao orbital s, e a linha contínua referente ao orbital p.

Para analisar as contribuições mais relevantes dos estados eletrônicos de cada uma das espécies atômicas (C, H, O, N) e grupo funcional por orbital para a estrutura de bandas da molécula de L-fenilalanina ácido nítrico, traçamos a densidade de estados parcial por átomo Figura 22 (GGA+TS). Assim, vemos que na região entre -20 eV e 0.0 eV observamos fortes contribuições de orbitais do tipo p do carbono e do hidrogênio. Para energias entre -15 eV e -10 eV, as bandas do tipo s vêm principalmente no carbono, com contribuição menor no hidrogênio. As faixas de bandas em torno de -5 eV e 4.5 eV possuem contribuição de níveis p do carbono-2p e do oxigênio-2p, com menor contribuição do nitrogênio-2p, para essa mesma faixa, é dominante a contribuição do oxigênio-2p. Os átomos de hidrogênio contribuem muito pouco, uma vez que o número de elétrons de valência desses átomos é o menor, igual a um. No entanto, o átomo de hidrogênio contribui fracamente no orbital s. Vale ressaltar que a parte superior da banda de valência e a parte inferior da banda de condução têm maior contribuição dos átomos de oxigênio-2sp.

Na Figura 23 apresentamos os gráficos referentes à densidade de estados do nível GGA+TS por tipo de orbital para os grupos funcionais do cristal de L-fenilalanina ácido nítrico. A região entre -20 eV e -14 eV tem caráter dominante do tipo s referente aos grupos carboxílico da molécula da L-fenilalanina, neste caso, o átomo que contribui fortemente é o C-2s e uma pequena contribuição do C-2p. Podemos destacar ainda para essa região a contribuição do grupo amina 1 e amina 2 de caráter do tipo s. Na região de energia entre -15 eV e -10 eV, as maiores contribuições são do íon nitrato e da cadeia lateral 1 e 2 dos orbitais s. Estas contribuições dos orbitais s vêm principalmente dos átomos de carbono-2s e oxigênio-2s dos respectivos grupos funcionais.

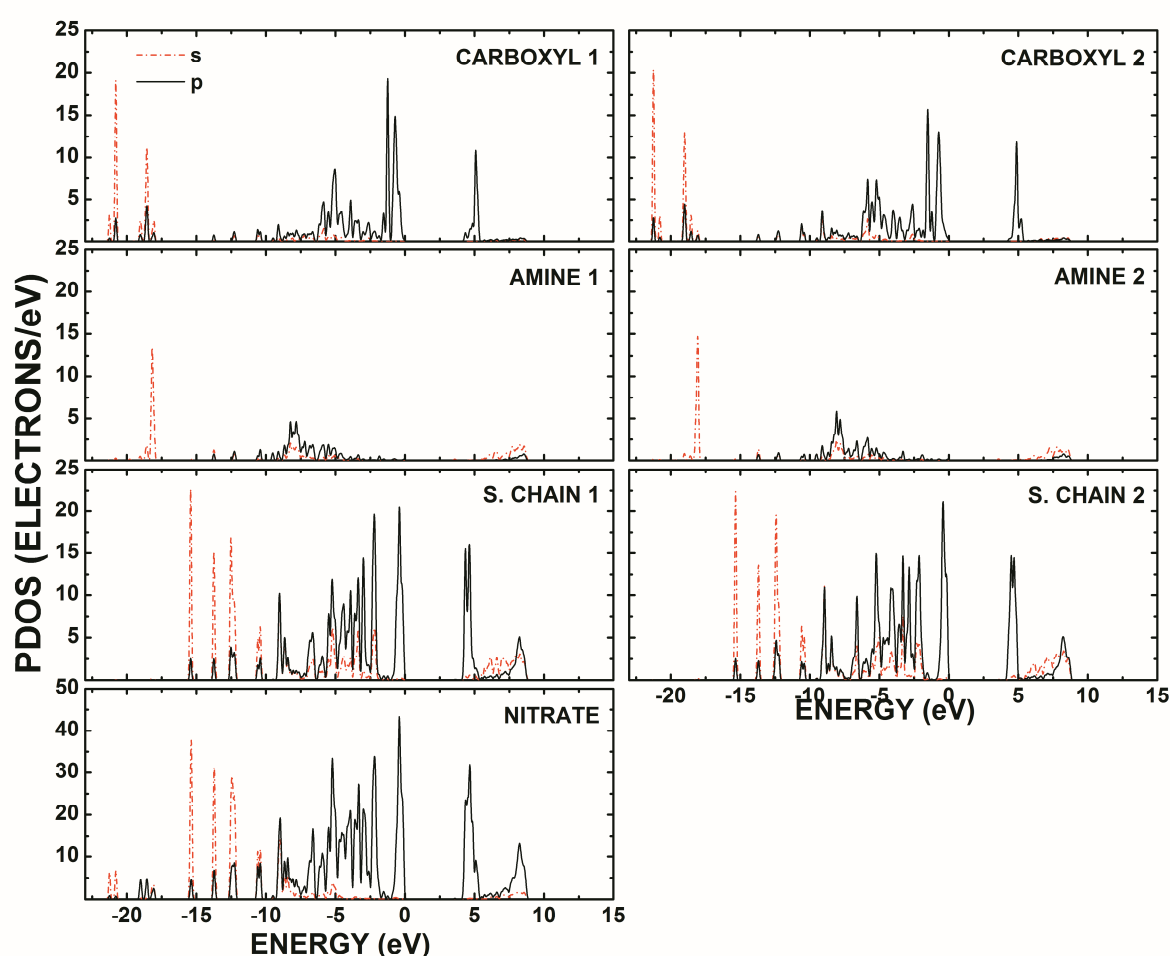


Figura 23 - Densidade de estados no nível GGA+TS por tipo de orbital para os grupos funcionais da LFN. As linhas tracejadas referente ao orbital s, e a linha sólida referente ao orbital p.

Para a região entre 0.0 eV e 5.0 eV (região da banda de valência e banda de condução) observamos a contribuição significativa dos orbitais p do íon nitrato, no entanto, com maior contribuição dos átomos de oxigênio-2p do íon nitrato. Os picos agudos DOP

desse íon no topo da banda de valência e da parte inferior da banda de condução estão relacionados com a localização das funções de onda correspondente a orbitais moleculares de mais alta energia e orbital molecular de mais baixa energia da L-fenilalanina ácido nítrico na forma zwitteriônica. Finalmente, a análise da densidade de estados para os átomos e os grupos funcionais nos confirmam que não temos contribuição do *gap* dos orbitais s, e a maior contribuição para os níveis perto do *gap* é oriunda de orbitais p do íon nitrato, com contribuições maiores dos átomos de oxigênio-2p deste íon (como previsto no texto acima).

4.1.5 Propriedades ópticas da LFN

As propriedades ópticas de sólidos relacionadas com transições eletrônicas podem ser calculadas usando o código CASTEP [53]. A diferença no modo como uma onda eletromagnética se propaga em um meio material em relação a um sólido pode ser descrita usando-se o índice de refração complexo N , que é dado por:

$$N = n + ik \quad (4.1)$$

No vácuo, N é real e igual a 1. Para materiais que não são transparentes, a parte imaginária está relacionada com o coeficiente de absorção η , que é definido como:

$$\eta = 2k\omega/c \quad (4.2)$$

O coeficiente de absorção mede a fração de energia perdida pela onda quando esta passa através de uma unidade de espessura do material.

A função dielétrica da L-fenilalanina ácido nítrico foi calculada para três diferentes direções de oscilação do campo elétrico incidente [100], [010] e [001] (significa que o campo elétrico incidente sobre a amostra do cristal vibra ao longo do eixo a ou b ou c). E também para uma amostra policristalina (POLY) pode ser simulada fazendo uma média isotrópica da propriedade óptica ao longo de todas as direções. A Figura 24 mostra os resultados obtidos das partes real e imaginária da função dielétrica $\epsilon(\omega)$, para os cálculos utilizando o GGA+TS.

A função dielétrica da LFN (Figura 24) apresenta uma notável anisotropia quando se observa o comportamento sob diferentes direções polarizações da radiação incidente. A

amplitude da variação, tanto da parte imaginária como da parte real de $\epsilon(\omega)$, é muito maior quando o campo elétrico vibra ao longo da direção [100], que coincide justamente com o alinhamento da cadeia NO_3 -fenilalanina-fenilalanina- NO_3 no padrão de planos alternados já notado na Figura 19, é indício da existência de um forte momento de dipolo induzido pelo campo elétrico ao longo do comprimento maior da molécula, que fica nesta direção. Os valores máximos da parte real de $\epsilon(\omega)$ para a polarização 100 ocorrem para energias fotônicas de 4.80 eV (máximo igual a 6.85 eV), 5.15 eV (máximo igual a 6.90 eV) e 6.34 eV (máximo igual a 2.85 eV). A parte imaginária $\epsilon(\omega)$ possui máximos mais proeminentes para energias de 4.70 eV (máximo igual a -5.54 eV), 5.22 eV (máximo igual a 4.69 eV) e 6.27 eV (máximo igual a -0.88 eV). O valor máximo $\epsilon(\omega)$ real para o caso POLY é 6.87 eV para uma energia de 4.49 eV, enquanto que o valor máximo $\epsilon(\omega)$ imaginário ocorre para uma energia de 4.80 eV, sendo aproximadamente igual a 7.28 eV. O valor máximo real varia do seguinte modo: 4.80 eV (100), 4.46 eV (010) e 4.68 eV (001).

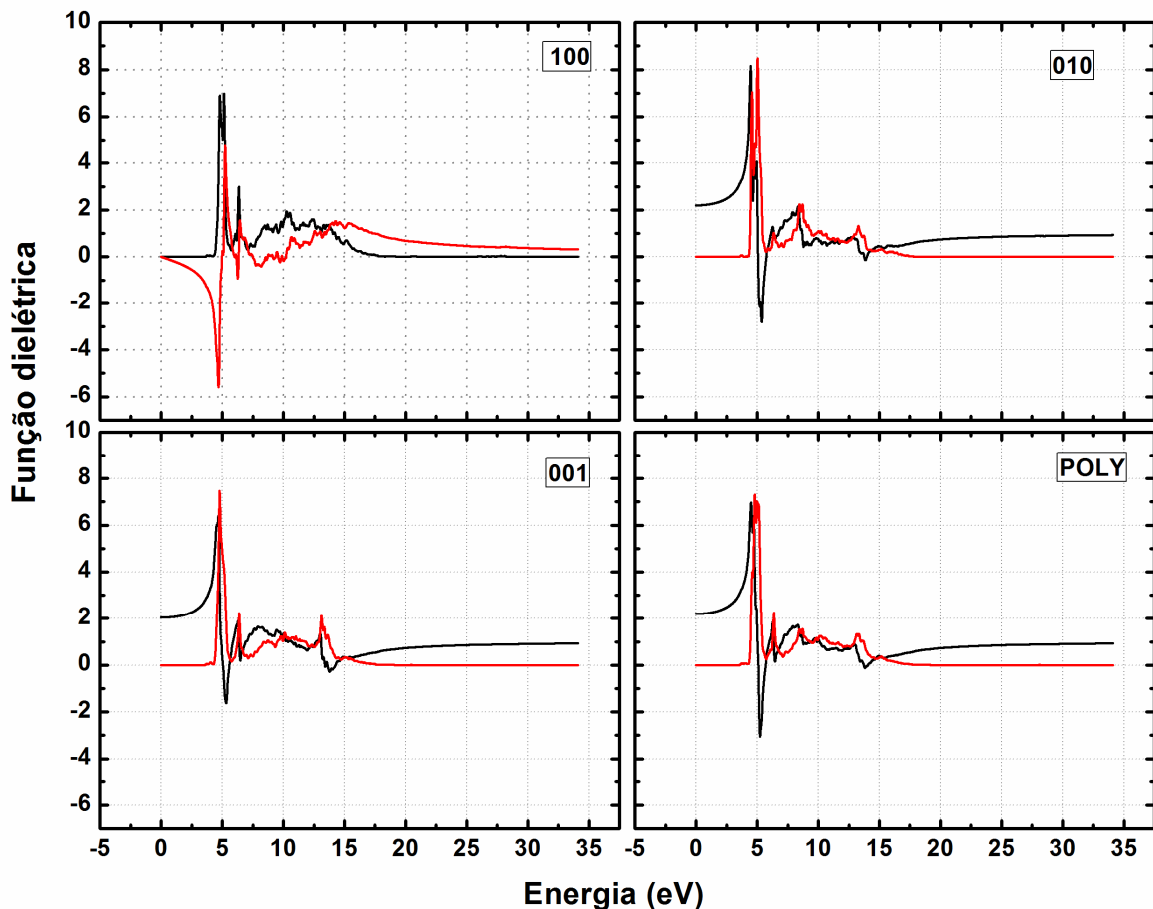


Figura 24 – Partes real (linhas sólidas) e imaginária (linhas tracejadas) da função dielétrica do cristal da LFN. Diferentes planos de polarização para a radiação incidente são indicados 100, 010 e 001 no canto

superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY).

Na Figura 25 apresentamos o espectro de absorção óptica do cristal L-fenilalanina ácido nítrico obtido no intervalo de energia entre 2.0 eV e 6.20 eV, à temperatura ambiente. Observamos que absorção óptica aumenta para pequenas energias, um aumento pronunciado da absorção o primeiro começando em torno de 3.70 eV e o segundo em torno de 4.30 eV. Neste caso, vamos considerar o primeiro (3.70 eV) *gap* indireto, devido ao aparecimento absorção óptica do α ($\hbar\omega$) em função da energia do cristal, nossos cálculos de GGA+TS indicam que os cristais da LFN têm várias lacunas perto da banda indireta que está relacionado com a energia dos fótons incidentes por $\alpha = C (h\nu - E_g \mp \hbar \Omega)^{1/2}$, onde C é uma constante. Vale ressaltar que nossos dados teóricos preveem três *gaps* indiretos α_1 , α_3 e α_4 com valores de energia em torno de 3.55 eV, porém os mesmos apresentaram caminhos distintos entre o máximo da banda de valência até a banda de condução. Assim, na região em que a absorção de luz da LFN aumenta significativamente, o *gap* indireto foi estimado efetuando um ajustamento linear do meio (1/2) da absorbância. Como citado anteriormente este *gap* têm contribuição do íon nitrato-2p com forte contribuição do átomo de oxigênio-2p. Este valor de energia é maior do que o valor que obtivemos para nossos resultados teóricos (GGA+TS) a variação de convergência da energia foi em torno de 0.15 eV teóricos e experimentais. Este valor de energia é maior em torno de 0.50 eV do que o trabalho de M. Lydia, *et al*, realizado experimentalmente para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico [3]. Essa diferença estimada pode está relacionada com a falta de homogeneidade e defeitos (baixa densidade) das amostras resultantes do processo de crescimento.

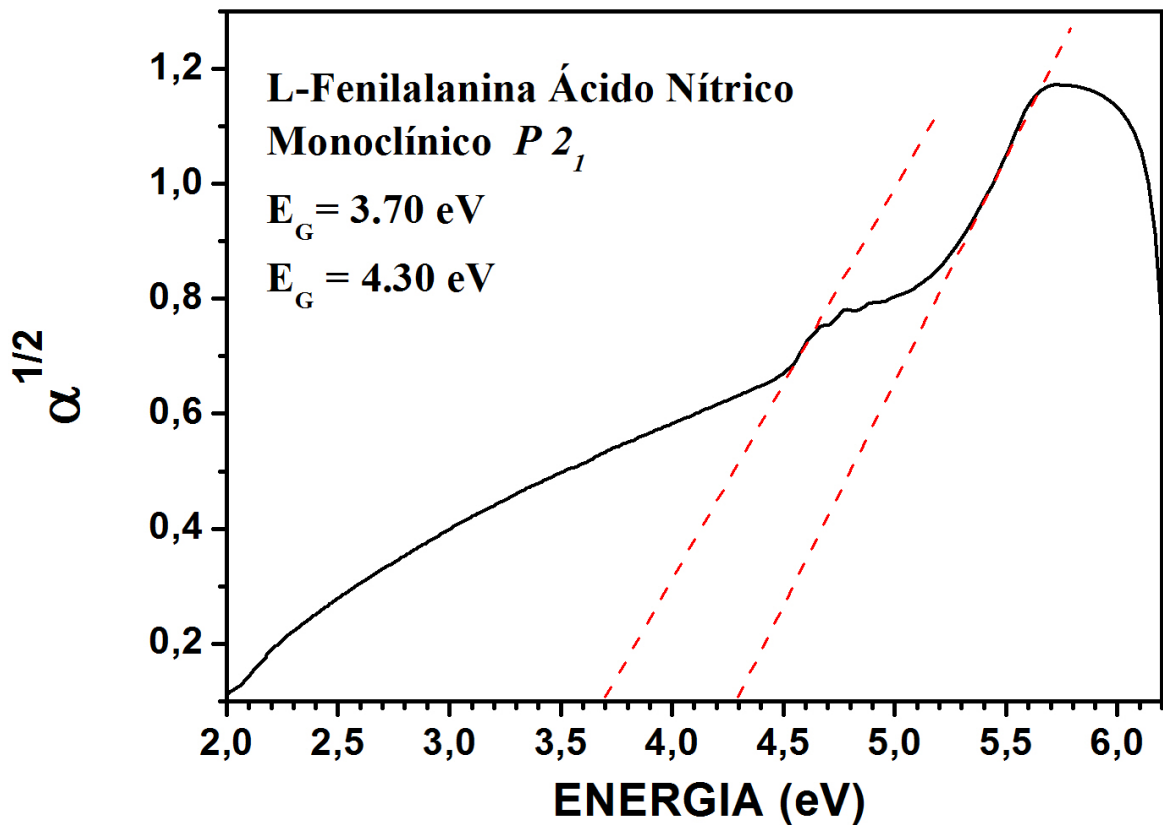


Figura 25 – Medida experimental de absorção do cristal L-fenilalanina ácido nítrico à temperatura ambiente (linha sólida) com a radiação incidente não polarizado (linha tracejada). Estimativa do *gap* de energia experimental (3.70 eV). A estimativa teórica é de 3.55 eV (GGA+TS).

O índice de absorção óptica teórico na Figura 26 começa em torno de 3,30 eV para os cálculos GGA+TS para as mesmas polarizações de radiação incidente consideradas anteriormente, [100], [010], [001], e a absorção óptica de uma amostra policristalina (POLY). Analisando as curvas de absorção óptica de luz polarizada incidente (Figura 26), podemos observar que aparece uma forte anisotropia na propriedade óptica para o material. Finalmente, no caso da amostra policristalina, a intensidade de absorção atinge valores máximos em 3.70 eV, 3.98 eV, 4.60 eV, 480 eV. É fácil ver aqui a correspondência entre os máximos da absorção óptica e os máximos da parte imaginária da função dielétrica.

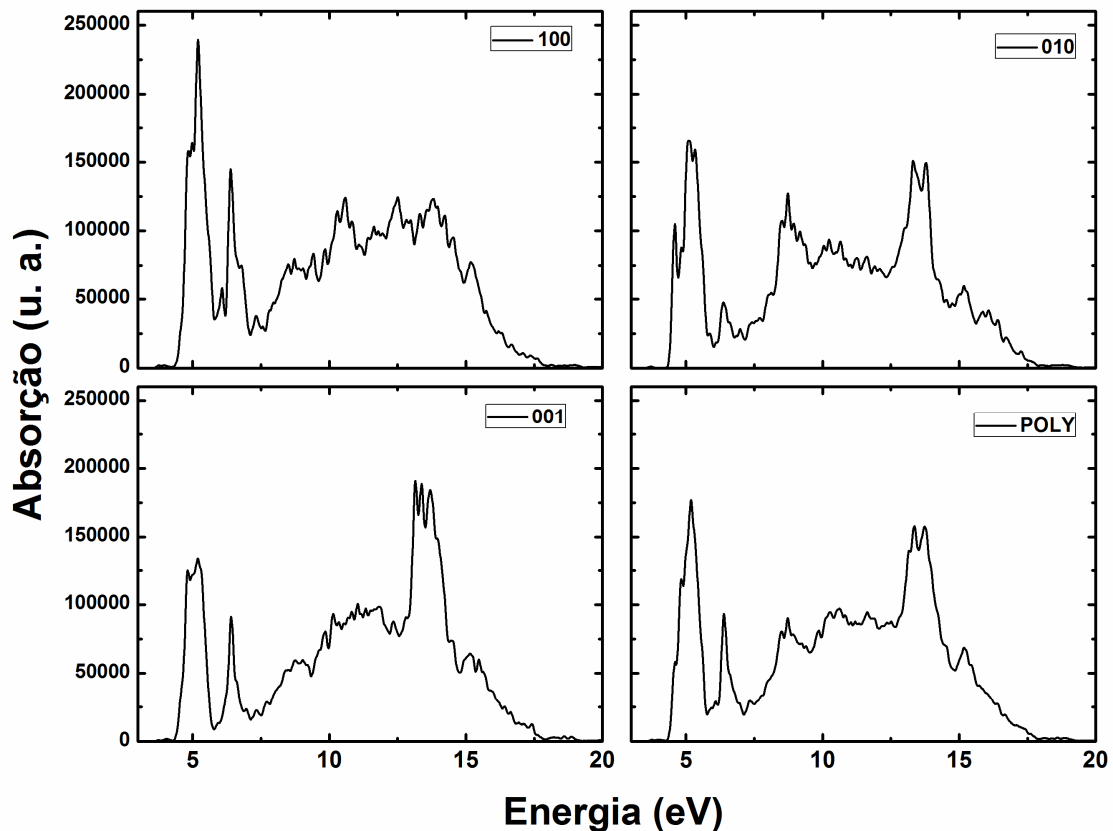


Figura 26 – Absorção óptica do cristal LFN. Diferentes direções de polarização para a radiação incidente (100), (010), (001) são indicados no canto superior direito de cada gráfico. O caso de radiação incidindo sobre uma amostra policristalina também é indicado (POLY).

