



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

JENNYFFER STEFANÍA MARTÍNEZ QUIMBAYO

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E CÁLCULOS DE PRIMEIROS  
PRINCÍPIOS NO CRISTAL DE 2'DEOXIADENOSINA  
MONOHIDRATADA E PROPRIEDADES VIBRACIONAIS SOB ALTAS  
PRESSÕES.

FORTALEZA

2019

JENNYFFER STEFANÍA MARTÍNEZ QUIMBAYO

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS  
NO CRISTAL DE 2'DEOXIADENOSINA MONOHIDRATADA E PROPRIEDADES  
VIBRACIONAIS SOB ALTAS PRESSÕES.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

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

FORTALEZA  
2019

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

---

M337e Martínez Quimbayo, Jennyffer Stefanía.

Espectroscopia vibracional e cálculos de primeiros princípios no cristal de 2'deoxiadenosina monohidratada e propriedades vibracionais sob altas pressões / Jennyffer Stefanía Martínez Quimbayo. – 2019.

100 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2019.

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

1. deoxiadenosina monohidratada. 2. nucleosídeo. 3. espectroscopia Raman. 4. altas pressões. 5. espectroscopia infravermelho. I. Título.

CDD 530

---

JENNYFFER STEFANÍA MARTÍNEZ QUIMBAYO

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS  
NO CRISTAL DE 2'DEOXIADENOSINA MONOHIDRATADA E PROPRIEDADES  
VIBRACIONAIS SOB ALTAS PRESSÕES.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Valder Nogueira Freire  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva  
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

*Ao meus pais:*  
*María Elena Quimbayo Cortés e Jorge Eliécer Martínez Sánchez.*  
*Ao meus avós (in memoriam):*  
*Elvia Cortes de Quimbayo, José Domingo Quimbayo e Rovidia*  
*Sánchez*

## AGRADECIMENTOS

A Deus e os meus pais María Elena e Jorge Eliécer, pelo apoio durante este tempo longe de casa, por estar ao meu lado apesar da distância.

A Lyna Afanador por ser quase a minha irmã e se preocupar por a minha mãe, a Laika, e eu, Deus te abençoe sempre.

Aos professores do programa de Pós-Graduação em Física da UFC. Especialmente ao professor Paulo de Tarso Cavalcante Freire, pela orientação do trabalho e o respaldo desde o primeiro momento.

Ao Daniel Militão, pela orientação e apoio nos experimentos com pressão.

Aos meus amigos e companheiros de sala, Luciano Aguiar, Damião Ferreira, Francisco Marciano e Raphaela Lima, pelas discussões relacionadas ao trabalho e todos os momentos compartilhados.

Aos meus professores da Universidad Nacional de Colombia pelo apoio constante para iniciar terminar este mestrado, especialmente aos professores Ramiro Cardona Cardona, Julio Evelio Rodríguez Lopéz.

Aos meus amigos da Colômbia, Jeisson Molano, Sebastián Mantilla, Jefferson Miranda, Andrés Ballesteros, Sebastián Rueda, Cesar Clavijo, David Sastre, Cesar Martínez, José Ivan Campos, Helman Amaya, Andrea Guerra, José Luis Castillo, Felipe Corredor, Nicolás Miranda, Taylor Amaya e Luis Verano obrigada por se preocupar por mim, a companhia de vocês foi muito importante nesta jornada, vocês me fazem sentir perto de minha casa.

A todas as pessoas que me apoiaram no caminho para iniciar este mestrado, Padre Tomás Arturo Franco, Maria Garzón, Milena Sastre, Daniela Ramirez, Diana Tipazoca, Gyna Tipazoca, Gloria Roa, Pablo Espinosa, Leidy Navarrete e demais pessoas que de uma ou outra forma ofereceram algum tipo de apoio para iniciar esta jornada.

Aos membros da banca avaliadora por participar desta defesa.

Ao Programa de bolsas Brasil PAEC OEA-GCUB.

Ao Conselho Nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio económico com a bolsa 130790/2018-4 e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

## RESUMO

Os nucleotídeos e os nucleosídeos são moléculas formadoras do DNA, podendo ser cristalizadas e analisadas para se conhecer as suas características vibracionais e estruturais. Nesse trabalho são apresentadas simulações computacionais com cálculos de primeiros princípios para se determinar as propriedades vibracionais do cristal de 2'deoxiadenosina monohidratada e resultados de espectroscopia vibracional em condições ambiente. Análise de difração de raios-X confirmou a estrutura do cristal. Os resultados computacionais se mostraram em bom acordo com os experimentos de espectroscopias Raman e infravermelho, o que permitiu a identificação da maior parte dos modos normais de vibração. Com o auxílio de uma célula de diamante a extremos de diamantes, realizou-se um estudo dos modos normais de vibração do cristal a altas pressões. Desse estudo verificou-se a ocorrência de duas possíveis transições de fase, uma em torno de 0,8 GPa e a segunda entre 2,3 e 2,9 GPa. Mudanças nos espectros Raman ainda sugerem uma possível mudança conformacional entre 3,7 e 3,9 GPa. Finalmente, sugere-se o acomplamento de modos relacionados às ligações de hidrogênio com modos de baixos números de onda.

**Palavras-chave:** 2'Deoxiadenosina monohidratada. Nucleosídeo. Nucleotídeo. Espectroscopia infravermelho. Espectroscopia Raman.

## ABSTRACT

Nucleotides and nucleosides are DNA-forming molecules that can be crystallized and analyzed to know their vibrational and structural characteristics. In this work we present computational simulations with first principle calculations to determine the vibrational properties of deoxyadenosine monohydrate crystal and results of vibrational spectroscopy under ambient conditions. X-ray diffraction analysis confirmed the crystal structure. The computational results were in good agreement with the Raman and infrared spectroscopy experiments, which allowed the identification of most normal vibration modes. The measurements of Raman spectroscopy under high pressure were performed using a diamond anvil cell. From this study there was evidence of the occurrence of two phase transitions, one around 0.8 GPa and the second between 2.3 and 2.9 GPa. Changes in Raman spectra still suggest a possible conformational change between 3.7 and 3.9 GPa. Finally, it is suggested to complement hydrogen bonding modes with low wavelength modes.