4.2 Estudo vibracional do cristal L-fenilalanina ácido nítrico

Existem vários métodos baseados na teoria de grupos que podem ser utilizado para se calcular os modos de vibração de um cristal quanto a sua simetria. Um desses métodos consiste na utilização da tabela de correlação de Porto *et al.* [66], conhecido como o método do sítio nuclear. Para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico pertencente ao grupo pontual C_2 , espera-se que os modos das duas representações irredutíveis do grupo C_2 sejam ativos tanto no Raman quanto no infravermelho, conforme a Tabela 9.

Tabela 9 – Tabela de caracteres do grupo pontual C_2 [66]

C_2	E	C_2	Regras de Seleção	
A	1	1	z, R_z	xx, yy, zz, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

Pela teoria de grupos aplicada a essa estrutura, são esperados 306 modos normais de vibração. Para realizarmos o cálculo destes modos devemos lembrar que esta molécula é composta de 51 átomos, e que cada átomo possui três graus de liberdade o que resulta um total de 153 modos vibracionais. Como temos 2 moléculas por célula unitária então teremos um total de 306 modos normais de vibração. De acordo com a tabela 3A da referência [66], os possíveis sítios de simetria ocupados por este material são $C_2^2 = [aC_1(2)]$ o que indica que na célula unitária todos os sítios possuem simetria C_1 e são ocupados por dois átomos, ou seja, $C_1(2)$. Porém existe um número infinito de tais sítios dentro da célula unitária, o resultado da ocupação de cada um dos sítios do grupo espacial gera os modos translacionais. Temos que os dois átomos de cada sítio dividem esses 6 modos translacionais entre as representações irredutíveis do grupo pontual C_2 conforme a tabela 3B de Porto [66] da seguinte forma: $3A + 3B$. A representação total Γ dos modos normais de vibração da LFN decomposto em termos de representações irredutíveis do grupo pontual C_2 é dada por:

$$\Gamma_{total} = 153A + 153B \quad (4.1)$$

De acordo com a tabela 3C de Porto [66] as translações nas direções x , y e z , correspondem aos três modos acústicos, ou seja: $\Gamma_{acustico} = 1A + 2B$. $\Gamma_{acústico} = A + 2B$ É possível calcular os modos ópticos subtraindo a expressão da equação (4.1), encontramos que:

$$\begin{aligned} \Gamma_{opticos} &= \Gamma - \Gamma_{acustico} \\ \Gamma_{opticos} &= 152A + 151B \end{aligned} \quad (4.2)$$

Da equação (4.2) e da Tabela 9, verifica-se que o cristal de LFN possui 303 modos ópticos, onde todos eles são Raman e infravermelho ativos, tanto os modos de simetria A quanto os modos de simetria B .

4.2.1 FT-Raman para LFN: Região espectral entre 2800 e 3150 cm^{-1}

As medidas de FT-Raman para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico foram realizadas à temperatura ambiente. Para a identificação dos modos vibracionais nos baseamos em trabalhos reportados na literatura. Estudos detalhados dos fônons do cristal de L-fenilalanina ácido nítrico (com proporção molar de 2:1) foram descritos por Alamanathan *et al.* [67] que realizaram cálculos de densidade funcional (DFT) fizeram a identificação dos modos vibracionais dos espectros de infravermelho e FT-Raman para o material [67]. Neste caso, para essa classificação, além dos cálculos realizados por Alamanathan *et al.* [67] nos baseamos em trabalhos realizados com outros cristais de aminoácidos, dentre eles o cristal de L-fenilalanina (LF) presentes na literatura [68,69,70]. Para uma melhor visualização dos espectros Raman do material dividiu-se os espectros em cinco regiões distintas, desde baixa energia até alta energia.

Na Figura 27 apresentamos o gráfico dos espectros Raman de altas energias no intervalo espectral entre 2800 cm^{-1} e 3150 cm^{-1} para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico e do policristal da L-fenilalanina pura (reagente comercial). A ausência de bandas no espectro Raman acima de 3100 cm^{-1} indica que o cristal cresceu na forma anidra, pois a presença do *stretching* do OH se caracteriza por uma banda centrada em torno de 3400 cm^{-1} .

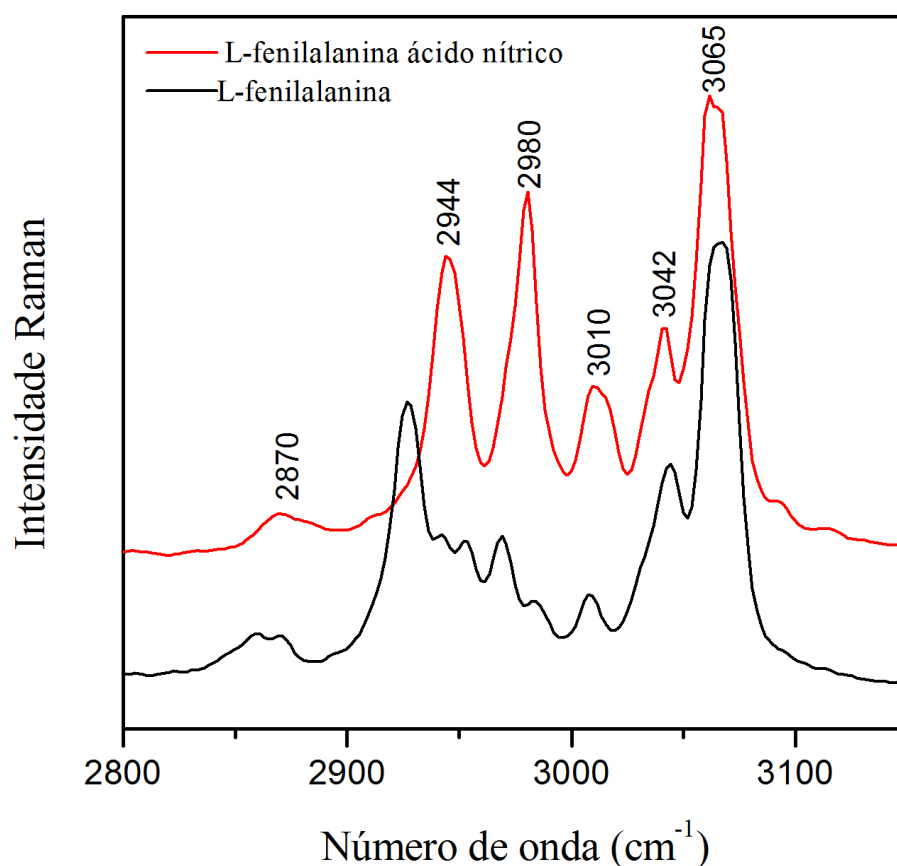


Figura 27 – Espectros Raman comparativos para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico e a amostra policristalina de L-fenilalanina à temperatura ambiente, na região espectral entre 2800-3150 cm^{-1} .

Nessa região espectral nota-se que os dois espectros são diferentes. No espectro Raman referente ao cristal de LFN foram observadas 6 (seis) bandas bem definidas, já para o policristal de LF observamos mais bandas. As bandas contidas nessa região espectral estão associadas a vibrações do tipo estiramento simétrico e antissimétrico das unidades CH_3 e NH_3 . No entanto, as bandas Raman associadas à vibração do NH_3 possuem baixa intensidade.

Nos dois espectros Raman observamos uma banda larga centrada em torno de 2870 cm^{-1} referente a uma vibração do tipo estiramento simétrico do grupo CH_3 . A banda Raman centrada em torno de 3065 cm^{-1} foi atribuída a uma vibração do tipo estiramento antissimétrico do NH_3^+ . Essa banda é característica para a L-fenilalanina, pois mostra a presença do grupo *zwitterionic* para o cristal de LFN. Já a banda em torno de 3042 cm^{-1} com baixa intensidade é associada ao estiramento do O-H relacionado a uma vibração do anel fenil [67]. As bandas em torno de 3010 cm^{-1} , 2980 cm^{-1} e 2944 cm^{-1} são referentes à vibração do tipo estiramento antissimétrico e simétrico do grupo C-H_2 . Através do gráfico comparativo da

Figura 27 observamos uma diferença relativa na intensidade das bandas Raman (lembrando que estamos comparando um cristal com uma amostra policristalina).

Região espectral entre 1250 e 1750 cm^{-1}

A Figura 28 apresenta o espectro Raman do cristal de LFN e do policristal da L-fenilalanina na região espectral entre 1250 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} . Nessa região observamos algumas modificações nos espectros Raman tais como: (i) diferença de intensidade das bandas Raman e (ii) aumento de frequência para algumas bandas em aproximadamente 3 cm^{-1} .

As bandas com maior intensidade em torno de 1610 e 1588 cm^{-1} são associadas ao *stretching* do C=C do anel aromático e da ligação C=O, respectivamente. Além da proximidade das bandas observamos que as mesmas possuem intensidades relativas muito semelhantes.

As bandas presentes nos espectros Raman em torno de 1451 cm^{-1} para o cristal de LFN e 1447 cm^{-1} para a amostra policristalina da LF foram classificadas como estiramentos simétricos da ligação do C=C do anel fenil. A banda centrada em 1435 cm^{-1} para LFN e a banda centrada em 1439 para LF são atribuídas ao dobramento assimétrico do CH_3 no plano do anel fenil. Acima dessa região podemos observar que as bandas possuem uma baixa intensidade até aproximadamente 1550 cm^{-1} , o que nos impossibilitou a identificação dos modos vibracionais nesse intervalo espectral.

Na Figura 28 a maioria das bandas na região entre 1300 e 1380 cm^{-1} são atribuídas a deformações da unidade CH [71]. Para ambas as amostras a banda observada em 1411 cm^{-1} foi associada ao dobramento simétrico do CH_3 . Entretanto, para o cristal de LFN observamos uma banda Raman bem definida em torno de 1358 cm^{-1} referente à vibração do NO_2 . Nenhuma banda Raman foi observada no intervalo espectral de 1700 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} para ambas as amostras.

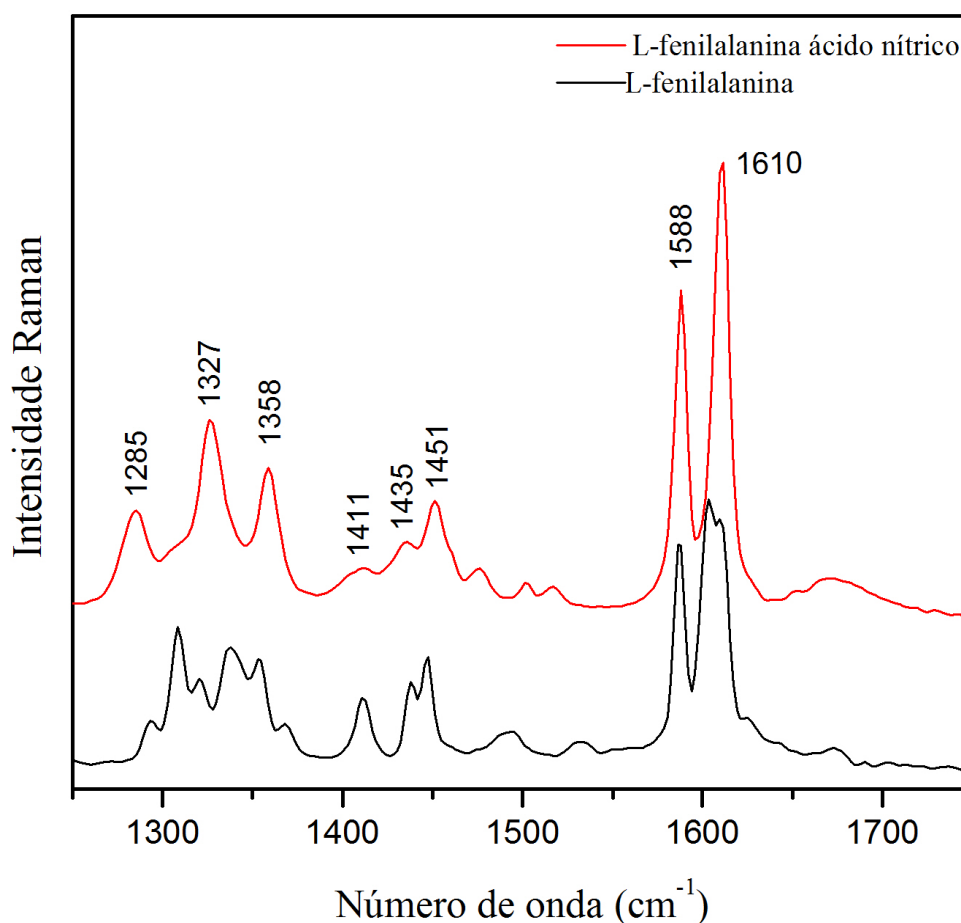


Figura 28 - Espectros Raman comparativos para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico e a amostra policristalina de L-fenilalanina à temperatura ambiente, na região espectral entre 1250-1750 cm⁻¹.

Região espectral entre 940 e 1270 cm⁻¹

A Figura 29 apresenta os espectros Raman para ambos os materiais no intervalo espectral entre 940 e 1270 cm⁻¹ à temperatura ambiente. À primeira vista, quando comparamos os espectros das duas amostras em tese, notamos que os dois espectros Raman apresentam diferentes valores de frequências. Essas modificações estão associadas ao íon NO₃⁻ presente no cristal da L-fenilalanina ácido nítrico [72].

As bandas observadas em torno de 1210 cm⁻¹ para a LFN e 1215 cm⁻¹ para a LF foram classificadas como *twisting* do grupo CH₂, γ (CH₂) [73]. No entanto, segundo a classificação de Alamalanathan [67] em seu trabalho teórico para o nitrato de L-fenilalanina estas bandas foram associadas como *bending* do CH₂.

A banda Raman com número de onda em torno de 1037 cm^{-1} é bem definida e simétrica para a LFN, porém para a LF essa banda apresenta uma intensidade relativamente baixa. Esta banda está associada a uma vibração do tipo estiramento C-N. Uma observação importante no espectro Raman do cristal de L-fenilalanina ácido nítrico é a existência de duas bandas Raman. Uma com intensidade relativamente alta em torno de 1057 cm^{-1} foi classificada tentativamente como um estiramento simétrico do íon NO_3^- [72], o que confirma que o íon de HNO_3 HNO_3^- ligou-se ao aminoácido. A outra banda observada com intensidade baixa em torno de 976 cm^{-1} , de acordo com Alamalanathan *et al.* [67] foi classificada como uma deformação do esqueleto associado aos anéis aromáticos da L-fenilalanina. Já a banda Raman em torno de 958 cm^{-1} refere-se a uma vibração do tipo *wagging* do CH_2 .

A banda em torno de 1004 cm^{-1} para a L-fenilalanina foi classificada como um estiramento da ligação do C-N, mesma identificação dada para a banda Raman em torno de 1007 cm^{-1} para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico. Vale ressaltar que a mesma identificação foi atribuída à banda Raman em torno de 1010 cm^{-1} no estudo realizado por Boldyreva *et al.* para os cristal de aminoácido da L-serina e DL-serina [74].

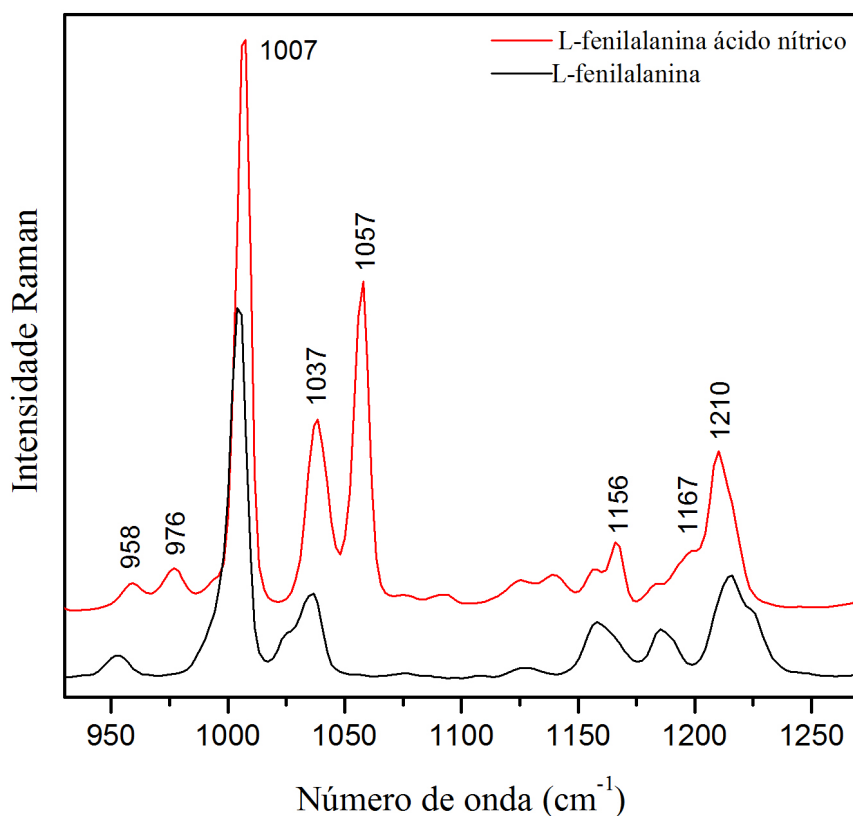


Figura 29 - Espectros Raman comparativos para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico e a amostra policristalina de L-fenilalanina à temperatura ambiente, na região espectral entre 930-1280 cm^{-1} .

Região espectral entre 450 e 950 cm^{-1}

A Figura 30 mostra os espectros Raman do cristal de L-fenilalanina ácido nítrico e do policristal de L-fenilalanina no intervalo espectral entre 450 cm^{-1} e 950 cm^{-1} . A princípio a banda Raman em torno de 489 cm^{-1} para a LF e a banda em torno de 492 cm^{-1} para o cristal LFN, foram classificadas como uma torção do NH_3^+ ou uma torção do anel fenil. Vale ressaltar que as torções NH_3^+ são esperadas serem observadas nessa região espectral para outros cristais de aminoácidos [75,76].

No intervalo espectral entre 745 cm^{-1} e 860 cm^{-1} (Figura 30), estes modos correspondem à vibração do tipo *rocking* do NO_3^+ e *twisting* do CH_2 . No entanto, a banda Raman de alta intensidade centrada em 753 cm^{-1} para o cristal de LFN foi identificada como um *wagging* do CO_2^- . A mesma identificação foi dada por Lima Jr. *et al.* para o modo Raman do cristal da L-valina em torno de 755 cm^{-1} [15], enquanto que para o cristal de DL-valina foi observado em torno de 750 cm^{-1} por Chitra Murli, *et al.* [77].

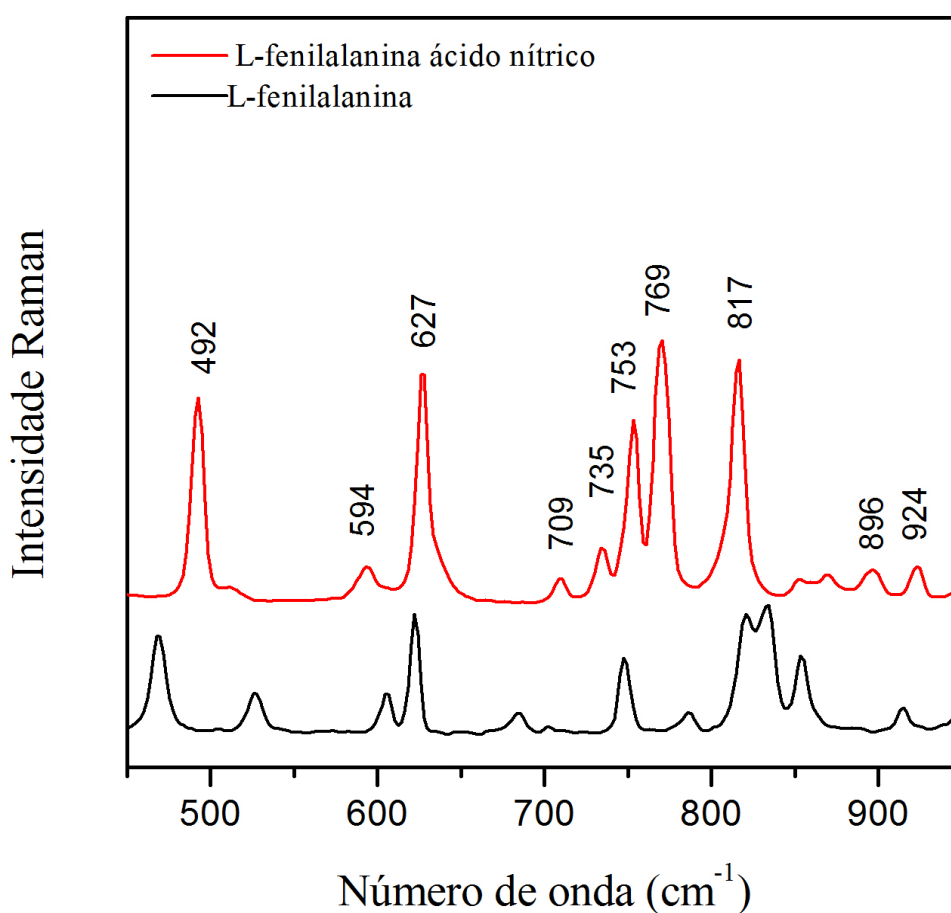


Figura 30 - Espectros Raman comparativos para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico e a amostra policristalina de L-fenilalanina à temperatura ambiente, na região espectral entre 930-1280 cm⁻¹.

No cristal da L-treonina o modo *wagging* do CO₂⁻, ω (CO₂⁻) foi observado em torno de 714 cm⁻¹ [9]. O *rocking* e o *wagging* são ramificações do *bending* (dobramento). O *wagging* equivale ao movimento dos átomos de oxigênio em fase fora do plano da unidade CO₂⁻, enquanto que o movimento fora do plano e fora de fase é classificado como *twisting*.

No caso do cristal contendo íons de HNO₃, este íon criou ou privilegiou algumas bandas Raman abaixo de 830 cm⁻¹. A banda Raman em torno de 817 cm⁻¹ foi classificada modo de deformação simétrica do íon NO₃⁻ [72]. Já a banda em torno de 735 cm⁻¹ foi classificada como um *twisting* do CH₂.

Região espectral entre 20 e 400 cm⁻¹

Os espectros Raman à temperatura ambiente para o cristal de LFN e a amostra policristalina da LF no intervalo espectral entre 20 e 400 cm⁻¹ são apresentados na Figura 31.

Na região entre 20 cm^{-1} e 240 cm^{-1} geralmente são observadas bandas que estão associadas a modos externos do cristal (modos da rede) e vibrações internas de baixas energias, que são fundamentais para um entendimento da estabilidade estrutural e na detecção de eventuais transições de fase estruturais.

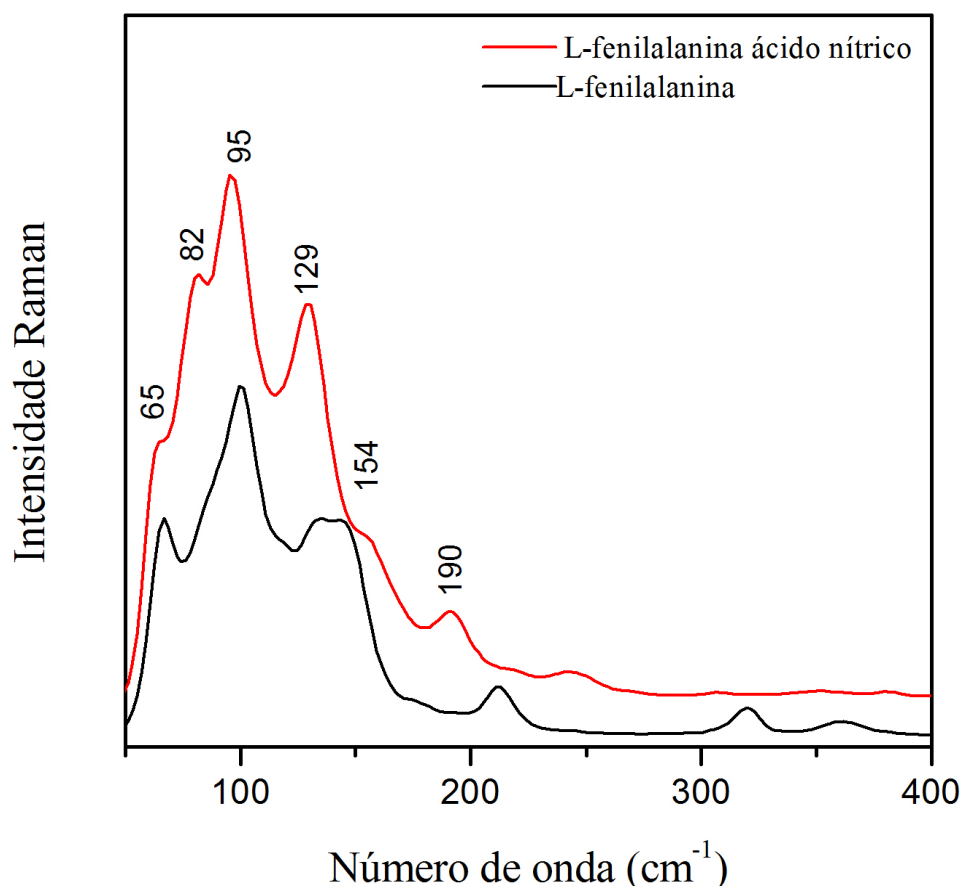


Figura 31 - Espectros Raman comparativos para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico e a amostra policristalina de L-fenilalanina à temperatura ambiente, na região espectral entre $930\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$.

Para o cristal de LFN destacamos a banda Raman observada em torno de 190 cm^{-1} atribuída a uma torção do CO_2^- . Tal espécie de modo vibracional foi observado para o cristal da L-isoleucina em torno de 171 cm^{-1} [78] e para o cristal do L-leucina em torno de 175 cm^{-1} [79]. As bandas em torno de $53, 83, 95, 129$ e 154 cm^{-1} foram classificadas como modos externos (modos da rede). Finalmente, as Tabelas 10 e 11 apresentam um apanhado de todas as classificações dos modos vibracionais discutidos acima para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico.

Tabela 10 – Classificação dos modos vibracionais Raman e infravermelho ativos para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico à temperatura ambiente, no intervalo espectral entre 1030 e 3100 cm^{-1} .

Raman (cm^{-1})	Infravermelho (cm^{-1})	Identificação
3065	3065	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$
3042	--	$\nu_{\text{s}}(\text{OH})$ do grupo fenil
3010	--	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$
2980	--	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$
2944	--	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$
2937	2937	$\nu_{\text{ant}}(\text{CH}_2)$
2870	--	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
--	1953	$\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático
--	1716	$\delta_{\text{ant}}(\text{NH}_3^+)$
1610	--	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1604	1608	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1588	1583	$\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático
1498	1495	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1451	1453	$\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel fenil
--	1471	$\nu(\text{C}-\text{C})$
1447	1448	$\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático
--	1444	$\nu(\text{COO}^-)$
1435	--	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ no plano do anel
1411	--	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1370	1363	$\delta(\text{O}-\text{H})$ para fora do plano
1358	--	NO_2
1327	--	$\delta(\text{C}-\text{H})$
1308	--	$\delta(\text{C}-\text{OH})$
1285	--	$\gamma(\text{NH}_3)$
1210	--	$\gamma(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_2)$
1167	--	$\delta(\text{CH}_2)$
1156	--	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$
--	1132	$\nu(\text{C}-\text{N})$
--	1084	δ do anel fenil
1066	--	$\delta(\text{C}-\text{C})$
1036	--	δ do anel fenil
1028	--	$\nu(\text{C}-\text{H})$

* δ_{s} = deformação simétrica, δ_{ant} = deformação antissimétrica, τ = torção, γ = *twisting*, rock = *rocking*, ν = estiramento, ν_{as} = estiramento assimétrico, ν_{ant} = estiramento antissimétrico.

Tabela 11 - Classificação dos modos vibracionais Raman e infravermelho ativo para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico à temperatura ambiente, no intervalo espectral entre 20 e 1010 cm^{-1} .

Raman (cm^{-1})	Infravermelho (cm^{-1})	Identificação
1007	--	$\nu(\text{C-N})$
992	--	$\delta(\text{C-H})$
976	--	$\delta(\text{esqueleto}), \nu(\text{C-H})$
--	960	$\nu(\text{C-C})$ substituição de 1,4 do anel benzeno
958	--	$\omega(\text{CH}_2)$
924	--	$\delta(\text{C-H}) + \tau$ do anel fenil
896	--	$\nu(\text{NO}_3)$
--	890	$\nu(\text{NO}_3)$
854	854	rock(NO_3^+)
817	--	$\delta_s(\text{NO}_3^-)$
769	--	rock(CH_2)
764	--	rock(CH_2)
753	--	$\omega(\text{CO}_2^-)$
745	745	rock(CH_2) ou $\delta(\text{O-H})$
735	--	$\gamma(\text{CH}_2)$
--	699	$\nu(\text{C-C})$ substituição de 1,4 do anel benzeno
684	--	$\delta_{\text{ant}}(\text{NO}_3^-)$
631	--	$\delta_s(\text{NO}_3^-)$
627	--	$\delta_{\text{ant}}(\text{NO}_3^-)$
623	--	$\delta_s(\text{NO}_3^-)$
594	--	
490		rock(NH_3) ou τ do anel fenil
362	--	δ do anel fenil
--	595	$\delta(\text{C=O})$
--	565	$\delta(\text{C-C})$
--	502	$\delta(\text{C=O})$
--	484	$\delta(\text{C=O})$
470	470	$\delta(\text{C=O})$
--	466	δ do anel fenil
320	--	$\gamma(\text{NH}_3)$
190	--	$\tau(\text{COO}^-)$
154	--	$\tau(\text{esqueleto da molécula})$
140	--	Modo da rede

129	--	Modo da rede
95	--	Modo da rede
83	--	Modo da rede
53	--	Modo da rede
42	--	Modo da rede
30	--	Modo da rede
23	--	Modo da rede

* δ_s = deformação simétrica, δ_{ant} = deformação antissimétrica, τ = torção, γ = *twisting*, rock = *rocking*, ν = estiramento, ν_{as} = estiramento assimétrico, ν_{ant} = estiramento antissimétrico.

4.2.2 FT-Infravermelho para o cristal L-fenilalanina ácido nítrico

A medida de absorção no infravermelho mostrada na Figura 32 para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico foi realizada à temperatura ambiente, no intervalo espectral entre 400 e 4000 cm^{-1} . As bandas observadas no espectro de absorção do LFN apresentaram concordância quando comparadas com o espectro de infravermelho descrito por Srinivasan *et al.* [3] e por Alamanathan *et al.* [67] para o complexo molecular da L-fenilalanina ácido nítrico (na proporção molar de 2:1, respectivamente).

Por pertencer ao grupo pontual C_2 , todos os modos vibracionais do cristal de LFN são ativos tanto no Raman como no infravermelho. Portanto, alguns modos, em tese, já foram identificados através da técnica de espalhamento Raman. No entanto, algumas bandas somente são visíveis no espectro de absorção do infravermelho.

Podemos destacar em particular a região espectral entre 1700 e 2700 cm^{-1} , em que não foram observadas bandas no espectro Raman. Já no espectro de absorção no infravermelho observamos algumas bandas com baixa intensidade para essa região. Em seguida, iremos discutir a classificação desses modos vibracionais.

No espectro do infravermelho para a região espectral de acima de 2700 cm^{-1} observamos a presença de bandas características para os cristais de aminoácidos; destacamos uma forte banda em torno de 3065 cm^{-1} e outra banda em torno de 1495 cm^{-1} associadas a vibrações do tipo estiramento antissimétrico do NH_3^+ e estiramento simétrico do COO^- . As mesmas foram observadas no espectro Raman da LFN, porém com baixa intensidade.

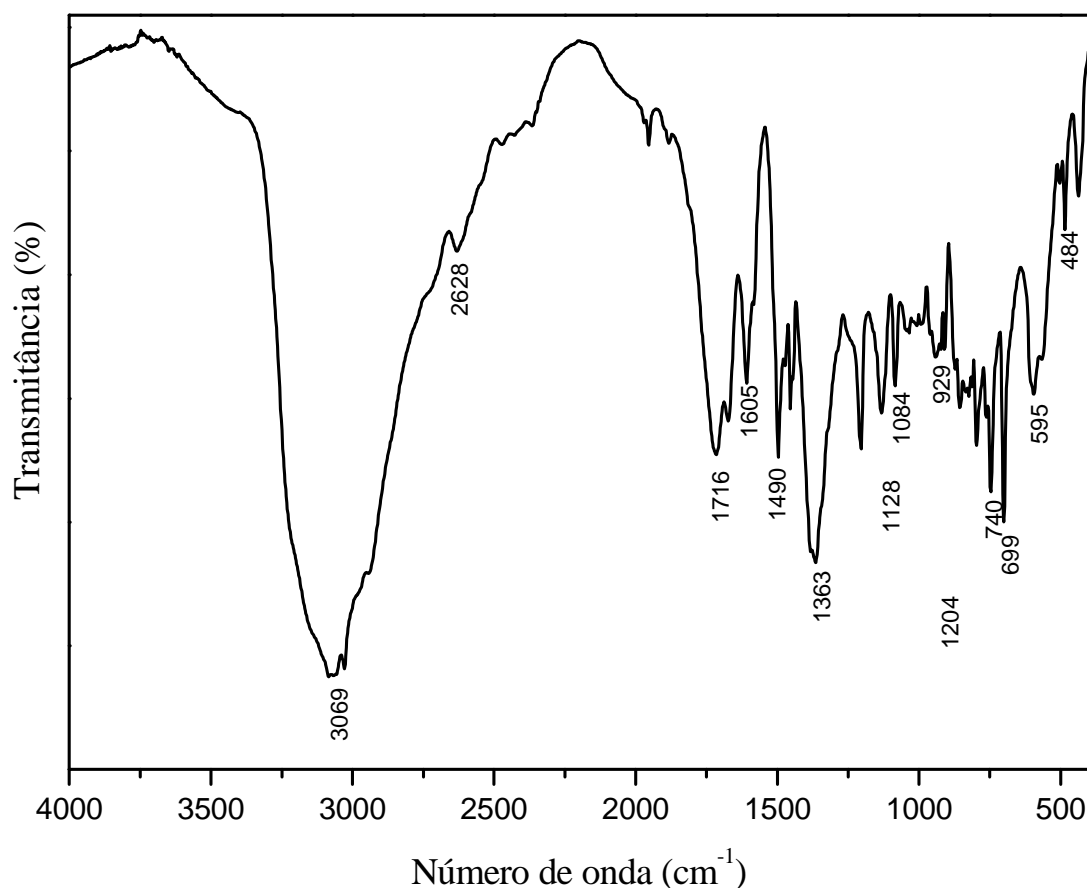


Figura 32 – Espectro de absorção no infravermelho do cristal de L-fenilalanina ácido nítrico na região de 400-4000 cm^{-1} à temperatura ambiente.

Na Figura 32 a região espectral em torno de 2900 e 3100 cm^{-1} é característica dos modos vibracionais do tipo estiramento simétrico e antissimétrico do CH_2 [67]. Vale ressaltar a existência da banda fraca de absorção em torno de 2937 cm^{-1} que só aparece no espectro no infravermelho. Tal banda isolada é geralmente associada a um modo de combinação da torção do NH_3^+ (em torno de 480 cm^{-1}) com uma deformação da mesma unidade em torno de 1585 cm^{-1} [80]. A banda de absorção centrada em 2628 cm^{-1} e a banda centrada em 1716 cm^{-1} são associadas a vibração do tipo *bending* antissimétrico da unidade NH_3^+ [3].

Em torno de 1953 cm^{-1} foi observada uma banda com intensidade baixa, correspondente a uma vibração do tipo estiramento simétrico do $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático do cristal de L-fenilalanina ácido nítrico [67]. As bandas de absorção centradas em 1608 cm^{-1} , 1670 cm^{-1} foram classificadas como vibração do tipo deformação simétrica e antissimétrica da unidade NH_3^+ .

As bandas no infravermelho observadas em torno de 1495, 1471 e 1444 cm^{-1} são atribuídas a uma vibração do tipo estiramento do grupo COO^- . Esta vibração demonstra claramente existência do grupo carboxílico presente para o cristal de LFN. De acordo com Amalanathan *et al.* a banda de absorção centrada em 1495 cm^{-1} também pode estar associada a um estiramento da unidade C–C do anel fenil [67]. O modo vibracional do tipo estiramento C–C apresentou duas bandas de absorção, uma em torno de 960 cm^{-1} e a outra em torno de 1471 cm^{-1} .

A presença dos íons de fenilalanina na estrutura cristalina do LFN reflete-se na mistura das bandas heterogêneas com vibração do tipo estiramento da unidade C–O e a unidade C–O–H que gera modos vibracionais do tipo deformação no plano do anel e *bending* fora do plano do anel fenil. O resultado da mistura dessas bandas é o surgimento de uma fraca banda de absorção em torno de 1308 cm^{-1} associada a uma deformação da unidade C–OH no plano do anel fenil [67]. Observamos uma banda bem intensa em torno de 1363 cm^{-1} referente a uma deformação fora do plano da unidade OH do anel fenil, apontando para a presença dos íons de fenilalanina como citado anteriormente.

Vale ressaltar para o espectro de absorção no infravermelho do cristal de LFN o surgimento das bandas com número de onda em torno de 699 cm^{-1} e 960 cm^{-1} , o que ilustra claramente a presença da substituição de 1,4 do anel de benzeno. Uma observação interessante que contribui com essa substituição são as bandas 565 cm^{-1} e a banda centrada em 960 cm^{-1} , correspondentes a fortes vibrações do tipo *rocking* do CO_2^- e estiramento da unidade C–C.

Finalmente, os modos vibracionais do tipo *rocking* das unidades NO_3^- e CH_2 contribuem com o surgimento de duas bandas em torno de 745 e 854 cm^{-1} no espectro de absorção no infravermelho, respectivamente. De acordo com a classificação de M. Lydia *et al.* a banda de absorção em 745 cm^{-1} é devido a uma vibração do tipo *rocking* do CH_2 [3]. No entanto, os resultados teóricos de DFT realizados por Amalanathan *et al.* atribuem essa banda de absorção a um *bending* da unidade O–H fora do plano [67]. Uma observação importante é a existência dos modos de vibração do íon NO_3^- . Estas vibrações demonstram claramente a existência de L-fenilalanina na sua forma de sal com ácido nítrico.

4.2.3 Resultado de Análises Térmicas TG e DSC

As análises de TG/DSC para o material L-fenilalanina ácido nítrico foram realizadas na região de altas temperatura entre 35 °C e 300 °C em atmosfera de nitrogênio, numa taxa de aquecimento de 10 K/min. Os resultados das análises são mostrados na Figura 33. Na curva de DSC (ver Figura 33), observamos um evento endotérmico (que não é muito acentuado) em torno de 152 °C. De acordo com M. Lydia *et al*, este evento pode ser atribuído a evaporação das moléculas do solvente [3].

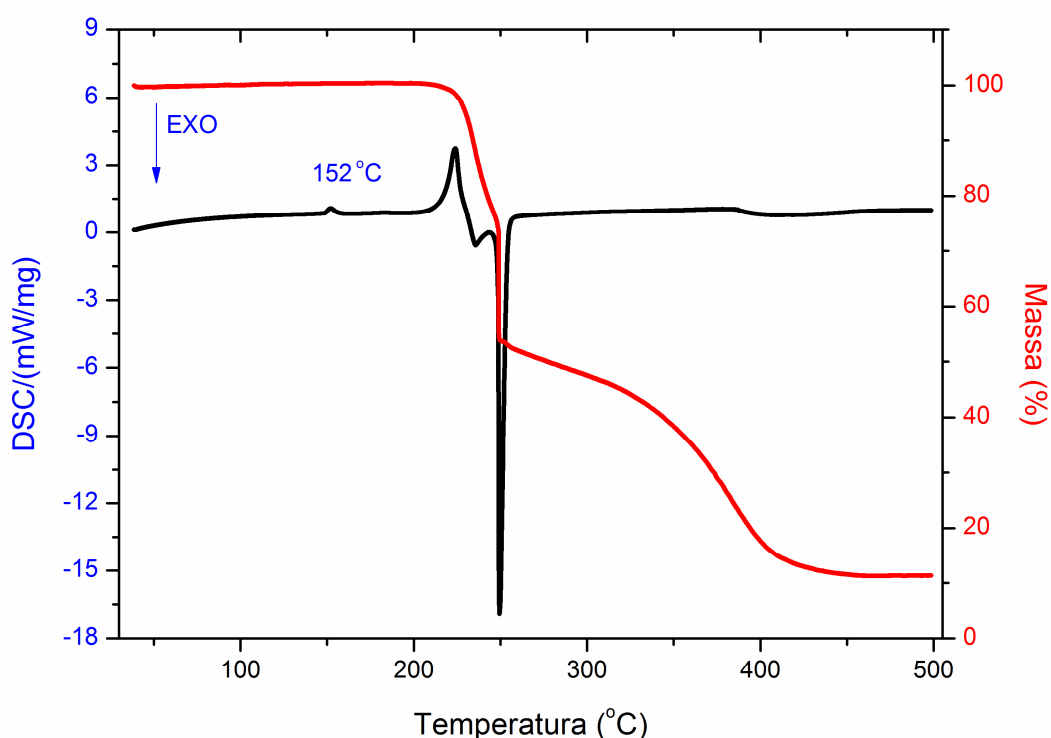


Figura 33 – Gráfico de análises térmicas TG/DSC para o cristal L-fenilalanina ácido nítrico.