.

**Keywords:** 2'Deoxiadenosina monohidratada. Nucleoside. Nucleotide. Infrared Spectroscopy. Raman Spectroscopy.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nome das bases, nucleosídeos e nucleotídeos. . . . .	21
Tabela 2 – Distribuição das purinas e pirimidinas no DNA humano. . . . .	22
Tabela 3 – Vibrações moleculares de estiramento e dobramento. . . . .	29
Tabela 4 – Posições dos átomos da DM . . . . .	39
Tabela 5 – Comprimentos das ligações intramoleculares da DM. . . . .	39
Tabela 6 – Ângulos das ligações intramoleculares da DM. . . . .	40
Tabela 7 – Comprimentos das ligações de hidrogênio no interior da célula unitária de DM. . . . .	41
Tabela 8 – Tabela de caracteres para o grupo $C_2$ . . . . .	41
Tabela 9 – Números de onda calculados, números de onda IR experimentais e a classificação dos modos vibracionais do cristal de DM com PED [%]. . . . .	45
Tabela 10 – Números de onda calculados e escalados e os números de onda dos modos Raman experimentais e classificação dos modos vibracionais do cristal de DM com PED [%], para o intervalo $50 - 250 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	49
Tabela 11 – Números de onda calculados e escalados e os números de onda dos modos Raman experimentais e classificação dos modos vibracionais do cristal de DM com PED [%], para o intervalo $250 - 600 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	50
Tabela 12 – Números de onda calculados e escalados e os números de onda dos modos Raman experimentais e classificação dos modos vibracionais do cristal de DM com PED [%], para o intervalo $600 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	52
Tabela 13 – Números de onda calculados e escalados e os números de onda dos modos Raman experimentais e classificação dos modos vibracionais do cristal de DM com PED [%], para o intervalo $1200 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	54
Tabela 14 – Números de onda calculados e escalados e os números de onda dos modos Raman experimentais e classificação dos modos vibracionais do cristal de DM com PED [%], para o intervalo $2750 - 3450 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	56
Tabela 15 – Modos Raman observados no cristal de DM na região espectral $50\text{-}250$ $\text{cm}^{-1}$ à pressão ambiente ( $\omega_{exp}$ ) e parâmetros obtidos a partir do ajuste linear ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) e do ajuste parabólico ( $\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$ ) aos pontos experimentais . Os valores de pressão (P) estão em GPa. Os valores de $\omega_{exp}$ e $\omega_0$ estão em $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	61

Tabela 16 Modos Raman observados no cristal de DM na região espectral 250-600	
$cm^{-1}$ à pressão ambiente ( $\omega_{exp}$ ) e parâmetros obtidos a partir do ajuste	
linear ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) e do ajuste parabólico ( $\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$ ) aos	
pontos experimentais . Os valores de pressão (P) estão em GPa. Os	
valores de $\omega_{exp}$ e $\omega_0$ estão em $cm^{-1}$ .	64
Tabela 17 Modos Raman observados no cristal de DM na região 600-1270 $cm^{-1}$ à	
pressão ambiente ( $\omega_{exp}$ ) e parâmetros obtidos a partir do ajuste linear	
( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) e do ajuste parabólico ( $\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$ ) aos pontos	
experimentais . Os valores de pressão (P) estão em GPa. Os valores de	
$\omega_{exp}$ e $\omega_0$ estão em $cm^{-1}$ .	69
Tabela 18 Modos Raman observados no cristal de DM na região 1450-1750 $cm^{-1}$ à	
pressão ambiente ( $\omega_{exp}$ ) e parâmetros obtidos a partir do ajuste linear	
( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) e do ajuste parabólico ( $\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$ ) aos pontos	
experimentais . Os valores de pressão (P) estão em GPa. Os valores de	
$\omega_{exp}$ e $\omega_0$ estão em $cm^{-1}$ .	72
Tabela 19 Modos Raman observados no cristal de DM na região 2750-3400 $cm^{-1}$ à	
pressão ambiente ( $\omega_{exp}$ ) e parâmetros obtidos a partir do ajuste linear	
( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) e do ajuste parabólico ( $\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$ ) aos pontos	
experimentais . Os valores de pressão (P) estão em GPa. Os valores de	
$\omega_{exp}$ e $\omega_0$ estão em $cm^{-1}$ .	76

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Identificação das partes de um nucleotídeo. . . . .	19
Figura 2 – Bases purínicas e pirimidínicas encontradas nos ácidos nucleicos. . . . .	20
Figura 3 – Nucleosídeos. . . . .	21
Figura 4 – Algumas bases purínicas e pirimidínicas secundárias. (a) Bases secundárias do DNA (b) Bases secundária do RNA. . . . .	22
Figura 5 – Representação do deslocamento dos planos de átomos. Acima: Deslocamento longitudinal Embaixo: Deslocamento transversal. . . . .	27
Figura 6 – Vibrações moleculares mais comuns. . . . .	29
Figura 7 – Pó comercial de 2’deoxiadenosina monohidratada. . . . .	30
Figura 8 – Cristais obtidos de 2’deoxiadenosina monohidratada vistos através de um microscópio óptico. . . . .	31
Figura 9 – Representação esquemática da configuração $\theta - 2\theta$ . Para a aquisição de dados pelo método de pó. . . . .	32
Figura 10 – Espectrômetro Raman LabRAM HR de Jobin Yvon. . . . .	33
Figura 11 – Representação das transições entre os níveis eletrônicos, virtual e vibracional para o espalhamento Stokes e Anti-Stokes. . . . .	34
Figura 12 – Representação dos diamantes e do compartimento da amostra da célula de pressão utilizada no experimento. . . . .	35
Figura 13 – Espectrômetro Bruker Vertex 70v. . . . .	36
Figura 14 – Molécula de DM . . . . .	38
Figura 15 – Célula unitária do cristal de DM . . . . .	40
Figura 16 – Comparação do difratograma de raios-X teórico e experimental da DM. . . . .	42
Figura 17 – Padrão de difração de raios-X por refinamento Rietveld da DM e comparação com o difratograma experimental. . . . .	43
Figura 18 – Espectro infravermelho para o DM e os resultados calculados com DFT. Intervalo de 0 – 1800 $cm^{-1}$ (acima). Intervalo de 1800 – 4000 $cm^{-1}$ (abaixo). . . . .	44
Figura 19 – Espectros Raman do pó de DM. Esquerda: Intervalo 50 – 2000 $cm^{-1}$ . Direita: Intervalo 2000 – 3500 $cm^{-1}$ . . . . .	47
Figura 20 – Espectros Raman no pó e no cristal de DM. Esquerda: Intervalo 50 – 1800 $cm^{-1}$ . Direita: Intervalo 2750 – 3450 $cm^{-1}$ . . . . .	47