Na curva de TG, é evidente que a amostra é estável até a temperatura em torno de 200 °C. A partir da temperatura 202 °C da curva de DSC, observamos um evento endotérmico que corresponde ao início da decomposição do cristal de LFN, enquanto que na curva de TG esse evento foi observado na faixa de temperatura entre 224–250 °C. O primeiro evento endotérmico à temperatura de 224 °C na curva de TG, corresponde à decomposição inicial do material. O segundo evento na curva de TG é um evento exotérmico acentuado à temperatura de 250 °C, este corresponde ao ponto de fusão do material. Neste intervalo de temperatura foi

observada uma variação de massa da amostra em torno de 47%, o que confirma o evento de decomposição do material nas curvas de TG/DSC.

4.2.4 FT-IR sob variação de temperatura para o cristal LFN

Um parâmetro termodinâmico importante que tem sido utilizado na investigação dos cristais de aminoácidos é a temperatura. Quando a temperatura é diminuída têm-se a tendência de aproximar os átomos e as moléculas de uma determinada estrutura cristalina, similarmente ao que acontece quando o material é submetido a altas pressões hidrostáticas. Apesar desta semelhança, os fenômenos são distintos por duas razões. Primeiramente porque a aplicação da pressão modifica apenas a distância das posições de equilíbrio dos átomos, enquanto, que a variação de temperatura modifica tanto a distância das posições de equilíbrio quanto à amplitude de vibração dos átomos em torno destas posições. Em segundo lugar, porque a aplicação da pressão aproxima muito mais os átomos do material do que o resfriamento. Nas frequências dos fônons encontram-se contribuições destes dois fenômenos [81].

O principal objetivo da investigação do espectro vibracional no infravermelho do material L-fenilalanina ácido nítrico, em tese, foi de verificar o comportamento das bandas ativas no infravermelho a baixas temperaturas. Procurou-se determinar anarmonicidade de alguns modos de absorção associados a vibrações de hidrogênio, como a torção do NH_3^+ , o *rocking* do COO^- , o íon de nitrato e inferir sobre eventuais mudanças estruturais.

Na Figura 34 apresentamos os espectros no infravermelho obtidos para o cristal L-fenilalanina ácido nítrico na região espectral entre 400 e 1000 cm^{-1} . As medidas foram realizadas sob variação de temperatura no intervalo de 293 K a 84 K (usamos um passo de 20 K entre cada medida).

Nessa região, em particular, observamos modificações nos espectros de absorção. A primeira modificação está relacionada com a redução da distância da largura de banda dos modos de absorção em toda a região espectral. Além disso, observamos que todas as bandas de absorção apresentaram um aumento da intensidade com a diminuição da temperatura, em outras palavras, o cristal de aminoácido sofreu acomodações de suas moléculas com o efeito térmico. Como a interação mais importante entre as moléculas é a ligação de hidrogênio, essa variação de temperatura deve ter produzido mudanças nas distâncias N-H...O.

A segunda modificação observada foi correspondente ao espectro da temperatura de 233 K. Nessa destacamos o surgimento de duas novas bandas (marcada com seta para baixo) de baixa intensidade, em torno de 627 e 637 cm^{-1} associadas à vibração do tipo *bending* antissimétrico e simétrico do íon NO_3^- . Outra modificação foi observada na banda em torno de 890 cm^{-1} (marcada com asterisco) referente a uma vibração do tipo estiramento do íon NO_3^- . À medida que diminuimos a temperatura essa banda se torna mais energética bem como aumenta a intensidade. Vale ressaltar que no espectro referente à temperatura de 293 K a intensidade dessa banda é tão baixa que praticamente não a visualizamos.

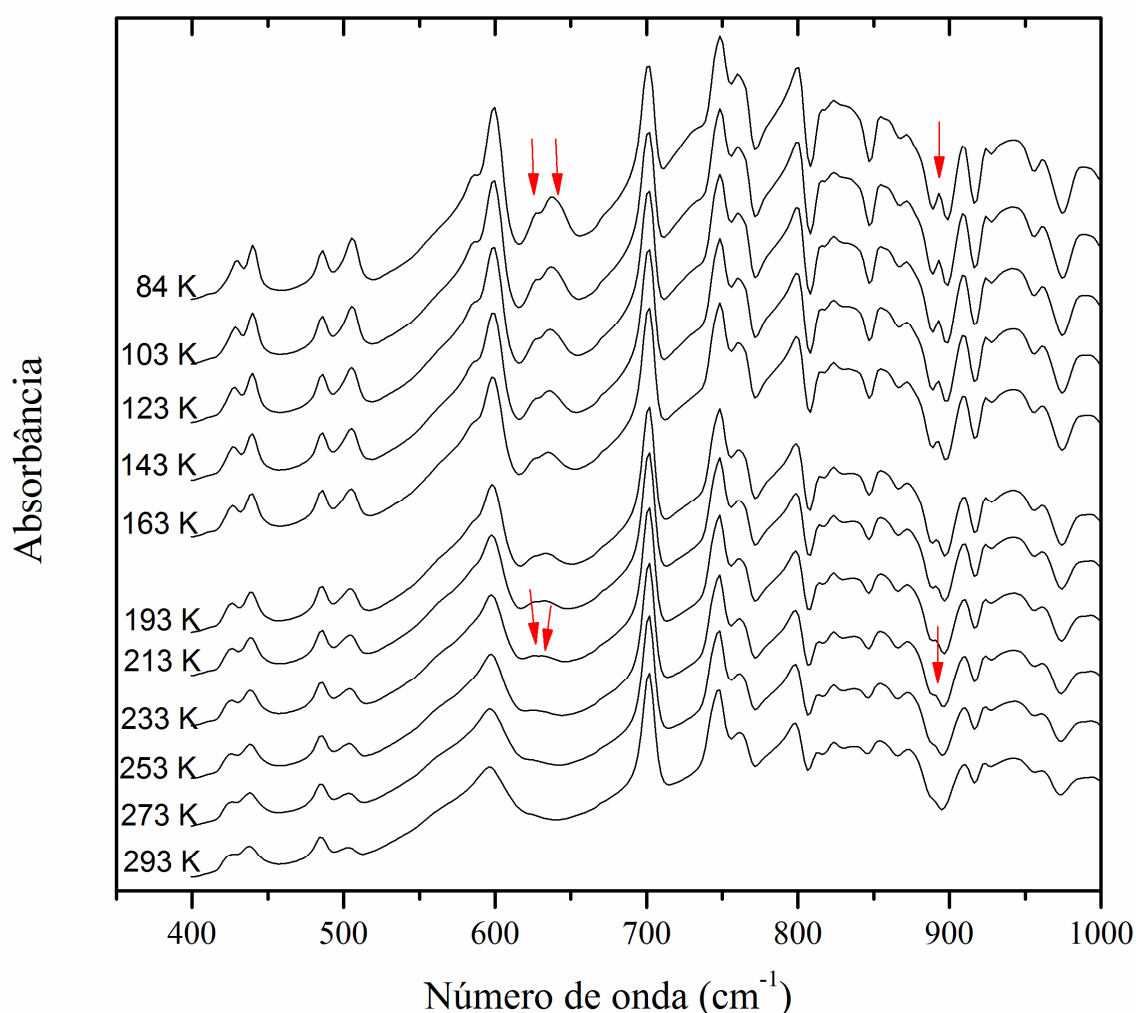


Figura 34 – Espectros de FT-IR para o cristal LFN com variação de temperatura, no intervalo entre 400 e 1000 cm^{-1} .

A Figura 35 mostra os espectros infravermelhos do cristal LFN no intervalo espectral entre 980 e 1440 cm^{-1} variando a temperatura entre 293 e 84 K. Nessa região espectral a

principal observação é o surgimento da banda de baixa intensidade em torno de 1078 cm^{-1} (marcada com uma seta para baixo) quando a temperatura se aproxima de 193 K. Esta banda foi identificada como uma vibração do tipo estiramento do C-H na molécula da L-fenilalanina. Outra observação interessante é para a banda em torno de 1304 cm^{-1} referente a uma *bending* do grupo C-OH; essa como consequência do resfriamento apresentou um aumento de intensidade claramente visível nos espectros entre 143 K e 84 K.

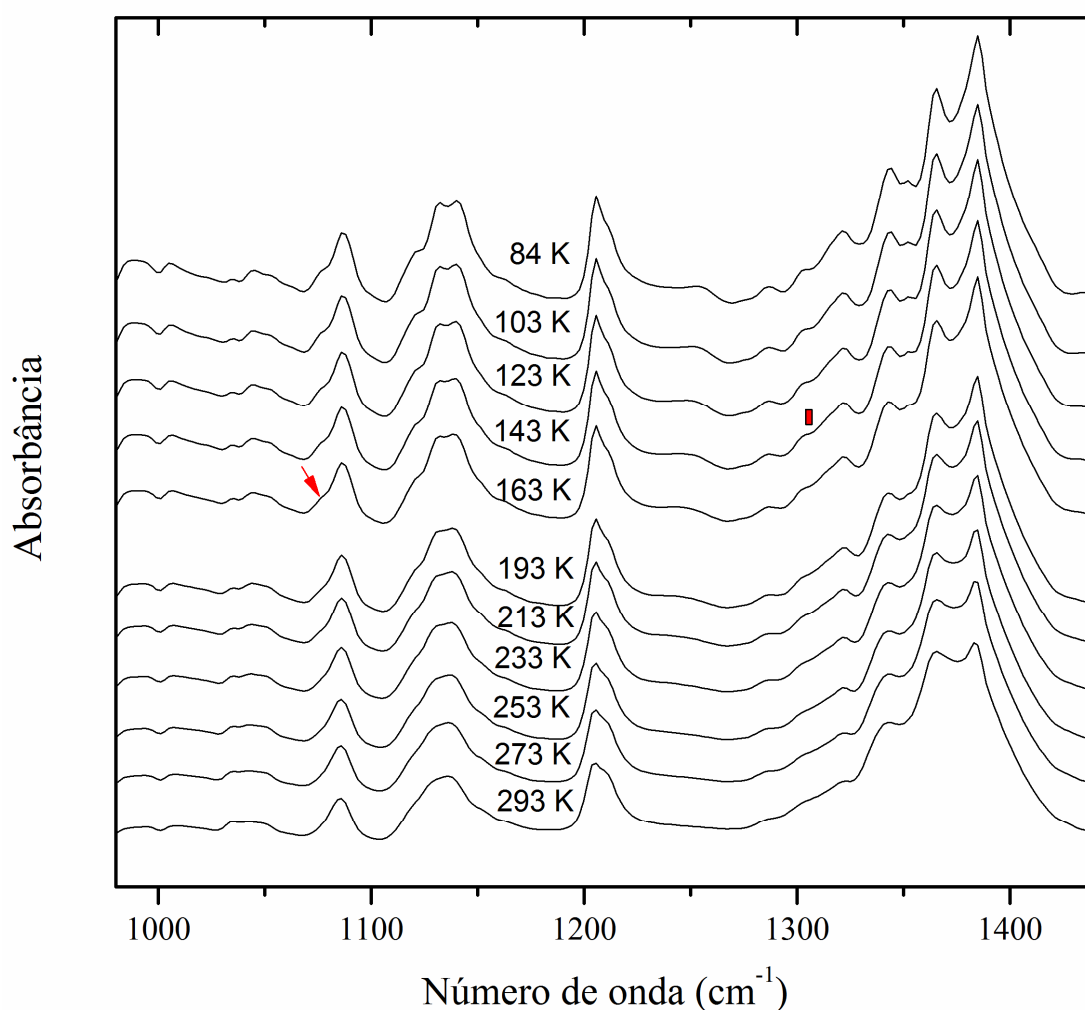


Figura 35 - Espectros de absorção para o cristal LFN com variação de temperatura, no intervalo entre 980 e 1420 cm^{-1} .

A Figura 36 apresenta os espectros de absorção para o cristal LFN no intervalo espectral entre 1420 – 1850 cm^{-1} . Para essa região podemos destacar o desaparecimento da banda de absorção no infravermelho em torno de 1445 cm^{-1} no espectro referente à temperatura de 193 K. Essa banda está associada a uma vibração do tipo estiramento do C=C

do anel aromático, no entanto, outra possibilidade é que essa banda esteja relacionada com uma vibração do tipo estiramento do grupo carboxílico (COO). Vale ressaltar, que mudanças significativas foram observadas para a região de baixo número de onda referente ao espectro de absorção de 193K.

À princípio, o conjunto de mudanças nos espectros de absorção para o cristal L-fenilalanina ácido nítrico apresentado nessa seção, podem ser interpretadas como decorrentes de um processo precursor da mudança estrutural do material.

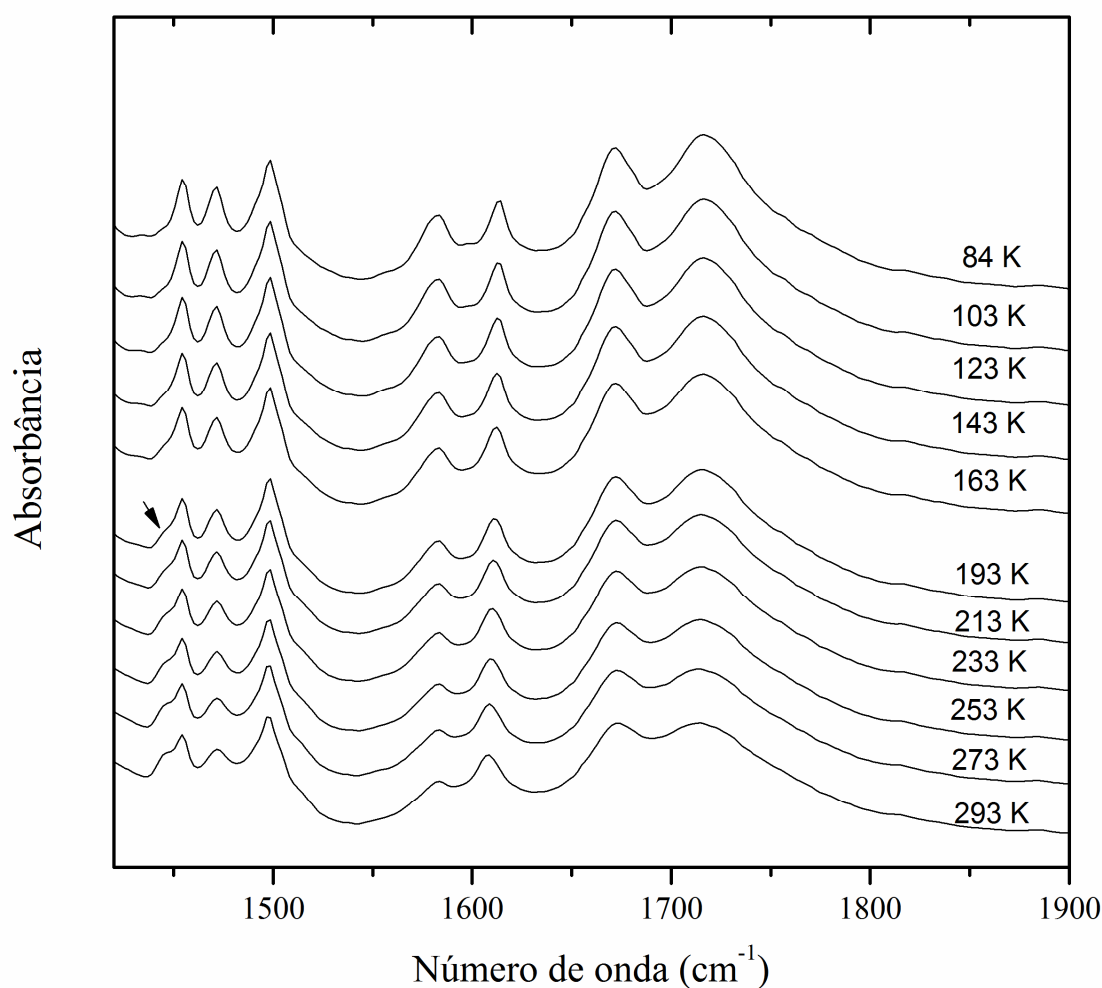


Figura 36 - Espectros de absorção para o cristal LFN com variação de temperatura, no intervalo entre 1420 e 1900 cm^{-1} .

Essa transição de fase estrutural a baixas temperaturas, caracterizada pelo surgimento das bandas de absorção em torno de 627 e 637 cm^{-1} à temperatura de 233 K, bandas essas referentes a vibrações do íon nitrato. Observamos ainda o surgimento da banda em torno de

1078 cm^{-1} à temperatura de 193 K, essa banda faz parte da unidade que participa da ligação de hidrogênio. Uma possível explicação para a ocorrência desta transição de fase é como segue: na temperatura ambiente o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico pertence à estrutura C_2 . A temperaturas abaixo de 193 K o cristal de LFN passaria a uma nova estrutura com simetria C_s . Um comportamento estrutural similar foi observado para o cristal da L-leucina, porém na temperatura de 353 K. Façanha *et al.* [82] estudaram o cristal de L-leucina sob variação de temperatura através de espalhamento Raman; os mesmos afirmam que quando a temperatura do cristal fosse se aproximando do ponto de transição um modo longitudinal óptico (LO) começaria a diminuir e na nova fase ele deixaria de existir levando a concluir que o material transitaria passando da fase estrutural C_2 para a nova fase estrutural C_s [82]. Obviamente, tal suposição exigirá a investigação de difração de raios-X no pó, para confirmar a ocorrência da transição de fase, bem como a investigação de difração de raios-X no monocristal, para confirmar a simetria da nova fase.

4.2.5 Difração de raios-x sob variação de temperatura para o cristal LFN

A transição de fase estrutural observada nos experimentos de infravermelho com variação de temperatura é corroborada pelas medidas de difração de raios-x no pó em função da temperatura realizadas no cristal da LFN (Figura 37), no intervalo de 293 K a 83 K.

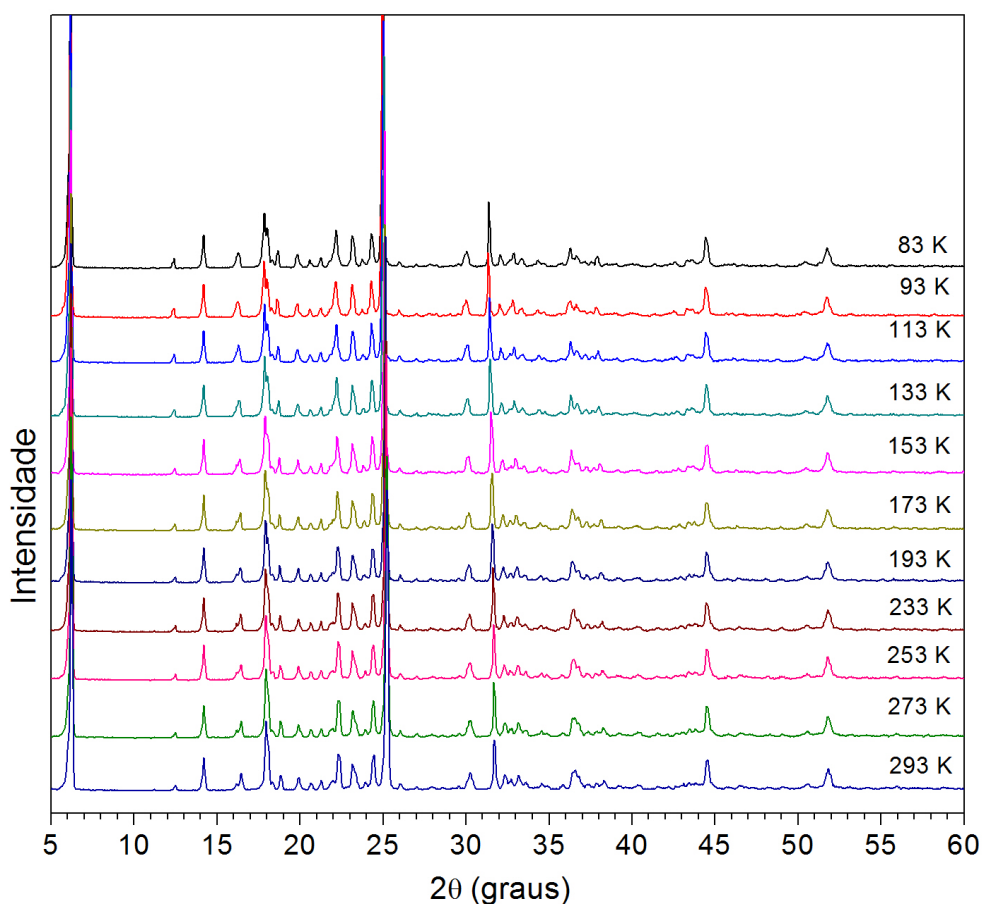


Figura 37 – Difratoograma do cristal LFN sob variação de temperatura entre 293 K e 83 K, na faixa entre 5 e 60 graus.

Destacamos na Figura 38 o difratograma proveniente das medidas de raios-x com variação de temperatura no intervalo entre 14 – 30 graus. Esse difratograma revela que a simetria do cristal de LFN se modifica no intervalo de temperatura entre 173 K a 133 K. Essa modificação é caracterizada por: (i) acoplamento do plano de difração em torno de $16,2^\circ$ (graus), (ii) *splitting* do plano de difração em torno de 18° (graus) e (iii) a perda de intensidade do plano em aproximadamente 22° (graus), (iv) o desaparecimento do plano em torno de $23,4^\circ$. O conjunto de modificações observadas na Figura 38 confirmaram a existência de uma transição de fase exibida pela L-fenilalanina ácido nítrico em função da temperatura.

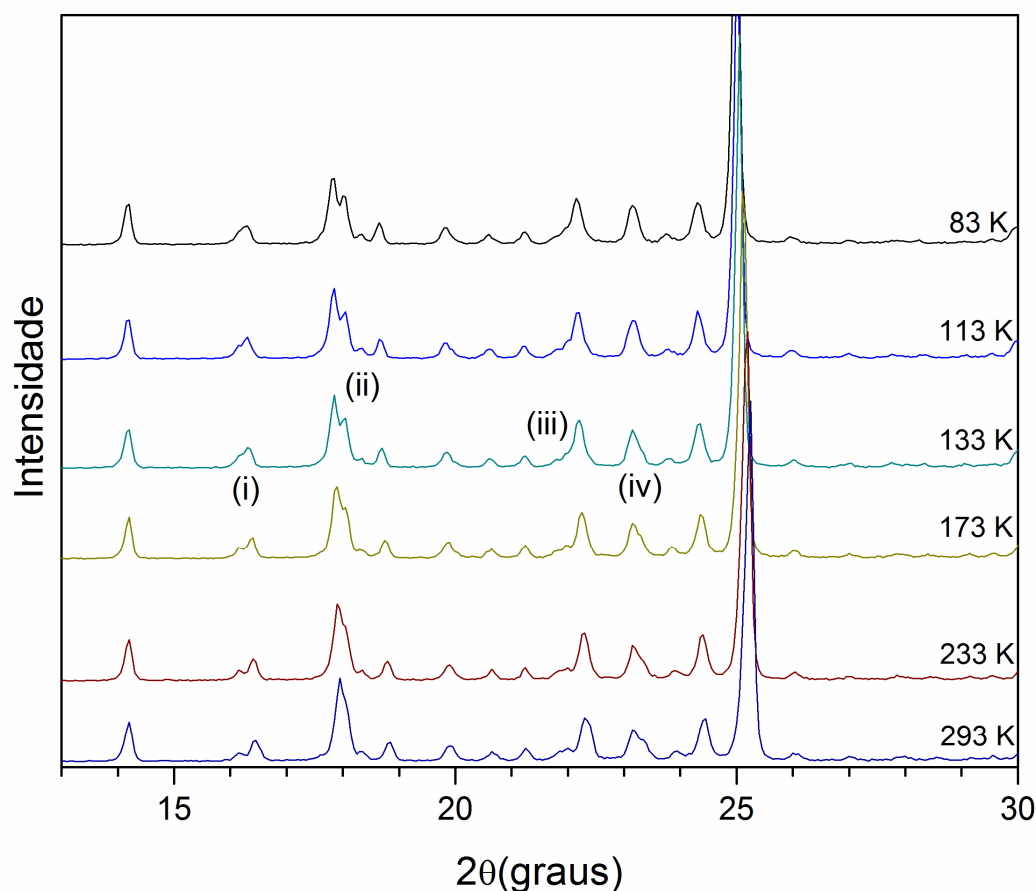


Figura 38 - Difratoograma do cristal LFN sob variação de temperatura 293 K e 83 K, na faixa entre 5 e 60 graus.

4.2.6 Experimento Raman a altas pressões hidrostáticas para o cristal L-fenilalanina ácido nítrico

Os experimentos Raman a altas pressões hidrostáticas no cristal de L-fenilalanina ácido nítrico foram realizados à temperatura ambiente nos ciclos de compressão e descompressão, no intervalo de pressão entre 0,0 e 8,0 GPa na região espectral entre 20 – 1200 cm^{-1} . A ausência do intervalo espectral de 1250 – 1700 cm^{-1} se deve ao fato desta região apresentar um pico muito intenso referente ao diamante na região entre 1250 a 1380 cm^{-1} ; a intensidade deste pico inibe a visualização dos demais modos vibracionais da amostra do cristal de LFN nesta região. No entanto, para o intervalo espectral entre 2800 – 3200 cm^{-1} não temos uma visualização clara dos modos vibracionais do cristal de LFN, devido aos modos

dessa região coincidirem com uma banda larga relacionada ao fluido hidrostático nujol, utilizado no experimento.

Nosso objetivo em realizar esse estudo foi de tentar compreender, indiretamente, o efeito da pressão na (i) redução das distâncias interatômicas do material, (ii) redução do volume, (iii) alterações nas intensidades relativas das bandas e (iv) como as moléculas se rearranjam na estrutura cristalina. Nesta seção discutiremos os efeitos da aplicação de altas pressões hidrostáticas para os dois ciclos, de compressão e descompressão.

Nas Figura 39 apresentamos a evolução dos espectros Raman do cristal de LFN para o intervalo de pressão entre 0,0 e 8,0 GPa na região espectral de 20 – 300 cm^{-1} . Esta região espectral é de grande relevância para se obter informações sobre a simetria do cristal. O espectro obtido à pressão ambiente para a amostra dentro da cela de pressão é o espectro referente à pressão de 0,0 GPa.

Nesta região espectral são encontradas as bandas relacionadas aos modos externos ($\nu < 190 \text{ cm}^{-1}$) [83] e alguns modos internos da molécula, tais como torção do íon carboxila (COO^-) e torção do grupo metila (CH_3). Com o aumento da pressão hidrostática observamos mudanças na intensidade relativa das bandas da região de mais baixa frequência. Nesta região espectral é importante relatar que entre 0,0 GPa e 0,6 GPa ocorrem mudanças nos modos vibracionais de baixa energia.

No espectro da Figura 39 para os valores de pressão em aproximadamente 0,6 GPa foram observadas modificações na região espectral entre 20 e 60 cm^{-1} , onde é possível observar o colapso dos modos A ($\sim 23 \text{ cm}^{-1}$, modo da rede) e B ($\sim 30 \text{ cm}^{-1}$, modo da rede) em um único modo. Um comportamento similar foi observado para as bandas C ($\sim 42 \text{ cm}^{-1}$, modo da rede) e D ($\sim 53 \text{ cm}^{-1}$, modo da rede), essas duas bandas também se colapsam em um único modo. Entretanto, no caso das bandas C e D é provável que esteja ocorrendo um cruzamento de modos, haja vista que nos espectros de 0,6 e 1,2 GPa ocorra um aumento da intensidade do pico e depois novamente uma separação das bandas. Essas mudanças podem ser um reflexo do comportamento do modo vibracional associado aos estiramentos da molécula de CH_2 na região de média frequência, que é bastante sensível a mudanças conformacionais. Além disso, para esse mesmo valor de pressão observamos que os demais modos sofrem uma descontinuidade nos números de onda, o que nos dá indícios de uma transição de fase neste intervalo de pressão.

Mudanças relevantes foram observadas nos espectros do cristal de LFN no intervalo de pressão entre 1,2 GPa e 4,9 GPa. Na Figura 39 observamos o aumento de intensidade da banda em torno de 85 cm^{-1} referente ao modo de rede.

No espectro referente à pressão de 2,9 GPa observamos o aparecimento do modo com número de onda em $\sim 120\text{ cm}^{-1}$. Observamos também que o modo com número de onda em torno de 140 cm^{-1} (com seta para cima) apresenta intensidade baixa desde a pressão ambiente até a pressão de 1,7 GPa. No entanto, no espectro relacionado à pressão 2,9 GPa esta banda está mais evidente. Tal banda, com o aumento da pressão, apresenta descontinuidade. Outra observação importante é que o modo F, com número de onda em torno de 175 cm^{-1} , divide-se em dois modos (modo F e modo G) presentes nos demais espectros acima de 2,9 GPa com baixa intensidade.

A banda em torno de 185 cm^{-1} apresenta perda de intensidade com o aumento da pressão, ela está associada a uma vibração do tipo torção do íon carboxila. Para esta banda em particular, observa-se sua presença até o espectro a pressão 1,7 GPa. Para o espectro referente a pressão de 2,9 GPa esta não é mais visível. Vale ressaltar ela aparece de uma forma mais nítida no espectro referente à pressão ambiente (0,0 GPa).

A maioria dos números de onda dos modos do cristal LFN no espectro Raman a 2,9 GPa apresentam descontinuidade. Tal comportamento está relacionado com as mudanças nas energias e interações interatômicas provocadas pela aplicação de altas pressões hidrostáticas. O aumento das frequências ocorre devido à redução das distâncias interatômicas, produzindo um aumento das constantes elásticas (o que em uma analogia clássica para uma rede cristalina corresponde ao enrijecimento das molas) [84].

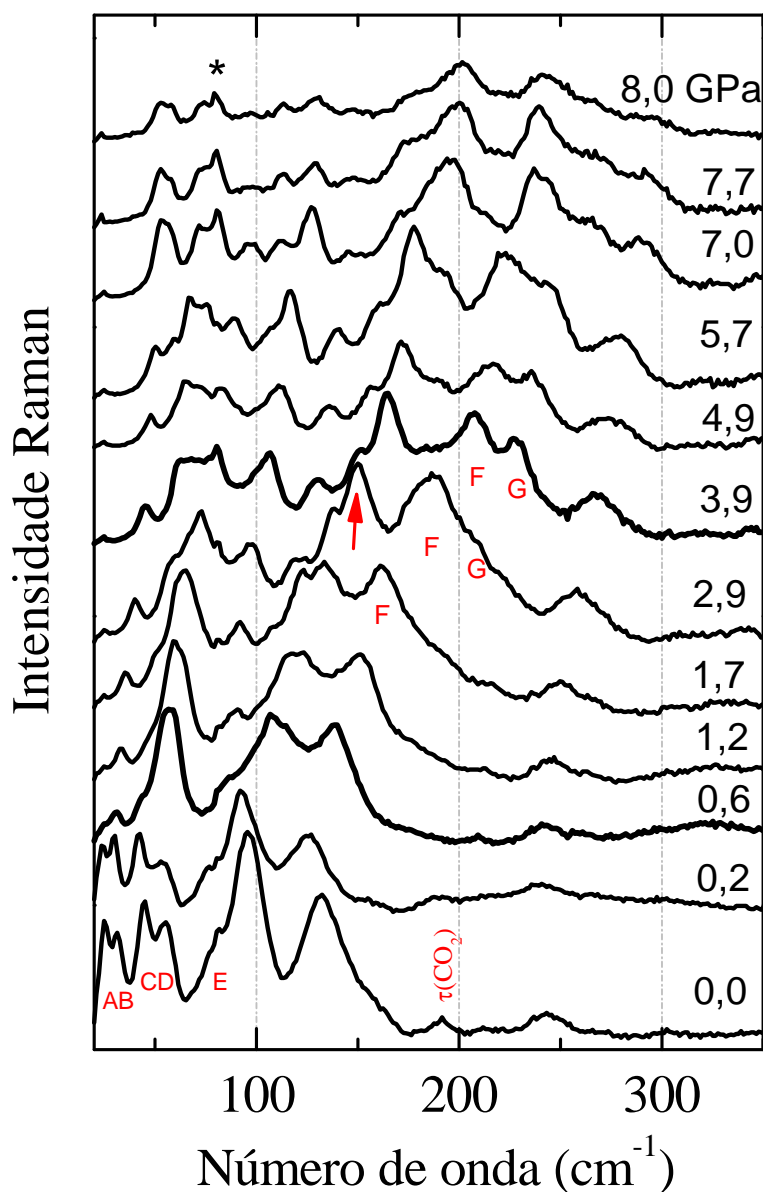


Figura 39 - Espectros Raman do cristal L-fenilalanina ácido nítrico na região espectral entre 20 cm^{-1} e 300 cm^{-1} no intervalo de pressão entre $0,0\text{ GPa}$ e 8 GPa . Os números sobre os espectros são os respectivos valores de pressão na unidade de GPa . A marcação com o símbolo (*) em torno de 70 cm^{-1} esta relacionada a um pico plasma do laser.

Para o intervalo de pressão entre $5,7$ a $8,0\text{ GPa}$, observamos que o modo em torno de 50 cm^{-1} divide-se em dois modos na pressão próxima de $7,7\text{ GPa}$; além disso, observamos mudanças contínuas em toda região espectral como o alargamento e variação de intensidade de algumas bandas. Entre o intervalo de pressão de $7,0$ e $8,0\text{ GPa}$, o modo com número de

onda de $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$ (modo da rede) sofre uma perda de intensidade dificultando a sua visualização no espectro Raman a 8,0 GPa. É importante resaltar que os modos nesta região espectral são associados com vibrações da rede, no entanto, as modificações observadas nestes modos podem ser associadas com transições de fase sofridas pelo cristal como verificado em outros cristais de aminoácidos [85,86,87,88,89]. Tais modificações observadas nos espectros do cristal de LFN sugerem que o cristal sofre uma transição de fase em torno de 0,6 GPa, além de uma modificação no intervalo de pressão entre 2,9 e 3,9 GPa. No que diz respeito a esta última, está claro que também é uma transição de fase acompanhada de uma mudança conformacional das moléculas na célula unitária do cristal de LFN.

As Figura 40 e Figura 41 apresentam os espectros Raman para o cristal L-fenilalanina ácido nítrico no intervalo de pressão entre 0,0 GPa e 8,0 GPa para na região espectral $470 - 650 \text{ cm}^{-1}$ e o gráfico do ω versus P para estes intervalos. Os valores de número de onda foram obtidos através da deconvolução de lorentziana dos espectros Raman no intervalo completo de pressão e número de onda.

Nesta região espectral observamos a presença da banda em torno de 490 cm^{-1} referente à vibração do tipo *rocking* do íon NH_3 e/ou associada a uma torção do anel fenil. Observamos que após a pressão de 2,9 GPa ocorre o desdobramento deste modo em dois novos modos, formando assim um dubleto. O modo de maior número de onda $\sim 505 \text{ cm}^{-1}$ foi classificado como uma deformação do CO_2 . Entre o intervalo de pressão 3,9 e 8,0 GPa observamos que durante a compressão ambas as bandas Raman apresentam um *blue shift*, ou seja, a frequência de vibração do modo Raman aumenta com o aumento da pressão. Este efeito é reportado na literatura para alguns cristais de aminoácidos submetidos a altas pressões hidrostáticas, destacamos aqui os cristais de taurina, L-leucina, L-treonina e L-asparagina monohidratada onde as bandas Raman referente ao modo vibracional $\tau(\text{NH}_3^+)$ apresentam *blue shift* (deslocamento das bandas para frequência mais altas energias). Este efeito foi interpretado como estando relacionado com as dimensões da célula unitária do cristal. Nas situações onde ocorrem *blue shift*, as dimensões médias das ligações de hidrogênio são maiores que $2,86 \text{ \AA}$, enquanto no caso em particular da L-alanina ocorre um *red shift* (deslocamento das frequências das bandas para mais baixas energias) [14], neste caso as dimensões médias das ligações de hidrogênio são de $2,83 \text{ \AA}$. Nos casos das ligações mais longas o efeito da pressão seria diminuir as ligações de hidrogênio, enquanto nos casos de ligações mais curtas não seria aproximar os átomos de N e O na ligação N-H...O, mas afastar os átomos N, H e O de uma linha reta [90]. Para o cristal de LFN, espera-se que as dimensões

médias das ligações de hidrogênio sejam da ordem de 2,86 Å ou maiores. Lembremos que neste caso o resultado do refinamento Rietveld para o cristal de LFN nos mostram (i) que os dois ácidos carboxílicos interagem por ligações de hidrogênio, com uma distância característica de 2,428 Å e (ii) a amina não protonada, interage com o nitrato por ligações de hidrogênio com uma distância de 2,820 Å. Esse fato pode sugerir que o tamanho destas ligações de hidrogênio também esteja sendo reduzido com o aumento da pressão e, portanto, não apresentando o comportamento observado para as ligações menores que 2,83 Å. Vale ressaltar a ocorrência da separação contínua das duas bandas do dubleto com o aumento da pressão até 8,0 GPa que foi o máximo valor de pressão neste experimento. Em tese, o contínuo aumento da separação desse modo estaria associado a um contínuo rearranjo das moléculas de L-fenilalanina ácido nítrico na célula unitária do cristal.

Para este mesmo intervalo de pressão destacamos ainda um comportamento similar para o modo de número de onda de 622 cm^{-1} associado a uma vibração do tipo dobramento antissimétrico do íon NO_3^- [67]. Inicialmente este modo é um pouco assimétrico até a pressão de 1,7 GPa, que claramente pode ser visto como um dubleto, haja visto que um ajuste por lorentzianas foi realizado com dois picos (observar a Figura 41). Entretanto, o mais importante para esta discussão é o fato que a partir da pressão de 2,9 GPa ocorre um *splitting* deste modo, o que corresponde ao levantamento de degenerescência. Os dois novos modos, um em torno de 627 cm^{-1} e o outro com número de onda de $\sim 631 \text{ cm}^{-1}$, foram classificados como vibração do tipo dobramento antissimétrico e simétrico do NO_3^- . Estas vibrações demonstram claramente a existência de L-fenilalanina com ácido nítrico.

A partir de 5,7 GPa outro fenômeno importante ocorre no espectro Raman para o modo em torno de 627 cm^{-1} associado a uma vibração de dobramento antissimétrico do íon NO_3^- , neste observamos um *splitting* da banda Raman em dois modos. A separação de bandas associadas a modos internos pode ter como causas (a) a ocorrência de transição de fase estrutural [21] ou (b) o aumento da intensidade da força de ligações devido ao decréscimo do espaçamento da rede cristalina [91]. Neste caso, é muito provável a ocorrência da hipótese (a) porque podemos observar que as bandas relacionadas ao modo vibracional de dobramento antissimétrico do íon NO_3^- apresentam deslocamentos para maiores números de onda nos espectros Raman. Obviamente, para confirmar tal hipótese seria necessário se observar também modificações na região dos modos externos.

O conjunto dessas mudanças nos espectros Raman condiz com o comportamento observado para outros cristais de aminoácidos relatados na literatura, onde o radical

carboxílico (CO_2) e amina (NH_3) são afetados diretamente pelas mudanças estruturais sofridas pelos cristais de aminoácidos quando submetidos a altas pressões. Dentre os vários estudos existentes, podemos citar a análise da vibração de torção do NH_3^+ dos cristais de L-alanina, L-leucina, L-serina e L-treonina sob altas pressões, em que as ligações de hidrogênio apresentaram modificações em associação a esses modos vibracionais [90].

Além das observações citadas acima, também ocorre perda de intensidade para todos os modos do intervalo espectral de entre $470 - 650 \text{ cm}^{-1}$. Neste caso, essas mudanças estão associadas a uma transição de fase estrutural ou mesmo uma mudança conformacional das moléculas na célula unitária.

A Figura 42 apresenta a evolução dos espectros Raman do cristal de LFN sob altas pressões hidrostáticas ($0 - 8 \text{ GPa}$) na região espectral $700-920 \text{ cm}^{-1}$, enquanto que o gráfico de ω versus P para os modos nesta região é apresentado na Figura 43. Essa região é compreendida por modos associados às vibrações dos grupos: $\gamma(\text{CH}_2)$, *rocking* do NO_3 e *bending* do C-C. Nessa região espectral, com o aumento da pressão alguns modos sofrem mudanças abruptas. Primeiramente, observa-se uma mudança nas intensidades relativas de praticamente todos os modos Raman com o efeito da pressão. O modo em torno de 730 cm^{-1} associado a uma vibração do tipo $\gamma(\text{CH}_2)$ apresenta uma diminuição de intensidade contínua com o aumento da pressão.

Entre $0,0 \text{ GPa}$ e $0,6 \text{ GPa}$, observa-se que o modo com número de onda de aproximadamente 750 cm^{-1} associado a uma vibração $\gamma(\text{CH}_2)$ apresenta mudanças significativas com a compressão. Essa banda apresenta uma descontinuidade para valores de maior frequência no gráfico do ω versus P , além disso, há uma notável perda de intensidade (de aproximadamente 50%) neste modo quando a pressão $0,6 \text{ GPa}$ é atingida. Observamos também que a banda com número de onda em torno de 803 cm^{-1} torna-se mais energética entre o intervalo de pressão de $0,0$ e $1,2 \text{ GPa}$.