Figura 21 –Espectro Raman experimental do cristal de DM e calculada para a molécula de DM. Esquerda: Intervalo 50 – 1800 $cm^{-1}$ . Direita: Intervalo 2750 – 3450 $cm^{-1}$ . . . . .	48
Figura 22 –Espectro Raman do cristal de DM e espectro calculado via DFT no intervalo 50 – 250 $cm^{-1}$ . . . . .	50
Figura 23 –Espectro Raman do cristal de DM e espectro calculado via DFT no intervalo de 250 – 600 $cm^{-1}$ . . . . .	51
Figura 24 –Espectro Raman do cristal de DM e espectro calculado via DFT no intervalo de 600 – 1200 $cm^{-1}$ . . . . .	53
Figura 25 –Espectro Raman do cristal de DM e espectro calculado via DFT no intervalo de 1200 – 1800 $cm^{-1}$ . . . . .	55
Figura 26 –Espectro Raman do cristal de DM e espectro calculado via DFT no intervalo de 2750 – 3450 $cm^{-1}$ . . . . .	56
Figura 27 –Espectro Raman do cristal de DM, na região entre 50 e 250 $cm^{-1}$ , em condições ambiente dentro e fora da célula de pressão. . . . .	57
Figura 28 –Espectro Raman do cristal de DM, na região entre 50 e 250 $cm^{-1}$ , sujeito à variações de pressão até 5,6 GPa. . . . .	58
Figura 29 –Gráfico do número de onda em função da pressão na região entre 50 e 250 $cm^{-1}$ . . . . .	60
Figura 30 –Espectro Raman do cristal de DM, na região entre 250 e 600 $cm^{-1}$ , em condições ambiente dentro e fora da célula de pressão. . . . .	62
Figura 31 –Espectro Raman do cristal de DM, na região entre 250 e 600 $cm^{-1}$ , sujeito à variações de pressão até 5,6 GPa. . . . .	63
Figura 32 –Gráfico do número de onda em função da pressão na região entre 250 e 600 $cm^{-1}$ . . . . .	64
Figura 33 –Espectro Raman do cristal de DM, na região entre 600 e 1270 $cm^{-1}$ , em condições ambiente dentro e fora da célula de pressão. . . . .	66
Figura 34 –Espectros Raman do cristal de DM na região entre 600 e 1270 $cm^{-1}$ , sujeito à variações de pressão de até 5,6 GPa. . . . .	67
Figura 35 –Gráfico do número de onda em função da pressão para a região entre 600 e 1270 $cm^{-1}$ . . . . .	68
Figura 36 –Espectro Raman do cristal de DM, na região entre 1450 e 1750 $cm^{-1}$ , em condições ambiente dentro e fora da célula de pressão. . . . .	70
Figura 37 –Espectro Raman do cristal de DM, na região espectral entre 1450 e 1750 $cm^{-1}$ , sujeito à variações de pressão até 5,6 GPa. . . . .	71

Figura 38 - Gráfico do número de onda em função da pressão para a região espectral entre 1450 e 1750 $cm^{-1}$ .	72
Figura 39 - Espectro Raman do cristal de DM, na região entre 2750 e 3400 $cm^{-1}$ , em condições ambiente dentro e fora da célula de pressão.	73
Figura 40 - Espectro Raman do cristal de DM, na região entre 2450 e 3400 $cm^{-1}$ , sujeito à variações de pressão até 5,6 GPa.	74
Figura 41 - Gráfico do número de onda em função da pressão para a região entre 2450 e 3400 $cm^{-1}$ .	75
Figura 42 - Espectros de Raman da compressão (em preto) e da descompressão (em vermelho) para diferentes valores de pressão, nas regiões de 50-250 $cm^{-1}$ , 250-600 $cm^{-1}$ e 600-1270 $cm^{-1}$ .	77
Figura 43 - Espectros de Raman da compressão (em preto) e da descompressão (em vermelho) para diferentes valores de pressão, nas regiões de 1450-1750 $cm^{-1}$ e 2750-3400 $cm^{-1}$ .	77
Figura 44 - Espectro de um tubo de raios-X, radiação contínua e radiação característica.	92
Figura 45 - Processos básicos na difração de raios-X.	93
Figura 46 - Analogia ótica de planos cristalográficos refletindo raios-X.	94
Figura 47 - Evolução da banda de emissão do rubi em função da pressão na compressão.	98
Figura 48 - Evolução da banda de emissão do rubi em função da pressão na descompressão.	99

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\nu$	Estiramento
$\nu_s$	Estiramento simétrico
$\nu_{as}$	Estiramento antissimétrico
$\delta$	<i>Bending</i>
$\delta_s$	<i>Bending</i> simétrico
$\delta_{as}$	<i>Bending</i> antissimétrico
$\tau$	Torção
$\tau_{out}$	Torção
$\omega$	<i>Wagging</i>
$r$	<i>Rocking</i>
$\tau$	Torção

## LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCD	Dispositivo de carga acoplado. <i>charged-coupled device</i>
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DFT	Teoría funcional da densidade
DM	Deoxiadenosina Monohidratada
DNA	Ácido desoxirribunocléico
IR	Infravermelho
PCM	Modelo de polarizabilidade continua
PED	Distribuição da energia potencial
RNA	Ácido ribunocléico
UFC	Universidade Federal do Ceará
VEDA	<i>Vibrational Energy Distribution Analysis</i>

## SUMÁRIO

<b>Introdução</b>	17
<b>1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	19
<b>1.1 Ácidos Nucléicos</b>	19
<b>1.1.1 Nucleosídeos e Nucleotídeos</b>	20
<b>1.1.2 O DNA</b>	22
<b>1.1.3 O RNA</b>	23
1.1.3.1 RNA mensageiro (mRNA)	23
1.1.3.2 RNA de transferência (tRNA)	23
1.1.3.3 RNA ribossomal (rRNA)	23
<b>1.2 Métodos para Estudar a Estrutura dos Ácidos Nucléicos</b>	24
<b>1.2.1 Difração de Raios X para Análise Estrutural</b>	24
<b>1.2.2 Métodos de RMN para Estudar Estrutura e Dinâmica de Ácido Nucléico</b>	24
<b>1.2.3 Modelagem Molecular e Simulação de Ácidos Nucléicos</b>	25
<b>1.3 Cristais de Moléculas Orgânicas</b>	25
<b>1.3.1 Vibrações moleculares</b>	26
<b>1.3.2 Modos normais de vibração.</b>	28
<b>2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL</b>	30
<b>2.1 Cristalização</b>	30
<b>2.2 Difração de Raios X</b>	31
<b>2.3 Medidas de Espalhamento Raman</b>	32
<b>2.4 Medidas de Espalhamento Raman em Altas Pressões</b>	34
<b>2.5 Medidas de Infravermelho</b>	35
<b>2.6 Procedimento Computacional</b>	36
<b>3 RESULTADOS À PRESSÃO AMBIENTE</b>	38
<b>3.1 Estrutura Molecular e Cristalina</b>	38
<b>3.2 Teoria de Grupo</b>	40
<b>3.3 Medidas por Difração de Raios X.</b>	42
<b>3.4 Resultados de Espectroscopia Infravermelho</b>	43
<b>3.5 Resultados de espectroscopia Raman em condições ambiente.</b>	46
3.5.1 Região espectral entre 50 e 250 $cm^{-1}$	49
3.5.2 Região espectral entre 250 e 600 $cm^{-1}$	50



3.5.3	Região espectral entre 600 e 1200 $cm^{-1}$	52
3.5.4	Região espectral entre 1200 e 1800 $cm^{-1}$	53
3.5.5	Região espectral entre 2750 e 3450 $cm^{-1}$	55
4	RESULTADOS EM ALTAS PRESSÕES	57
4.1	Região espectral entre 50 e 250 $cm^{-1}$	57
4.2	Região espectral entre 250 e 600 $cm^{-1}$	62
4.3	Região espectral entre 600 e 1270 $cm^{-1}$	66
4.4	Região espectral entre 1450 e 1750 $cm^{-1}$	70
4.5	Região espectral entre 2750 e 3450 $cm^{-1}$	73
4.6	Espectros comparativos compressão e descompressão	77
4.7	Discussão	79
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	82
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICE A - ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	88
A.1	Espectroscopia Raman	89
A.2	Espectroscopia Infravermelho	91
	APÊNDICE B - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	92
	APÊNDICE C - TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE	
	DFT	95
	APÊNDICE D - CLASSIFICAÇÃO DOS MODOS VIBRACIONAIS DO CRISTAL DE DM COM PED [%]	96
	APÊNDICE E - EVOLUÇÃO DA BANDA DE EMISSÃO DO	
	RUBI	98

## INTRODUÇÃO

O ácido desoxirribonucléico (DNA) e o ácido ribunocléico (RNA) são conhecidos como os ácidos nucléicos. Estes ácidos são macromoléculas que são formadas por uma base nitrogenada, um grupo fosfato e uma pentose; a pentose pode ser uma desoxirribose no caso de DNA, ou uma ribose no caso do RNA. Estas macromoléculas têm grande importância biológica pois elas possuem a informação genética de todos os seres vivos [1].

As bases nitrogenadas que fazem parte dos ácidos nucléicos são classificadas como purinas e pirimidinas. As purinas apresentam dois anéis de carbonitrogênio e são conhecidas como adenina (A) e guanina (G). As pirimidinas contêm só um anel de carbonitrogênio e são a citocina (C), a timidina (T) e a uracila (U). Há uma pirimidina a mais porque a timidina ocorre no DNA enquanto no RNA aparece a uracila [2].

O estudo dos ácidos nucléicos, os nucleosídeos e nucleotídeos é importante para entender fenômenos biológicos como a síntese de proteínas, a informação genética [2] e também para o desenvolvimento de fármacos. Por exemplo, no combate do HIV existem três classes de medicamentos anti-HIV. Estes medicamentos são análogos de nucleosídeos (AZT/zidovudina, ddI/didanosina, 3TC/lamivudina, d4T/stavudina, ddC/zalcitabina, ABC/abacavir e FTC/emtricitabina) e análogos de nucleotídeos (tenofovir, adefovir); eles juntos com os inibidores não-nucleosídeos (efavirenz, nevirapina, delavirdina) são utilizados para inibir a transcriptase reversa do HIV e desta forma impedir a formação do DNA viral [3].

O material de estudo deste trabalho é a 2'-deoxiadenosina monohidratada também conhecido como deoxiadenosina monohidratada. Os 2'-desoxirribunucleosídeos são blocos de construção do DNA, eles são formados por uma nucleobase e um resíduo de 2-desoxirribose com uma ligação N-glicosídica. Esta ligação possui grande importância para a estabilidade do DNA pois implica a liberação de uma nucleobase, podendo levar à perda de informação genética e causar mutações na sequência do DNA [4].

O objetivo de estudo deste material é primeiro fazer a cristalização do pó, logo comprovar a estrutura para saber se as fases dos cristais concordam com as fases já conhecidas e reportadas na literatura da deoxiadenosina monohidratada [5], e realizar a análise vibracional através de medidas de espectroscopia Raman e infravermelho.

Os tópicos serão apresentados na seguinte ordem. No capítulo 1 há uma revisão da literatura para os ácidos nucléicos e os métodos de estudo relacionados aos tipos

de vibrações moleculares. O capítulo 2 apresenta os diferentes métodos experimentais e computacionais usados na pesquisa. No capítulo 3 serão apresentados os resultados computacionais e experimentais em condições ambiente no cristal de deoxiadenosina monohidratada. O capítulo 4 apresenta os experimentos sob altas pressões e a discussão destes resultados com as possíveis transições de fase encontradas. As conclusões e perspectivas futuras são apresentadas no capítulo 5. Finalizando a dissertação, são apresentados alguns apêndices que desenvolvem aspectos teóricos de métodos utilizados.

## 1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

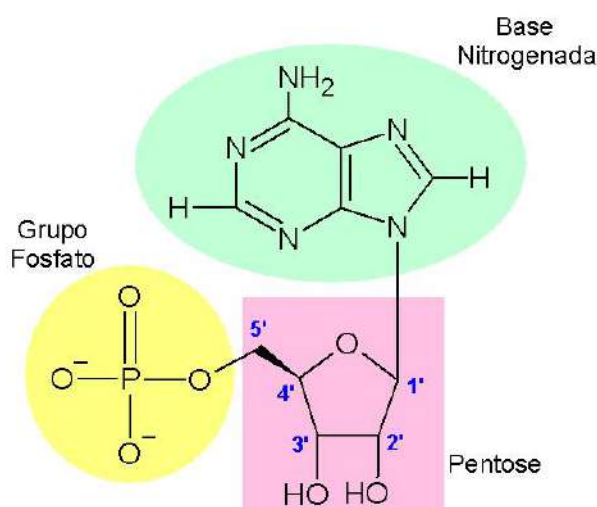
Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos necessários para a interpretação dos resultados experimentais. Começando com uma descrição dos ácidos nucleicos, como são formados e as diferentes funções que eles têm; seguido pelos diferentes métodos de estudo para análise de ácidos nucleicos; e finalizando com os cristais de moléculas orgânicas e as diferentes vibrações moleculares que podem ser observadas.

### 1.1 Ácidos Nucleicos

No ano de 1869 isolou-se pela primeira vez o ácido desoxirribunocléico (DNA), dando-se o nome de ácidos nucleicos para umas moléculas com fosfatos sem enxofre e presentes em todos os núcleos das células. Depois nos século XX o bioquímico Phoebus Levene, em seus estudos, descobriu a existência de dois tipos de ácidos nucleicos, o ácido ribunocléico (RNA) e o ácido desoxirribunocléico DNA [2].

O RNA e o DNA são, portanto conhecidos como ácidos nucleicos. A função deles é armazenar e transmitir a informação genética, constituindo-se as unidades de nucleotídeos. Os nucleotídeos estão compostos por uma base nitrogenada, um grupo fosfato e uma pentose que no caso do DNA é a desoxiribose e no RNA é a ribose. Na figura [1] temos a identificação de cada uma das partes dos nucleotídeos.

Figura 1: Identificação das partes de um nucleotídeo.

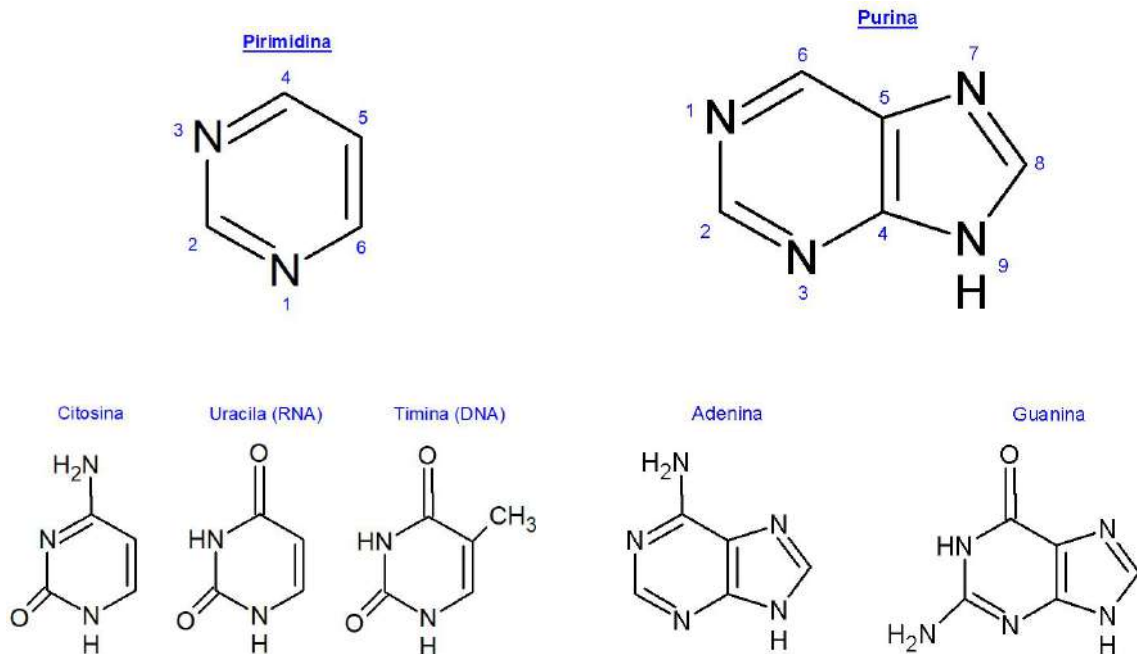


Fonte: Produzida pelo autor utilizando o *software* ChemSketch da ACD/Labs.

As bases nitrogenadas dos ácidos nucleicos são chamadas purinas e pirimidinas,

a adenina e guanina são purinas, enquanto a citosina, a timina e a uracila são pirimidinas. [2] Na figura 2 podem-se observar as bases purínicas e pirimidínicas encontradas nos ácidos nucleicos.