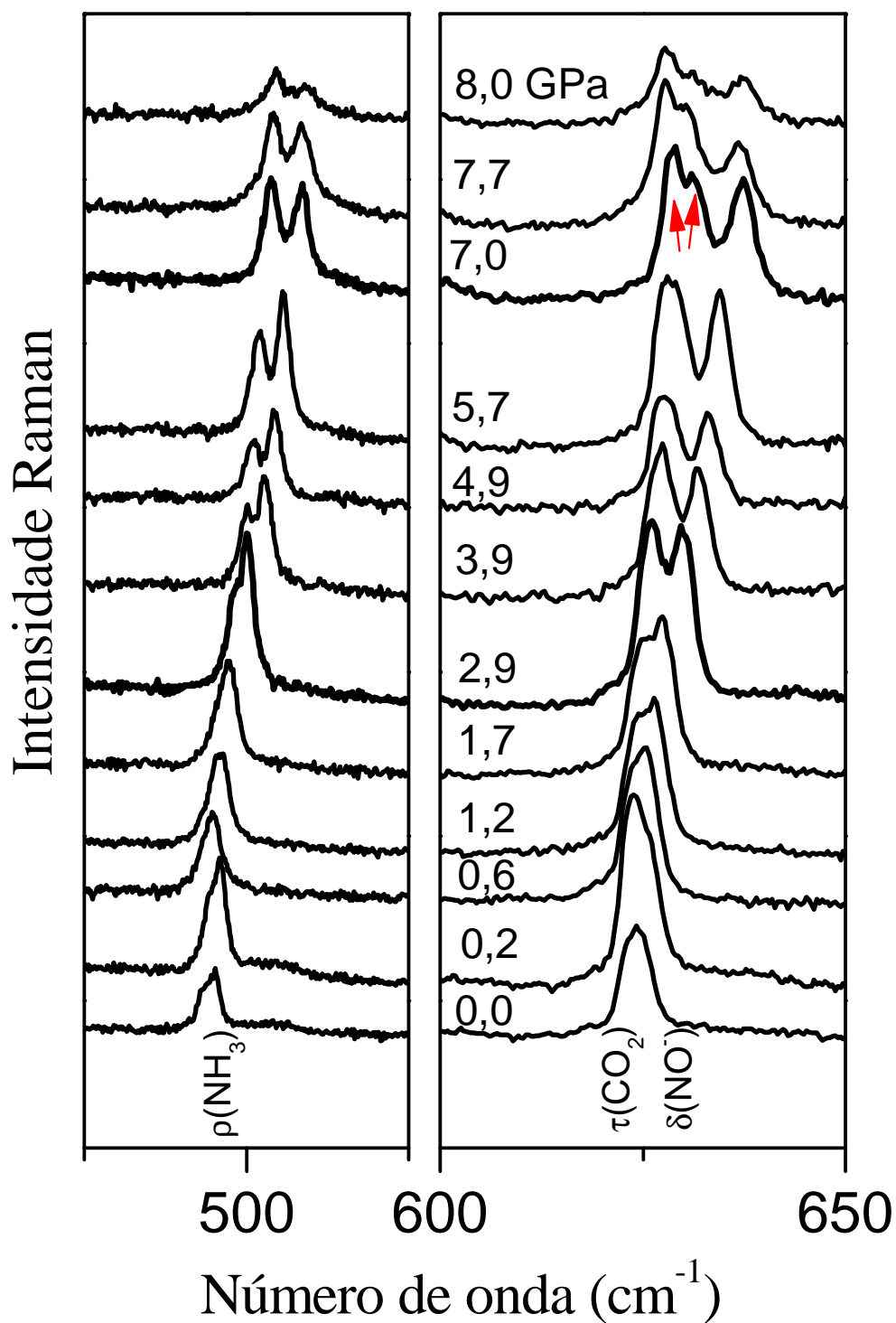


Figura 40 - espectros Raman do cristal L-fenilalanina ácido nítrico na região entre 480 cm⁻¹ e 650 cm⁻¹ no intervalo de pressão entre 0,0 GPa e 8 GPa. Os números sobre os espectros são os respectivos valores de pressão em GPa.

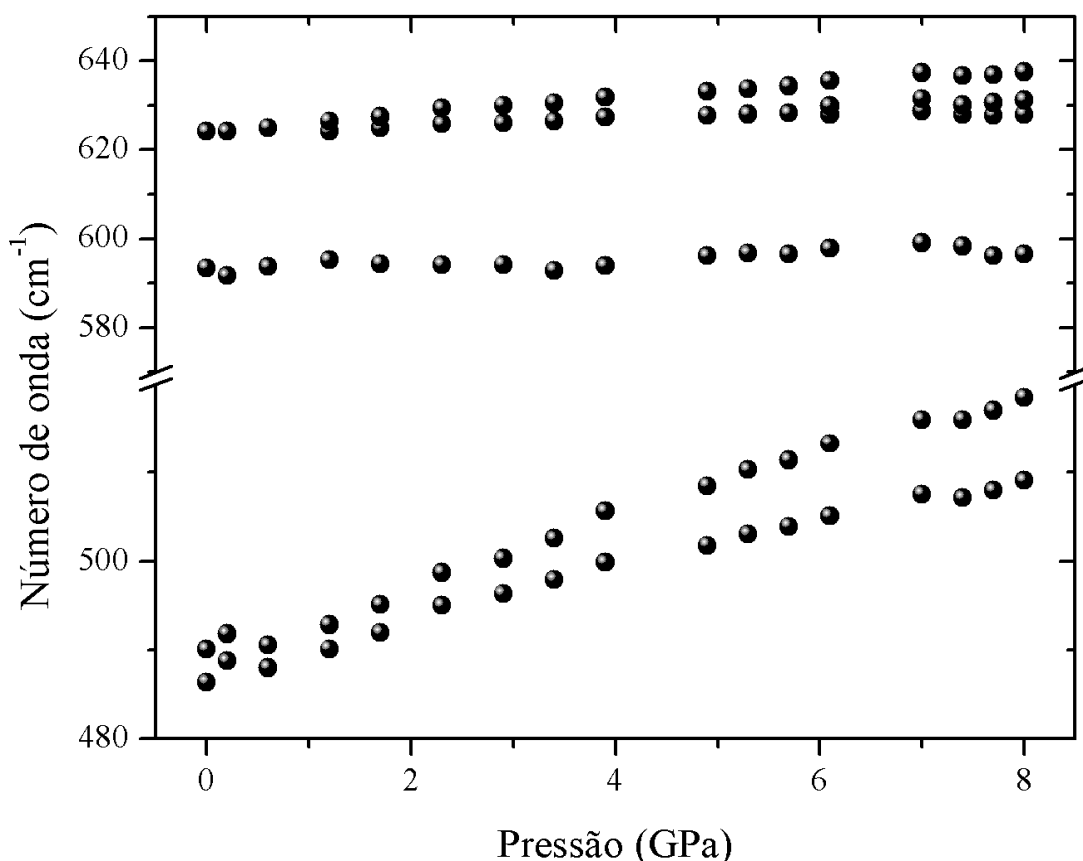


Figura 41 – Gráfico da dependência dos números de onda dos modos Raman, no intervalo espectral entre 480 e 650 cm^{-1} , observados para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico com o aumento da pressão.

Algumas mudanças interessantes ocorrem para as bandas em torno de 764 cm^{-1} e 769 cm^{-1} , referentes a uma vibração assinalada como *rocking* do CH_2 . Elas inicialmente formam um dubleto, mas no intervalo de pressão entre 0,2 e 0,6 GPa se tornam um singleto. Neste caso, temos duas moléculas equivalentes do *rocking* CH_2 . Pela teoria de grupos aplicada a este material, as moléculas estão ocupando sítios distintos C_1 (uma observação importante é que esse grupo cabe infinitos sítios a). No entanto, temos que essas duas moléculas equivalentes passam a ocupar o mesmo sítio C_1 . Estas mudanças acontecem exatamente no mesmo intervalo de pressão onde nos espectros referente aos modos externos (veja a Figura 39) havíamos cogitado a ocorrência de uma primeira transição de fase.

Todo o conjunto de modificações nos espectros Raman na região dos modos internos e as modificações observadas nos espectros Raman na região de baixa energia (modos da rede) nos leva a concluir que entre 0,0 e 0,6 GPa o referido cristal sofre uma primeira transição de fase estrutural.

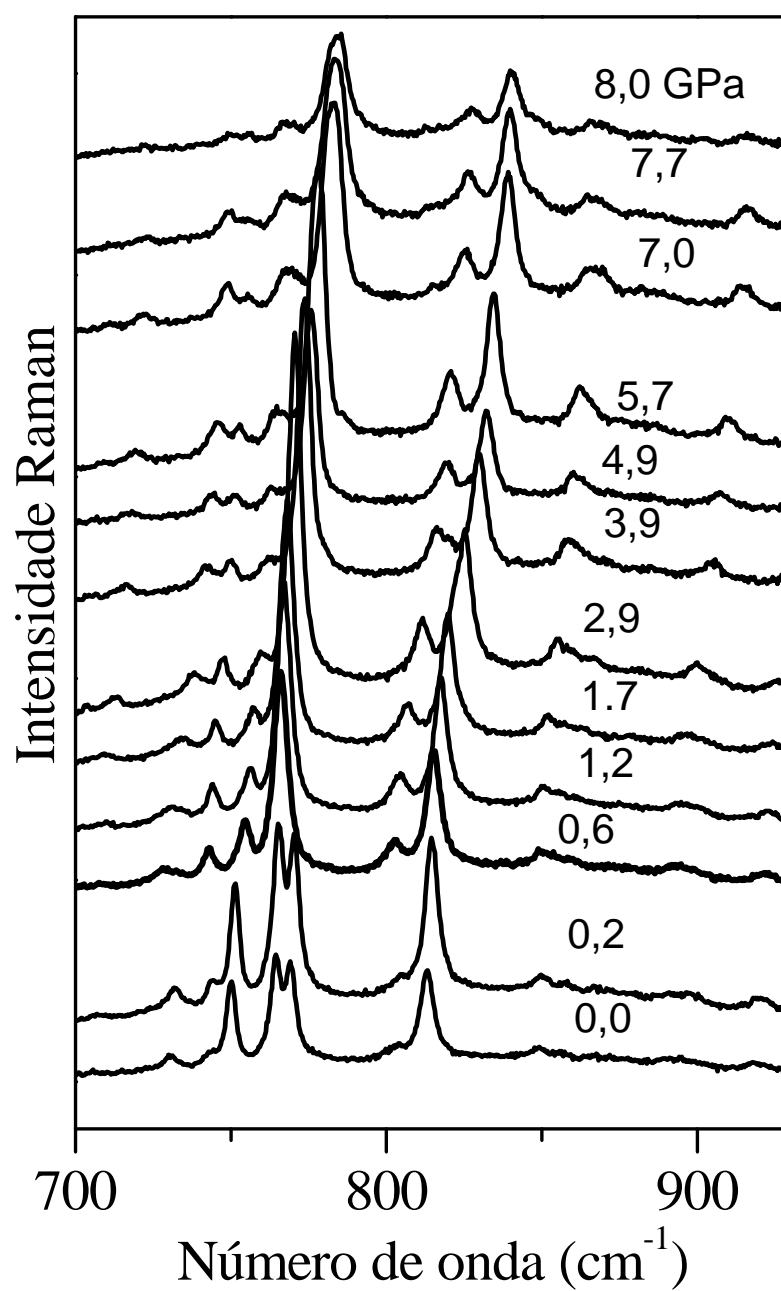


Figura 42 - espectros Raman do cristal L-fenilalanina ácido nítrico na região entre 690 cm⁻¹ e 920 cm⁻¹ no intervalo de pressão entre 0,0 GPa e 8,0 GPa. Os números sobre os espectros são os respectivos valores de pressão em GPa.

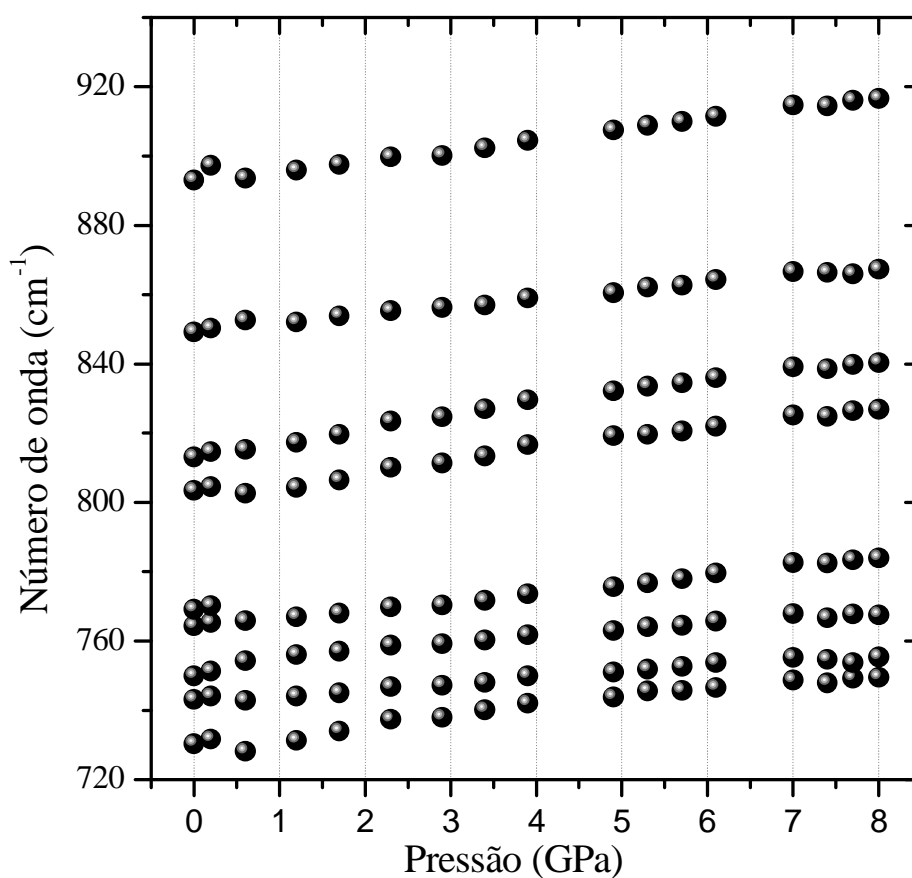


Figura 43 - Gráfico da dependência dos números de onda dos modos Raman, no intervalo espectral entre 720 e 940 cm^{-1} , observados para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico com o aumento da pressão.

A Figura 44 apresenta o gráfico da evolução dos espectros Raman do cristal de L-fenilalanina ácido nítrico com variação da pressão na região espectral entre 950 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} . Essa região espectral é compreendida por bandas associadas à vibração do tipo estiramento do C-C e do C-H, e deformação do anel benzeno. Os espectros dessa região podem apresentar informações importantes sobre as mudanças conformacionais das moléculas do cristal de LFN.

Entre 0,0 GPa e 0,6 GPa observam-se algumas modificações nos espectros Raman. A primeira mudança foi observada para a banda em torno de 956 cm^{-1} (marcada com uma seta apontando para cima) que foi classificada como uma vibração do estiramento da unidade C-C e apresenta baixa intensidade à pressão ambiente. Nota-se que a partir da pressão de 0,6 GPa essa banda desaparece. Um comportamento similar ocorre para a banda de número de onda

em torno de 974 cm^{-1} (seta apontando para cima) associado a uma vibração do tipo estiramento do C-H fora do plano do anel fenil, que apresenta uma perda de intensidade contínua com o aumento da pressão; após a pressão de 5,7 GPa a intensidade dessa banda é totalmente nula.

A segunda mudança foi observada para a banda com número de onda em torno de 992 cm^{-1} associada à vibração do tipo *bending* do C-H fora do plano do anel fenil, que sofre uma perda de intensidade no intervalo de pressão entre 3,9 e 8,0 GPa. Além disso, esta apresenta um desvio abrupto para maior número de onda com o aumento da pressão; nota-se que no espectro Raman a 0,0 GPa essa banda está em torno de 992 cm^{-1} , na segunda fase essa banda possui número de onda em torno de 1004 cm^{-1} . Observa-se ainda um alargamento desta banda. Tais modificações contribuem fortemente para confirmar que entre 0,0 e 0,6 GPa ocorre a primeira transição de fase para o cristal de LFN.

Mudanças significativas foram observadas para a banda em torno de 1004 cm^{-1} associada à vibração do tipo *bending* do C-H fora do plano do anel fenil ou a uma vibração do tipo deformação do anel benzeno. Tal banda sofre um *blue shift* de vários cm^{-1} . Isto pode ser melhor entendido pela Figura 43, onde se observam mudanças na inclinação das curvas dos valores dos números de onda em função da pressão. No espectro Raman relacionado à pressão de 8,0 GPa essa banda possui o número de onda em torno de 1015 cm^{-1} (um deslocamento de $\sim 11\text{ cm}^{-1}$), ver Figura 45.

No espectro tomado a 7,0 GPa, destacamos o aparecimento de duas novas bandas (marcada com uma seta para cima) de baixa intensidade, correspondentes a modos Raman que antes não eram vistos nos espectros, sendo agora ativos. Essas duas novas bandas, uma em torno de 1028 cm^{-1} associada a uma vibração do tipo estiramento do C-C e a outra com número de onda em torno de 1066 cm^{-1} foi classificada como vibração do tipo estiramento da ligação do C-H fora do plano do anel benzeno da molécula de L-fenilalanina. Vale ressaltar que as duas novas bandas Raman são visíveis, mantendo a baixa intensidade até o espectro de mais alta pressão ($P = 8,0\text{ GPa}$) obtido nos experimentos deste material.

Além das observações citadas acima, outra observação que podemos destacar é para as bandas em torno de 1034 e 1054 cm^{-1} , que são referentes às vibrações do tipo deformação no plano do anel benzeno e estiramento do C-H. Após a pressão 5,7 GPa observa-se o aumento da largura de banda e a diminuição da intensidade com o efeito da pressão.

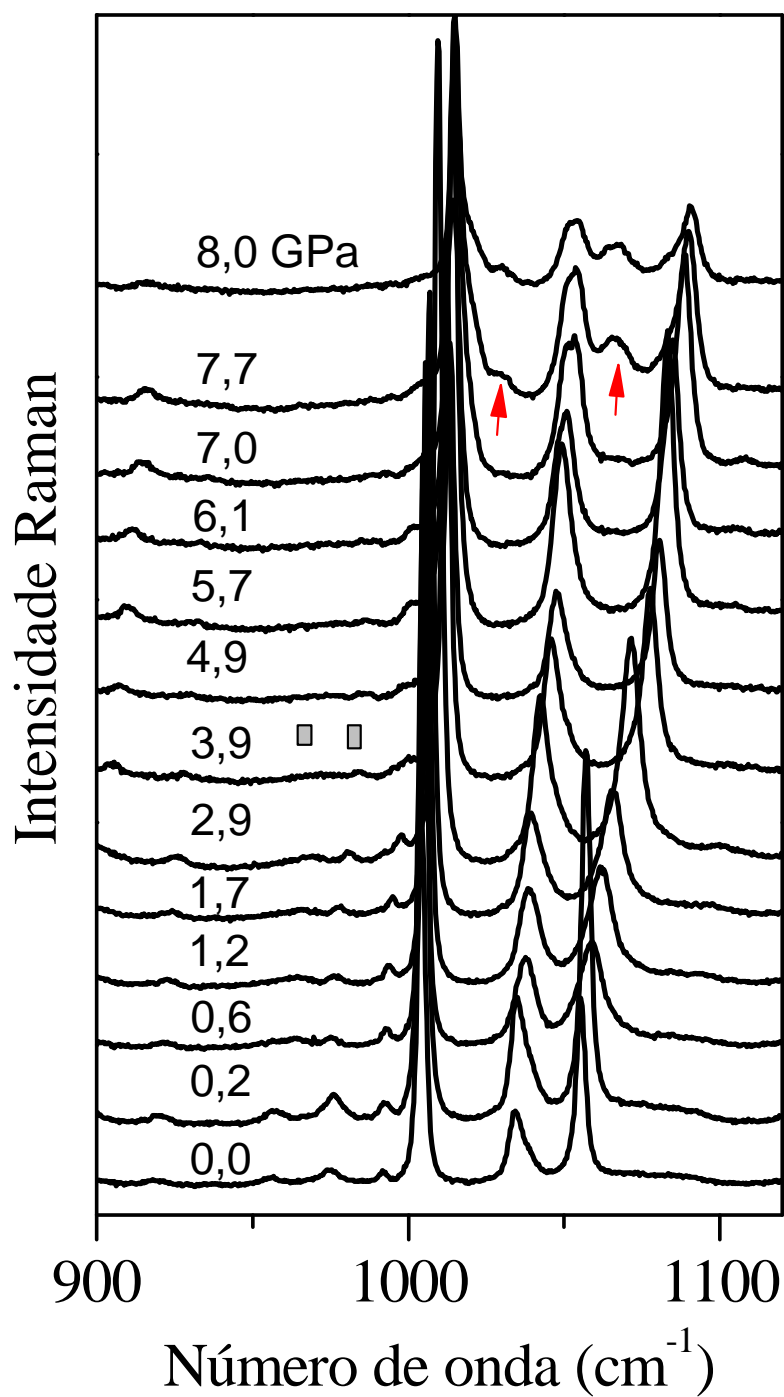


Figura 44 - Espectros Raman do cristal L-fenilalanina ácido nítrico na região entre 930 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} no intervalo de pressão entre $0,0 \text{ GPa}$ e $8,0 \text{ GPa}$. Os números sobre os espectros são os respectivos valores de pressão em GPa.