Figura 2: Bases purínicas e pirimidínicas encontradas nos ácidos nucleicos.



Fonte: Produzida pelo autor utilizando o *software* ChemSketch da ACD/Labs.

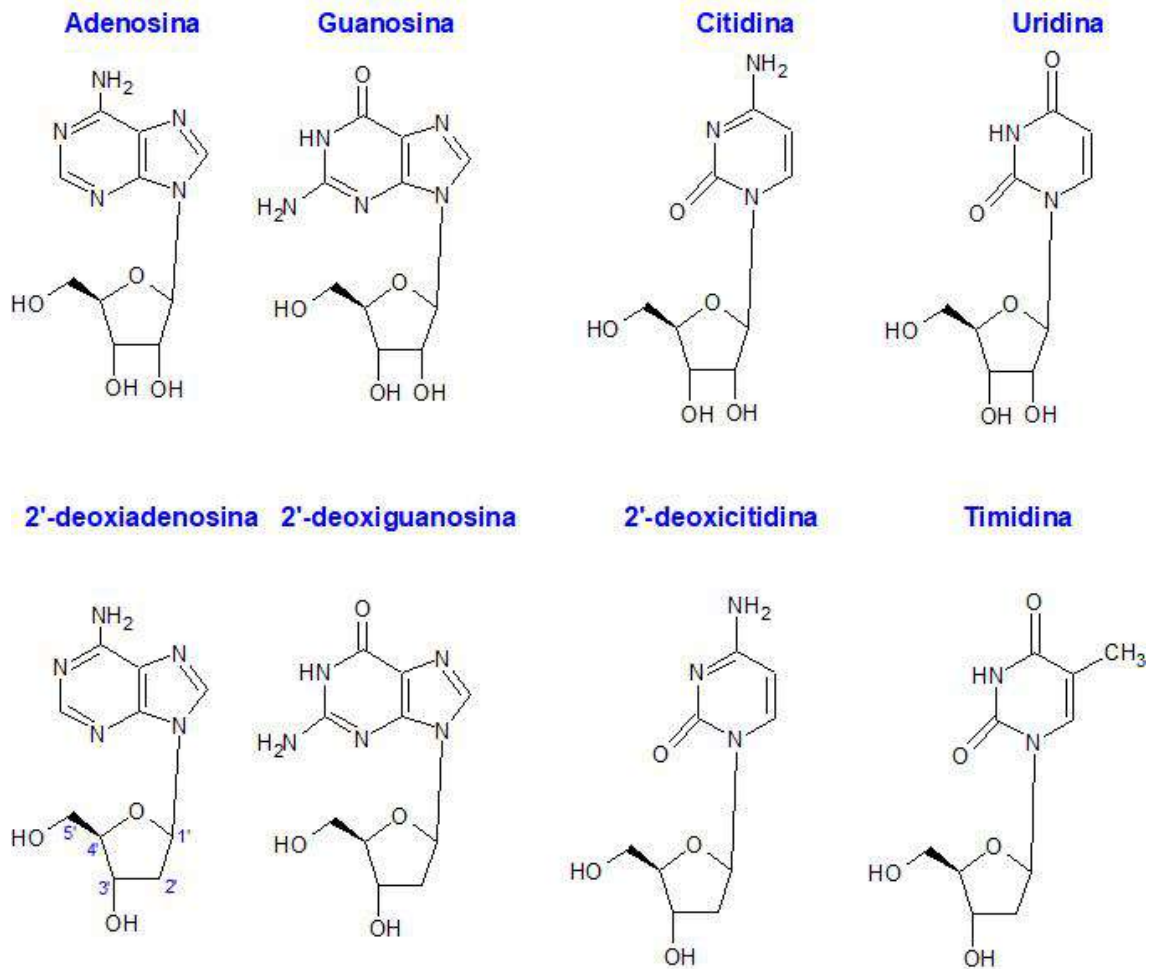
### 1.1.1 Nucleosídeos e Nucleotídeos

Os nucleosídeos são os compostos formados pela ligação de uma base nitrogenada com um açúcar, ou seja, é um nucleotídeo sem o grupo fosfato. Quando ocorre a união da adenina com o açúcar, é gerado um nucleosídeo conhecido como adenosina, de maneira similar a citosina com o açúcar gera a citidina. Na figura 3 estão os diferentes nucleosídeos que existem.

Na figura 3 os números “linha” são para distinguir as posições do anel do açúcar das posições do anel da base. Então, o componente açúcar do DNA é chamado como *2' - deoxi - D - ribose*. No caso dos nucleotídeos eles são unidades monoméricas que formam as macromoléculas conhecidas como ácidos nucleicos. Na tabela 1 estão as diferentes bases com os correspondentes nucleosídeos e nucleotídeos [6].

Além das principais bases púricas e pirimidícas dos nucleotídeos também existem as bases secundárias. No DNA, é comum observar as bases metiladas das bases principais conhecidas [2]; no caso de alguns DNA virais, nas bases podem se encontrar hidroximetiladas ou glicosiladas. Estas bases alteradas na molécula de DNA fazem funções

Figura 3: Nucleosídeos.



Fonte: Produzida pelo autor utilizando o *software* ChemSketch da ACD/Labs.