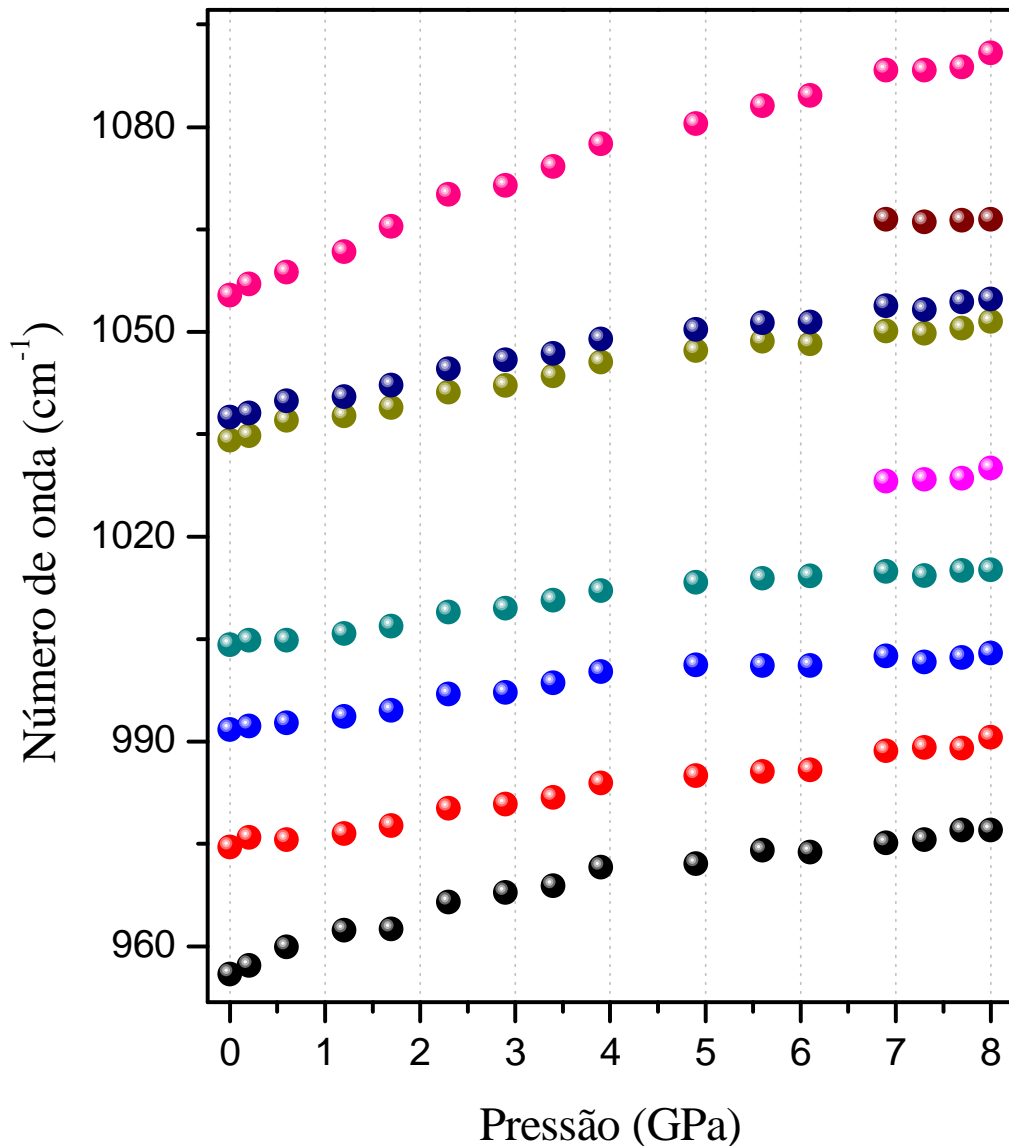


Figura 45 - Gráfico da dependência dos números de onda dos modos Raman, no intervalo espectral entre 940 e 1100 cm^{-1} , observados para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico com o aumento da pressão.

Nota-se que esses modos apresentam uma descontinuidade significativa para maiores número de onda com o aumento da pressão. Por exemplo, esses modos apresentam mudanças contínuas na inclinação das curvas dos números de onda em função da pressão; no espectro de 8,0 GPa os novos valores desses modos são 1053 cm^{-1} e a segunda banda 1090 cm^{-1} . Uma possível explicação para este comportamento é devido a um rearranjo das moléculas dentro da célula unitária do cristal de LFN. Em amostras cristalinas, este efeito faz com que os átomos que compõem o material se acomodem em posições que procurem minimizar a energia do cristal, para aquela dada configuração preservando (a princípio) a simetria inicial do cristal.

No entanto, existe uma situação limite onde a simetria da estrutura não consegue mais minimizar a energia para maiores pressões (ou menor volume).

No espectro tomado em $P = 7$ GPa observamos o alargamento da banda em torno de 1040 cm^{-1} , associada a um vibração do tipo estiramento do C-N. Como resultado das observações feitas neste intervalo de número de onda para a pressão entre 5,7 e 8,0 GPa confirma-se a ocorrência da transição de fase para tal intervalo de pressão.

Na Figura 46 para o intervalo de pressão entre 0,0 GPa e 8,0 GPa, observamos que as bandas com alto de número de onda, entre o intervalo espectral de 1150 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} , possuem um comportamento diferente dos modos de baixo número de onda. À primeira vista, não ocorrem mudanças abruptas dos espectros Raman para valores de pressão de até 1,2 GPa. No entanto, é perceptível que o número de onda de alguns modos muda sensivelmente de comportamento com o efeito da pressão, esse comportamento pode ser melhor observado na Figura 47.

No espectro Raman referente à pressão de 0,2 GPa observamos que todos os modos, de uma forma geral, têm suas intensidades aumentadas com o aumento da pressão. No entanto, alguns aspectos se destacam com a evolução dos espectros Raman. O primeiro é que no espectro de $P = 0,2$ GPa o modo em torno de 1164 cm^{-1} referente a vibração do tipo dobramento do CH_2 é mais intenso em relação as demais bandas Raman. Destacamos ainda o comportamento dos modos em $\sim 1208\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1214\text{ cm}^{-1}$ associados a vibrações do CH_2 (marcados com seta para cima),

Vale ressaltar que mudanças mais sutis foram visualizadas para a região espectral de baixos números de onda nestes valores de pressão.

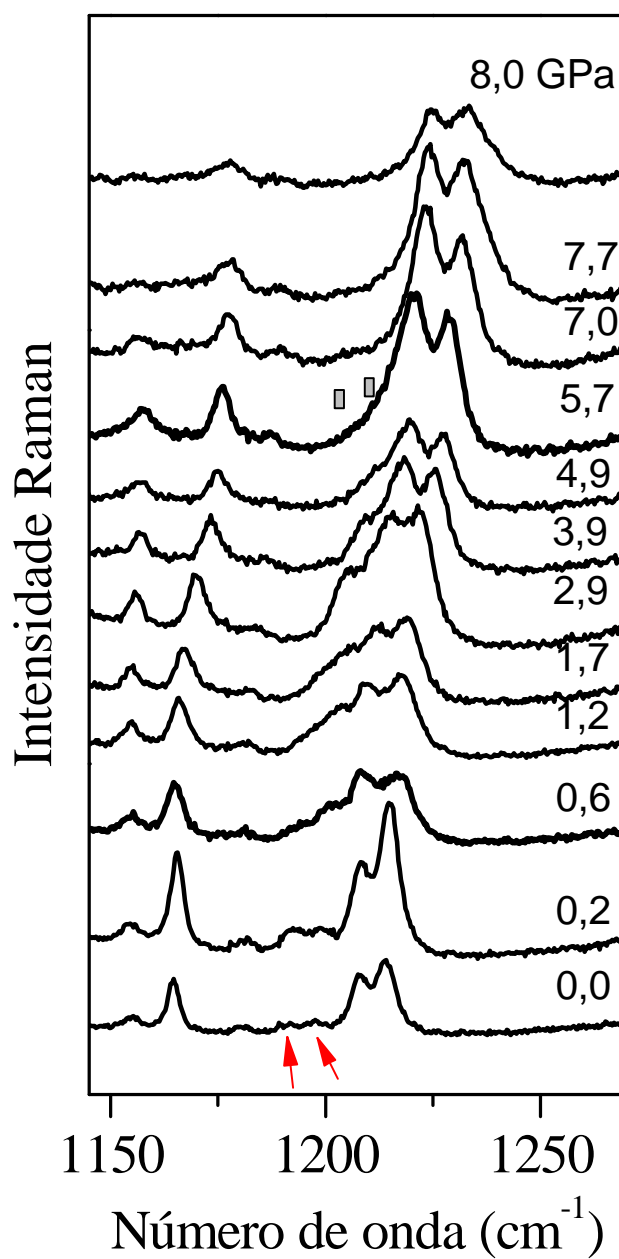


Figura 46 - Espectros Raman do cristal L-fenilalanina ácido nítrico na região espectral entre 1150 cm^{-1} e 12800 cm^{-1} no intervalo de pressão entre 0,0 GPa e 8 GPa. Os números sobre os espectros são os respectivos valores de pressão em GPa.

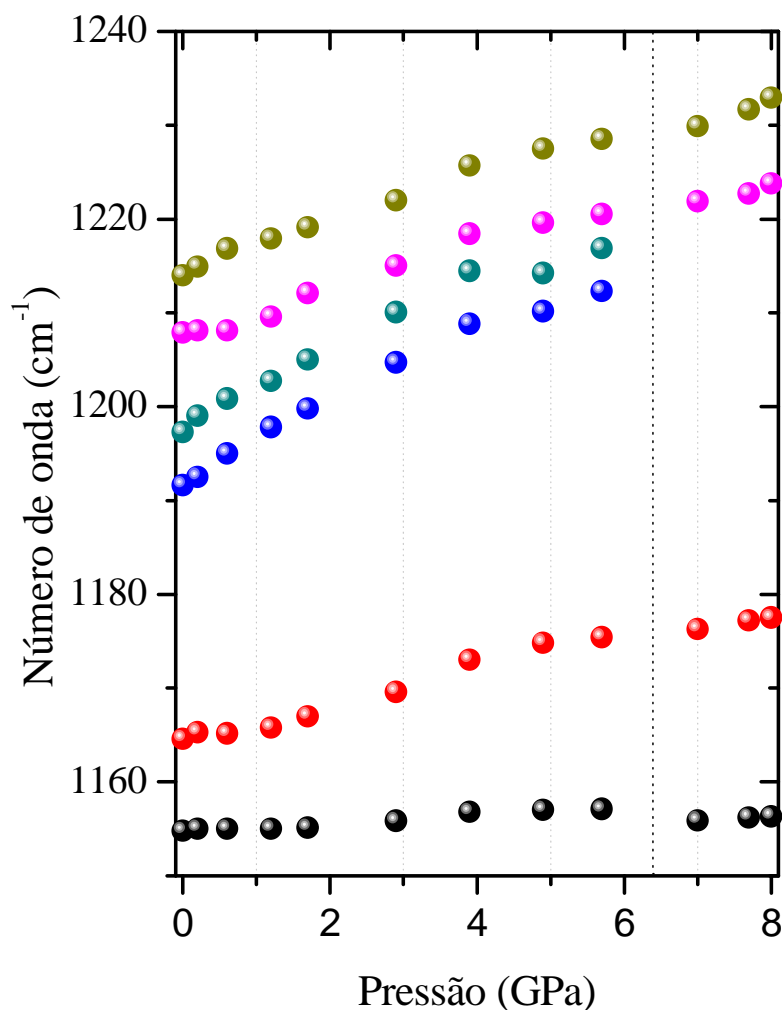


Figura 47 – Gráfico da dependência dos números de onda dos modos Raman, no intervalo espectral entre 1150 e 1240 cm^{-1} , observados para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico com o aumento da pressão.

4.2.7 Resultados de descompressão

Após o experimento da compressão no cristal L-fenilalanina ácido nítrico, capturaram-se também os espectros durante o processo de retirada da pressão, isto é, durante a descompressão. Na Figura 48 apresentamos o gráfico com os espectros Raman de compressão e descompressão relacionados à pressão ambiente ($P = 0,0$ GPa) para o cristal de LFN na região de baixo número de onda no intervalo espectral 20 – 350 cm^{-1} . Quando comparamos os

espectros de compressão e de descompressão nessa região espectral observamos uma grande similaridade, exceto ligeiras diferenças de intensidades em alguns modos, diferença essas relacionadas aos efeitos de tensão residual sofrida durante a compressão do material.

A banda Raman em torno de 72 cm^{-1} marcada com um asterisco (*) no espectro de descompressão refere-se a um plasma do laser utilizado no experimento. Devido a este pico de plasma coincidir com uma banda Raman do cristal de LFN, há uma certa dificuldade na visualização da intensidade da banda relacionada ao cristal.

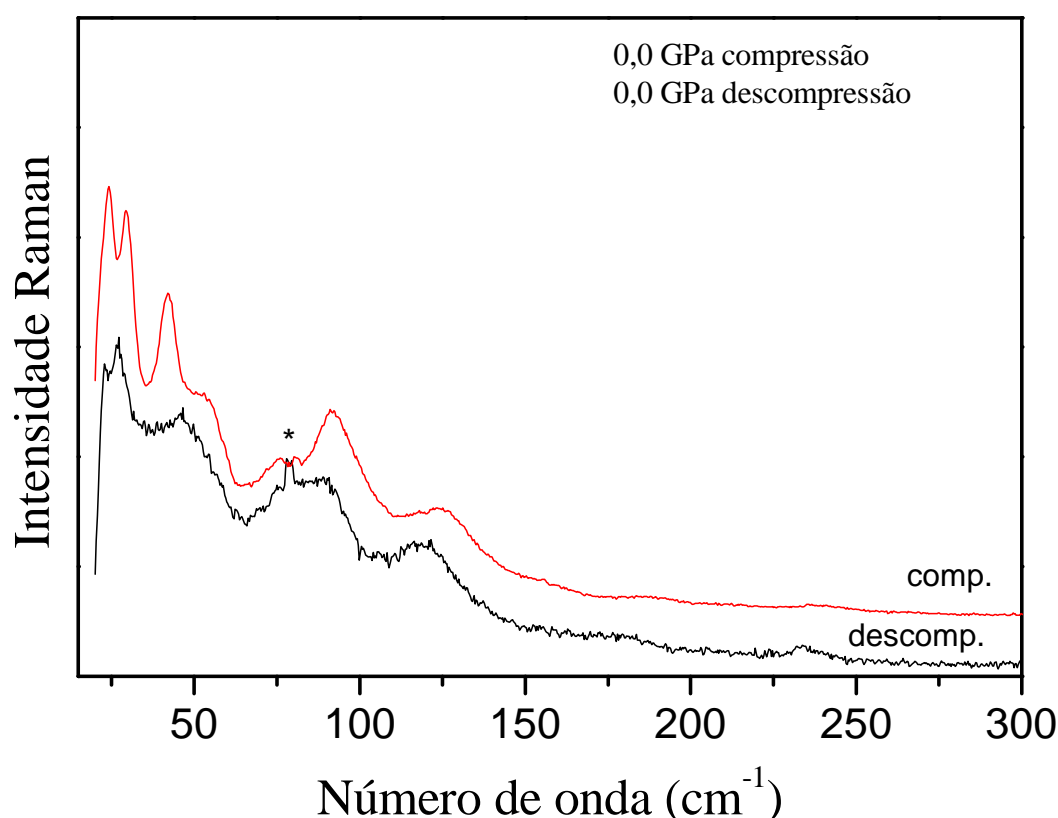


Figura 48 - Espectros Raman do cristal de LFN a pressão ambiente. O espectro em vermelho é referente à compressão e o espectro preto descompressão.

As Figura 49 e Figura 50 mostram a comparação dos espectros Raman da pressão atmosférica de compressão e descompressão para os modos de altas energias do cristal de LFN.

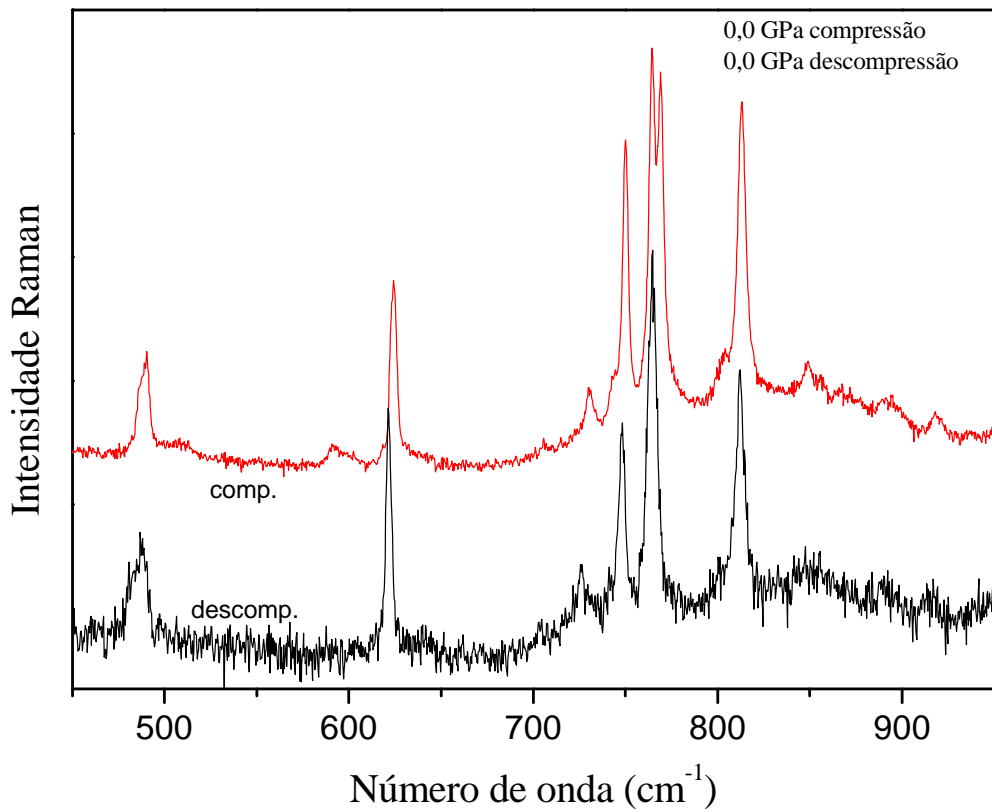


Figura 49 – Espectros Raman do cristal de LFN à pressão atmosférica para alto número de onda.

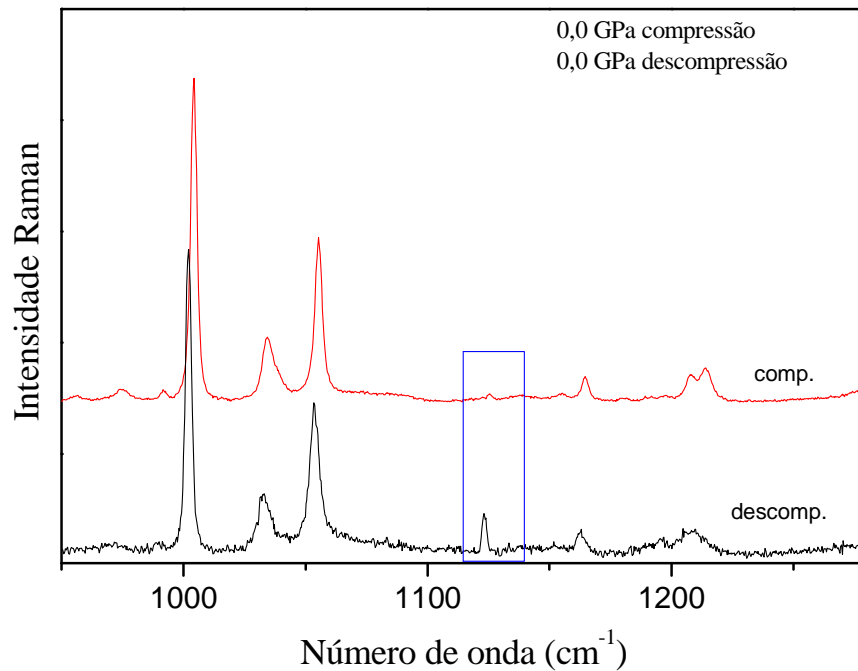


Figura 50 - Espectros Raman de compressão e descompressão do cristal de LFN à pressão ambiente. Na região espectral de 950 a 1280 cm^{-1} .

Nas figuras apresentadas acima observamos que os espectros de descompressão e compressão são quase idênticos, apresentando uma pequena diferença de intensidade nos modos em torno de 1200 cm^{-1} . Vale ressaltar que a região espectral entre 1000 e 1250 cm^{-1} se refere a vibrações do tipo estiramento do C-C, C-H e vibrações relacionadas ao anel aromático. Observamos para essa região o surgimento de duas novas bandas nos valores de pressão acima de $7,0\text{ GPa}$ no experimento de compressão. Essas duas novas bandas encontram-se em torno de 1028 cm^{-1} , associada a uma vibração do tipo estiramento do C-C, e outra com número de onda em torno de 1066 cm^{-1} , que foi classificada como vibração do tipo estiramento da ligação do C-H fora do plano do anel benzeno da molécula de L-fenilalanina. De uma forma geral, entretanto, os espectros são basicamente os mesmos, confirmando assim que as transições observadas para o cristal de LFN são reversíveis.