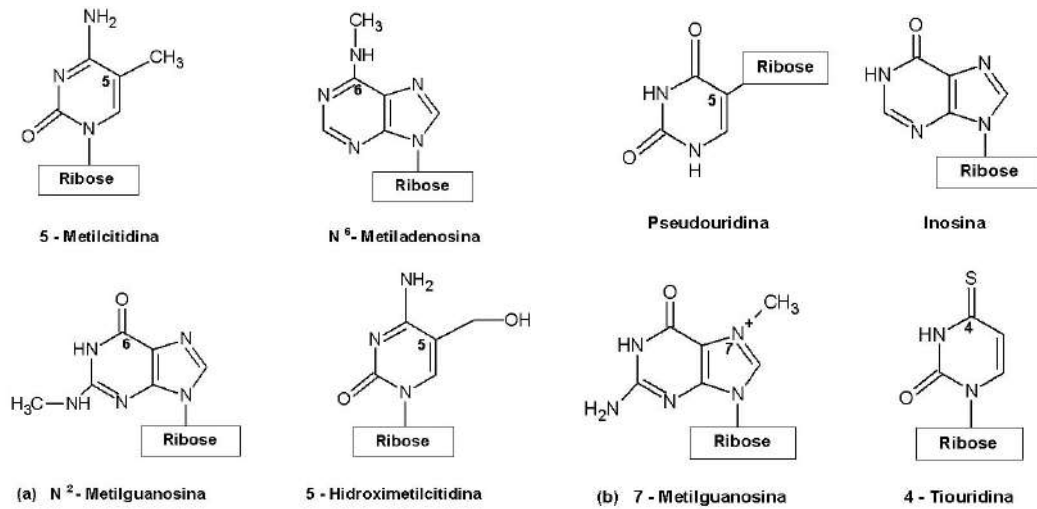
Tabela 1: Nome das bases, nucleosídeos e nucleotídeos.

Base	Nucleosídeo	Nucleotídeo	Ácido Nucléico
<b>Purinas</b>			
Adenina	Adenosina	Adenilato	RNA
	Desoadenosina	Desoxiaenilato	DNA
Guanina	Guanósina	Guanilato	RNA
	Desoguanósina	Desoxiguanilato	DNA
<b>Pirimidinas</b>			
Citosina	Citidina	Citidilato	RNA
	Desoxicitidina	Desoxicitidilato	DNA
Timina	Timidina ou desoxitimidina	Timidilato ou desoxitimidilato	DNA
Uracila	Uridina	Uridilato	RNA

Fonte: Dados extraídos da referência [6].

de regulação e proteção da informação genética. [7] As bases secundárias púricas e pirimídicas também estão nos RNAs, algumas das bases secundárias estão na figura [4].

Figura 4: Algumas bases púricas e pirimidicas secundárias. (a) Bases secundárias do DNA (b) Bases secundária do RNA.



Fonte: Produzida pelo autor utilizando o *software* ChemSketch da ACD/Labs.

### 1.1.2 O DNA

Em 1945 Oswald Avery do Instituto Rockefeller para Pesquisa Médica, descobriu que em uma linhagem de bactérias não virulenta se pode produzir uma descendência virulenta. Para isso ele incubou as bactérias com uma substância isolada de uma linhagem virulenta. Um fato importante foi que a virulência era transmitida para as gerações seguintes e só poderia resultar de uma alteração permanente na formação genética da bactéria, o que agora é conhecido como genoma [8].

O bioquímico Erwin Chargaff da Universidade Columbia descobriu que a distribuição de adenina, timina, citosina e guanina é diferente de uma espécie para outra, mas a densidade é a mesma dentro da espécie e dentro de todas as células da espécie. Também descobriu que a metade das bases são purinas e a outra metade pirimidinas. Outro fato significativo foi que a razão da purina (A) para a pirimidina (T) é sempre próxima de 1 : 1, da mesma forma para a purina (G) e pirimidina (C). Na tabela 2 estão os valores para o DNA humano [9].

Tabela 2: Distribuição das purinas e pirimidinas no DNA humano.

Purina	Pirimidina	Razão das bases
Adenina (A) 30,3%	Timina (T) 30,3%	A/T=1,00
Guanina (G) 19,5%	Citosina (C) 19,9%	G/C=0,98
Purinas totais 49,8%	Pirimidinas totais 50,2%	

Fonte: Dados extraídos da referência [10]

Finalmente no ano de 1953 os bioquímicos James D. Watson e Francis H. C. Crick descobriram a estrutura para o DNA, sendo ainda hoje uma das maiores contri-

buições em toda a ciência, gerando uma revolução na compreensão da genética.

### 1.1.3 O RNA

O RNA é principalmente encontrado no compartimento principal da célula ou citoplasma, ao contrário do DNA que é encontrado no núcleo. Existem três tipos diferentes de ácidos ribonucleicos (RNA), os três tipos são diferentes em estrutura e em função e todos os ácidos são importantes na biossíntese de proteínas. [10]

- RNA mensageiro (mRNA)
- RNA de transferência (tRNA)
- RNA ribossomal (rRNA)

#### 1.1.3.1 RNA mensageiro (mRNA)

O mRNA tem a função de transcrever a mensagem do DNA em um RNA complementar. Dos tipos de RNAs é o menos abundante e é sintetizado no núcleo da célula. A transcrição da mensagem do DNA é parecida com a replicação do DNA, então uma hélice de DNA serve como o molde de um ácido ribonucleico. Toda a molécula de DNA não pode ser transcrita em um único mRNA. A transcrição começa com uma sequência de bases prescritas conhecida como sequência promotora e termina com uma sequência terminadora. Deste modo, uma molécula de DNA pode gerar uma grande variedade de mRNAs os quais variam em comprimento de cerca de 500 a 6.000 nucleotídeos [2]. A mensagem que é transportada pelo mRNA é chamado código genético. O código genético é formado por tripletes de bases nucleotídicas adjacentes conhecidos como códons.

#### 1.1.3.2 RNA de transferência (tRNA)

Os RNAs de transferência são ácidos nucleicos de comprimento relativamente pequeno, pois são compostos por cerca de 70 nucleotídeos. O nome de “transferência” é porque transferem aminoácidos para o ribossomo.

#### 1.1.3.3 RNA ribossomal (rRNA)

Em uma célula cerca de 90% do RNA são ribossomais, eles são compostos por dois terços de ácido nucleico e um terço de proteína. O ribossomo é formado por duas subunidades, a primeira contém dois rRNAs um deles com 122 nucleotídeos e o outro com 2.923, a outra subunidade no ribossomo contém um rRNA com 1.500 nucleotídeos. No ribossomo, a mensagem transportada pelo mRNA é traduzida na sequência de aminoácidos de uma proteína [10].