Discussão

Podemos destacar que todo este conjunto de semelhanças nos espectros Raman na região de baixas e altas energias observadas nos espectros do cristal de L-fenilalanina ácido nítrico nos leva a concluir que as duas transições de fase sofridas pelo cristal de LFN são reversíveis. Isto significa que a fase monoclinica original do cristal de LFN foi recuperada.

Os resultados anteriores sugerem fortemente que o cristal de LFN apresenta transições de fase em aproximadamente $0,6\text{ GPa}$ e em torno de 7 GPa . A primeira delas, em $0,6\text{ GPa}$ é muito clara, mas chama a atenção o fato de que ocorre num baixo valor de pressão. No que refere a resultados existentes na literatura, transições de fase na L-metionina, D-metionina, L-alanina e L-leucina ocorrem em pressões em torno de $2,0\text{ GPa}$, embora existam pelo menos dois casos – a L-asparagina monohidratada [21] e a β -glicina [92] – onde aparentemente ocorrem mudanças estruturais para valores abaixo de $1,0\text{ GPa}$. No caso da β -glicina foi observada uma transição de fase reversível em $0,76\text{ GPa}$, acompanhada por modificações nas curvas $d\omega/dP$ de diversos modos normais de vibração.

No que diz respeito à segunda transição de fase observada no cristal de LFN, em torno de $7,0\text{ GPa}$, é importante destacar que um certo cuidado deve ser tido na sua afirmação. Isso porque o nujol, o líquido compressor utilizado nos experimentos aqui apresentados, é rigorosamente hidrostático até a pressão de $5,0\text{ GPa}$. Acima deste último valor, embora o meio ainda possa ser considerado quase hidrostático, ele também poderá induzir componentes uniaxiais de pressão, dependendo das dimensões do furo na gaxeta, onde se encontra a

amostra e o meio. Em algumas situações quando o meio possui piores características hidrostáticas do que outros, uma transição de fase que ocorreria em maiores valores de pressão pode ocorrer num valor mais diminuto. Este ponto deverá ser verificado em pesquisas futuras utilizando-se outros meios compressores.

É interessante também destacar que existem outros cristais de aminoácidos cujo comportamento com a pressão é exatamente o contrário do apresentado pelo cristal de LFN. Por exemplo, a α -glicina foi investigada até a pressão de 23 GPa e não foi possível observar nenhuma modificação nos espectros Raman que pudessem ser identificados com transições de fase estruturais. De fato, a α -glicina possui uma estrutura cristalina constituída de ligações de hidrogênio relativamente curtas N–H...O formando camadas paralelas ao plano *ac* cristalográfico, sendo estas camadas conectadas por ligações de hidrogênio bifurcadas formando duplas camadas antiparalelas [93]. A dificuldade de rearranjar as duplas camadas na estrutura cristalina é uma das possíveis explicações para justificar a estabilidade do material [94] em relação ao polimorfo β -glicina.

Esta breve discussão mostra que existe uma correlação entre a estabilidade da estrutura cristalina e o arranjo das ligações de hidrogênio entre as moléculas dos aminoácidos na célula unitária do cristal. Uma visão mais precisa sobre o que ocorre com o cristal de LFN, obviamente, demandará futuras medidas cristalográficas através da técnica de difração de raios-X com pressão.

5 Conclusões

Podemos relatar que a dopagem com ácido nítrico no aminoácido L-fenilalanina, embora realizada em pequenas quantidades, produz algumas mudanças, mais perceptíveis, nos espectros Raman, em particular relacionadas a deslocamentos de frequências de alguns modos normais de vibração e surgimento de novas bandas relacionadas ao íon nitrato.

Fazendo uso da técnica de difração de raio-X e do método de Rietveld analisamos o aminoácido L-fenilalanina ácido nítrico ($2C_9H_{11}NO_2H^+.NO_3^-$) à temperatura ambiente, onde os resultados nos mostram que a estrutura do material é monoclinica pertencente ao grupo espacial $P2_1 (C_2^2)$, $a = 12,536 (16) \text{ \AA}$, $b = 5,378 (4) \text{ \AA}$, $c = 14,962 (9) \text{ \AA}$, $\beta = 107,83 (8)^\circ$, com $Z = 2$. fazendo uso da técnica de espectroscopia Raman analisamos o aminoácido L-fenilalanina ácido nítrico na fase cristalina sob uma variação de pressão de 0,0 a 8,0 GPa. Para este cristal é possível verificar alterações em seu espectro Raman que associamos às mudanças conformacionais no arranjo molecular bem como às mudanças estruturais na célula unitária do cristal (transição de fase estrutural).

Os parâmetros de rede calculados apresentaram boa concordância com os resultados experimentais. As cargas Mulliken e Hirschfield mostram que os estados zwitteriônicos do cristal LFN estão bem convergidas. A energia do *gap* do cristal LFN, é indireto (aproximadamente 3,55 eV). Os orbitais 2p são os maiores contribuintes para a densidade de estados, o que sugere que o cristal se comporta como um isolante.

Os resultados de caracterização do cristal de LFN à temperatura ambiente, através das técnicas utilizadas de espectroscopia de absorção por transformada de Fourier na região do infravermelho (FT-IR) no intervalo espectral entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} e espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) no intervalo espectral entre 50 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , mostram que nenhuma banda Raman foi observada no intervalo espectral entre 1700 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} . Para o intervalo acima de 3100 cm^{-1} nenhuma banda Raman também não foi observada, o que garante que o cristal tratado está na forma anidra.

Entre 0 e 0,6 GPa foi observado no espectro Raman associado aos modos da rede ($\nu < 170 \text{ cm}^{-1}$) uma alteração na intensidade a qual relacionamos à mudanças conformacionais

das moléculas de L-fenilalanina ácido nítrico na célula unitária do cristal. Esse comportamento dos modos da rede juntamente com modificações no espectro Raman na região de estiramentos do grupo C-H₂ confirmam a “transição” conformacional sofrida pelas moléculas do material. A transição é acompanhada pelo desaparecimento de um fônon na região dos modos externos do espectro Raman e por alterações das bandas referentes a vibrações do tipo rocking do NH₃⁺ e CH₂.

Além das medidas supracitadas, temos intenção de realizar medidas de difração de raios-X com altas pressões hidrostáticas para o cristal de L-fenilalanina ácido nítrico com o intuito de estudar a natureza das transições de fase observadas.

Referências

- [1] T. Miyazawa, Polyamino acids, polypeptides and proteins, University of Wisconsin Press, Madison USA, (1962).
- [2] W. Wang, W. Mind, Z. Liang, L. Y. Wang, L. Chen, F. Deng, NMR and parity violation: low-temperature dependence in ¹H CRAMPS and CCP/MASs NMR spectra of alanine enantiomer, *Biophysical Chemistry* 103, 289-298, (2003).
- [3] M. Lydia Caroline, S. Vasudevan, Growth and characterization of L-phenylalanine nitric acid, a new organic nonlinear optical material, *Materials Letters* 63, 41-44, (2009).
- [4] M. Klussmann, H. Iwamura, P. S. Mathew, H. D. Jr. Wells, U. Pandya, A. Armstrong, D. G. Blackmond, Thermodynamic control of asymmetric amplification in amino acid catalysis, *Nature* 44, 621-623, (2006).
- [5] W. Mandouh, H. Uji-I, A. E. Dulcey, *Langmuir* 20 (18): 7678-768, (2004).
- [6] X. Amelung Zhang, K. W. Flach, Amino acids in grassland soils: climatic effects on concentrations and chirality. *Geoderma* 130, 207-217, (2006).
- [7] S. V. Serafin, R. Maranan, K. L. Zhang, *Analytical Chemistry* 77 (17): 5480-5487, (2005).
- [8] Zhang, J. F., Chen, R., *Journal of Chemical Physics* 121 (1): 592-603, (2004).
- [9] B. L. Silva, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, I. Guedes, A. A. M. Silva, J. Mendes Filho, A. J. D. Moreno, Polarized Raman spectra and infrared analysis of vibrational modes in L-threonine crystals, *Brazilian Journal of Physics* 28, 1, (1998).
- [10] R. Adamowicz, E. Fishman, *Acta* 28 A, 889 (1972).
- [11] K. Machida, A. Kagayama, Y. Saito, T. Uno, *Spectrochim. Acta* 34 A, 909 (1978).
- [12] C. H. Wang, R. D. Storms, *Journal Chem. Physics* 55, 3291 (1971).
- [13] A. Migliori, P. Mexton, A. M. Glogston, E. Zirngiebel, M. Lowe, *Physics Review B* 38, 1346, (1998).
- [14] A. M. R. Teixeira, P. T. C. Freire, A. J. D. Moreno, J. M. Sasaki, A. P. Ayala, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, High-pressure Raman study of L-alanine crystal, *Solid State Communications*, 116, 405-409, (2000).

-
- [15] A. Migliori, P. Mexton, A. M. Glogston, E. Zirngiebel, M. Lowe, *Physics Review B* 38, 1346, (1998).
- [16] J. A. Lima Jr., P. T. C. Freire, R. J. C. Lima, A. J. D. Moreno, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, *Journal Raman Spectroscopy* 36, 1076, (2005).
- [17] J. H. Silva, V. Lemos, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, J. A. Lima Jr., P. S. Pizani, *Physics States Solids B* 246, 553, (2009).
- [18] Fabrício Morais de Almeida, *Propriedades vibracionais de cristais de L-isoleucina e transição de fase em cristais de L-histidina HCl.H₂O*. Tese de Doutorado – UFC – (2005).
- [19] Benedito Lopes da Silva, *Estudo por meio de Espalhamento Raman de cristais de L-Treonina com temperatura e pressão hidrostática*. Tese de Doutorado – UFC – (1997).
- [20] R. J. C. Lima, P. T. C. Freire, J. M. Sasaki, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, R. L. Moreira, *Temperature-dependent Raman study of taurine single crystal*. *Journal Raman Spectroscopy* 32, 751-756, (2001).
- [21] R. J. C. Lima, P. T. C. Freire, J. M. Sasaki, A. P. M. Ayala, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, *Journal Raman Spectroscopy* 32, 27, (2001).
- [22] A. J. D. Moreno, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, M. A. Araújo Silva, I. Guedes, J. M. Filho, *Pressure induced phase transitions in monohydrated L-asparagine aminoacid crystals*, *Solid State Communications*, 103, 12, 655-658 (1997).
- [23] Prasad Paras N., Williams David J., *Introduction to nonlinear optical effect in molecules and polymers*, John Wiley & Sons, In., (1991).
- [24] D. S. Chemla, J. Zyss. Editors, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals 1*, New York; Academic Press. (1987).
- [25] E. Ramachandran, S. Natarajan, *Cryst. Res. Technol.* 32, 1160 (2002).
- [26] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature (London)* 121, 501, (1928).
- [27] G. S. Landsberg, L. I. Mandelstam, *Naturwiss* 16, 557, (1928).
- [28] D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, (1977).
- [29] G. Bruns, A. M. Glazer, *Space Groups for Solid State Scientists*, Academic Press, (1978).
- [30] M. Born, M. Bradburn, *The Theory of the Raman Effect in Crystals, in Particular Rock-Salt*, *Proc. R. Soc. London A*, pp. 161-178, 188, (1947).

-
- [31] Waldeci P. Feio, Estudo de propriedades estruturais e vibracionais de molibidatos e tungstos em função da pressão hidrostática, Tese de doutorado – UFC – (2004).
- [32] W. Einstein, B. A.; Zallen, R. Pressure-Raman effects in covalent and molecular solids. In: Cardona, M.; Guntherodt, G. (ed); Light Scattering in Solids IV, Eletronic scattring, Spin Effects, SERS and morphic effects, New York: Springer, Topics in Applied Physics 54, 8, 463, (1982).
- [33] G. Lucazeu, Journal Raman Spectroscopy 34, 478, (2003).
- [34] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York, 7ª edição, (1995).
- [35] N. W. Ashcroft, Solid State Physics, Brooks Cole, 1ª edição, (1976).
- [36] J. R. Ferraro, J.S. Ziemeck, Introductory Group Theory and Its Application to Molecular Structure, Plenum Press, New York, (1975).
- [37] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, Journal Appl. Crystallogr. 2, 65-71, (1969).
- [38] R. A. Young, P. E. Mackie, R. B. Von Dreele, Journal Appl. Crystallogr. 10, 262, (1977).
- [39] C. A. Larson, R. B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory, Report. Laur 86, 748, (1994).
- [40] N. Srinivasan, B. Sridhar, R.K. Rajaram, L-Phenylalanina-nitric acid (2/1), Acta Cryst. E 57, 0916-0918, (2001).
- [41] E. V. Boldyreva, Crystalline Amino Acids: A link between chemistry, materials science and biology, em Models, Mysteries and Magic of Molecules, Ed. J. C. A. Boeyens and J. F. Ogilvie, Springer, Berlin, 167-192, (2007).
- [42] A. Jayaraman, Physica B & C 139, 464, (1984).
- [43] A. Jayaraman, Diamond Anvil Cell and high pressure physical investigations, Reviews of Modern Physics 55, 65, (1983).
- [44] A. Jayaraman, Scientific American 250, 54, (1984).
- [45] A. Jayaraman, Journal de Physique 45, 355, (1984).
- [46] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, D. J. Steinberg, Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R₁ fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar, J. Appl. Phys. 49, 3276-3283, (1978).
- [47] J. A. Lima Jr, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Março (2008).

-
- [48] A. Holden, P. Singer, *Crystals and Crystal Growing*, Anchor Books-Doubleday, New York, (1960).
- [49] R. A. Laudise, *The Growth of Single Crystals*, Solid State Physical Electronic Series, Ed. Nick Holonyak Jr., Prentice-Hall, (1970).
- [50] *Handbook of vibrational spectroscopy, Sampling Techniques for Vibrational Spectroscopy 2*, J. M. Chalmers e P. R. Griffiths, Wiley-VCH Publishers, (2002).
- [51] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, S. Block, *Science* 176, 284, (1972).
- [52] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, *Journal Appl. Physics* 49, 3276, (1978).
- [53] H. Mao, J. Xu, P. Bell, Calibration of the ruby pressure gauge to 800-Kbar under quasi-hydrostatic conditions, *Journal of Geophysical Research-solid Earth and Planets*, 91, 4673, (1986).
- [54] D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 2717, (2002).
- [55] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Review. Letters* 77, 3865, (1996).
- [56] D. Vanderbilt, *Phys. Review B* 41, 7892, (1990).
- [57] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Review A* 140, 1133, (1965).
- [58] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Review B* 13, 5188, (1976).
- [59] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Review B* 16, 1748, (1977).
- [60] Hirshfeld, F. L. *Theor. Chim. Acta* 44, 129, (1977).
- [61] R. S. Mulliken, *Journal Chem. Phys.* 23, 1833, (1955).
- [62] R. K. Roy, S. PAL, K. Hirao, *Journal Chem. Phys.* 110, 8236, (1999).
- [63] P. Bultinck, C. Van Alsenoy, P. W. Ayers, R. Carbó-dorca, *Journal Chem. Phys.* 126, (2007).
- [64] P. W. Ayers, R. C. Morrison, R. K. Roy, *Journal Chem. Phys.* 116, 8731, (2002).
- [65] R. G. Parr, W. T. J. Yang, *Am. Chem. Soc.* 106, 4049, (1984).
- [66] P. Bultinck, S. Fias, C. V. Alasenoy, P. W. Ayers, R. Carbo-dorca, *Journal Chem. Phys.* 127, 034102, (2007).
- [67] D. L. Rousseau, R.P. Bauman, S. P.S. Porto, Normal Mode Determination in Crystals, *Journal of Raman Spectroscopy* 10, 253-290, (1981).
- [68] M. Amalanathan, I. Hubert Joe, V. K. Rastogi, *Journal of Molecular Structure* 1006, 513-526 (2011).
- [69] R. Mahalaksmi, S. X. Jesuraja, S. Jerome Das, *Cryst. Res. Technol.* 41, 780-783 (2006).

-
- [70] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley-Interscience, Chichester, (1980).
- [71] R. M. Silverstien, F. X. Webster, *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*, 6th ed., John Wiley and Sons, New York, (1998).
- [72] F. M. Almeida, P. T. C. Freire, R. J. C. Lima, C. M. R. Remédios, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, *Journal Raman Spectroscopic* 37, 1296-130, (2006).
- [73] Hervé Lucas and Jean-Pierre Petit, *High Pressure Raman Spectroscopy of Nitric Acid*, *Journal Phys. Chem. A* 103, 8952-8958, (1999).
- [74] A. Barth. The infrared absorption of amino acid side chains. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, vol. 74, 141-173, (2000).
- [75] E. N. Kolesnik, S. V. Goryainov, E. V. Boldyreva, Different Behavior of L-and DL-Serine Crystal at High Pressures: Phase Transitions in L-Serine and Stability of the DL-Serine Structure. *Doklady Physical Chemistry* 404, 169, (2005).
- [76] K. Machida, A. Kagayama, Y. Saito, T. Uno, *Spectrochimica Acta A* 34, 909-914, (1978).
- [77] K. Machida, A. Kagayama, Y. Saito, *Journal Raman Spectroscopic* 7, 188-193, (1978).
- [78] Chitra Murli, R. Vasanthi, M. S. Surinder, Raman Spectroscopic investigations of DL-serine and DL-valine under pressure. *Chemical Physics* 331, 77-84, (2006).
- [79] F.M. Almeida, Raman spectra of L-isoleucine crystals, *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 11, 1296 -1301, (2006).
- [80] P. F. F. Filho, High temperature Raman spectra of L-leucine crystals, *Brazilian Journal of Physics* 38, 1, 131-137, (2008).
- [81] Brissette, C., Sandorfy, C., *Can. J. Chem.* vol. 38, 34 (1960).
- [82] Zallen, R., Slade, M., *Phys. Rev. B* 7, 1131 (1973).
- [83] P. F. Façanha Filho, P. T. C. Freire, K. C. V. Lima, J. M. Filho, F. E. A. Melo, *Brazilian J. of Physics* 38, 131-137, (2008).
- [84] J. A. Lima Jr., *Propriedades vibracionais de cristais de L-valina*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ceará, Fortaleza, (2004).
- [85] B. A. Weintin, R. Zallen, Pressure-Raman effects in covalent and molecular solids. In: Cardona, M.; Guntherodt, G. (ed). *Light Scattering in Solids IV. Eletronic Scattering, Spin Effects, SERS, and mophic effects*. New York: Springer, topics in Applied Physics. 54, 8, 463, (1982).

-
- [86] C. Murli, R. Vasanthi, S. M. Sharma. Raman spectroscopic investigations of DL-serine and DL-valine. *Chem. Phys.* 331, 77-84, (2006).
- [87] E. V. Boldyreva, E. N. Kolesnik, T. N. Drebuschak, H. Sowa, H. Ahsbahs, Y. V. Seryotkin. A comparative study of the anisotropy of lattice strain induced in the crystals of DL-serine by cooling down to 100 K, or by increasing pressure up to 8.6 GPa. A comparison with L-serine. *Zeitschrift Fur Kristallographie* 221, 150-161, (2006).
- [88] J. A. Lima, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, V. Lemos, J. M. Filho, P. S. Pizani. High pressure Raman spectra of L-methionine crystal. *Journal of Raman Spectroscopy* 39, 1356-1363, (2008).
- [89] J. Hermínio da Silva, V. Lemos, P.T.C.Freire, F.E.A. Melo, J. M. Filho, J. A. Lima Jr., P. S. Pizani. Stability of the crystal structure of L-valine under high pressure. *Physica status solidi (b)*. 246, 553-557 (2009).
- [90] S. A. Moggach, D. R. Allan, C. A. Morrison, S. Parsons, L. Sawyer. Effect of pressure on the crystal structure of L-serine-I and the crystal structure of L-serine-II at 5.4 GPa. *Acta Crystallographica Section B*. 61, 58-68, (2005).
- [91] P. T. C. Freire, The behavior of NH₃ torsional vibration of L-alanine, L-threonine and taurine crystals under high pressure: a Raman spectroscopy study. *Vib. Spectrosc.* 45, 99-102, (2007).
- [92] P. Loubeyre, R. Letoullec, Stability of O₂/H₂ mixtures at high pressure. *Nature*, 378, 44-46, (1995).
- [93] S.V. Goryainov, E. N. Kolesnik, E. V. Boldyreva, *Physica B* 357, 340, (2005).
- [94] C. Murli, S.K. Sharma, S. Karmakar, S.K. Sikka, *Physica B* 339, 23, (2003).
- [95] P. T. C. Freire, J. A. Lima Jr., B. T. O. Abagaro, G. S. Pinheiro, J. A. F. Silva, J. M. Filho, F. E. A. Melo, High Pressure Raman spectra of amino acid crystals, *Vibrational Spectroscopy*, Dominique de Caro (Ed.) Rijeka: InTech, 37-58, (2012).