## 1.2 Métodos para Estudar a Estrutura dos Ácidos Nucléicos

Depois da descoberta de Watson e Crick o conhecimento do DNA e RNA nas suas estruturas em três dimensões teve avanços imensuráveis. Graças a isso, hoje são conhecidas estruturas diferentes de DNA com hélices múltiplas e as diferentes aplicações destas moléculas para o desenvolvimento de medicamentos. Além disso o estudo dos ácidos nucleicos é fundamental para se entender a genética e as mutações [11].

Os estudos de Watson e Crick foram baseados em uma imagem de raios X de Rosalind Franklin e Maurice Wilkins, assim eles enxergaram a dupla hélice do DNA. Hoje não é usado apenas o método de difração de raios X para conhecer a estrutura e a morfologia dos ácidos nucleicos. Também são usados métodos como a ressonância magnética nuclear, e o estudo de estruturas cristalinas; a simulação e a modelagem molecular são também alguns dos métodos usados para o estudo dos ácidos nucleicos.

No presente trabalho foram usados alguns dos métodos mais comuns para o estudo destas moléculas. Nesta seção alguns deles serão brevemente descritos, nos apêndices do trabalho há uma descrição mais detalhada da espectroscopia vibracional, a difração de raios-X e da teoria funcional de densidade (DFT).

### 1.2.1 Difração de Raios X para Análise Estrutural

As estruturas de nucleosídeos, nucleotídeos e ácidos nucleicos foram elucidadas graças em grande parte às técnicas cristalográficas, como a difração de raios-X. Estes métodos fornecem diferentes tipos de informação dependendo dos tipos de moléculas que formam o material cristalino [12].

Os raios X são úteis para fazer uma reconstrução do arranjo interno molecular, também com a luz difusa na amostra pode-se obter uma imagem da distribuição de densidade eletrônica na molécula. Geralmente fazer essa reconstrução não é simples devido à perda de informações de fase dos raios X individuais refletidos durante o processo de difração. A aproximação das dimensões do comprimento de onda e as ligações interatômicas nas moléculas significa que em densidade eletrônica de átomos individuais em uma molécula pode ser resolvida desde que os padrões de raios X difratados possam ser reconstituídos em uma imagem do espaço real [11].

### 1.2.2 Métodos de RMN para Estudar Estrutura e Dinâmica de Ácido Nucléico

A ressonância magnética nuclear (RMN) é baseada no princípio da detecção de um campo magnético do núcleo atômico em uma molécula que tenha spin nuclear. As moléculas em estudo como os ácidos nucleicos têm prótons em abundância, e são

facilmente detectáveis os sinais de suas rotações.

Os estudos de RMN têm sido amplamente utilizados para entender as ações com proteínas e pequenas moléculas. Desta forma as mudanças características nas estruturas químicas particulares são monitoradas. Com os métodos de RMN as estruturas podem ser determinadas em solução; na verdade, em grande parte, com medições de constantes de acoplamento próton-próton e através do espaço nuclear.

O conhecimento da natureza flexível do DNA e do RNA pode ser verificado com os resultados de RMN. O movimento de grupos individuais como os açúcares também pode ser estudado com o método de RMN.

### 1.2.3 Modelagem Molecular e Simulação de Ácidos Nucléicos

A modelagem molecular é um método teórico que fornece informações complementares às técnicas experimentais. A diferença com os métodos de raios X e análises cristalográficas, é que aqueles métodos fornecem uma visão quase estática da estrutura molecular e com uma estrutura de baixa energia no cristal, enquanto a modelagem molecular permite mudanças dinâmicas na estrutura e conformação [11].

## 1.3 Cristais de Moléculas Orgânicas

As propriedades vibracionais de moléculas orgânicas como os nucleosídeos, os aminoácidos e as bases do DNA são de grande interesse na ciência, principalmente pelas ligações de hidrogênio na célula unitária dos cristais.

A razão do interesse no estudo das ligações de hidrogênio é que elas são de muita importância na interação de diferentes moléculas que são fundamentais para a vida e com o meio aquoso no qual elas se encontram. Aquelas moléculas no interior dos seres vivos não estão na forma de cristais, mas as ligações de hidrogênio que elas formam no estado sólido são uma boa aproximação às ligações presentes nos seres vivos.

A técnica de espectroscopia Raman é de grande utilidade no estudo destas moléculas, pois ajuda no conhecimento de suas propriedades vibracionais. Quando os cristais destas moléculas são submetidos a diversas condições de pressão e temperatura, eventualmente, aparecem ou desaparecem alguns dos modos vibracionais da molécula, o que pode indicar a formação de um novo polimorfo.

Na literatura podem ser encontrados diversos trabalhos de cristais de nucleosídeos submetidos a altas pressões, alguns deles mostram transições de fase. Por exemplo, a uridina submetida a um intervalo de pressão de 1,0 atm a 4,1 GPa evidenciou uma transição de fase quando a pressão foi de 1,2 GPa. Esta transição de fase pode ser atribuída às modificações nas ligações de hidrogênio e às moléculas que fazem parte da

estrutura da célula unitária [13].

Outro exemplo de interesse encontrado na literatura é a adenosina sob o efeito de altas pressões. Nesta pesquisa o intervalo de pressão foi entre 1,0 atm e 10 GPa, os resultados apresentaram a ocorrência de uma transição de fase quando a pressão é próxima ao valor de 2,5GPa. Neste cristal a transição de fase é associada à modificações de modos internos e externos [14].

No caso de cristais como a adenosina e a citidina submetidos a baixas temperatura as propriedades vibracionais podem apresentar resultados de interesse. A citidina mostra uma estabilidade estrutural no intervalo de 10 a 298 K [15]. Na adenosina, a variação de temperatura no intervalo de 20 e 300 K faz com que os modos vibracionais do cristal sofram um ligeiro deslocamento para números de onda maiores quando a temperatura decresce [1]. Com a espectroscopia vibracional foi possível encontrar as pequenas alterações relacionadas às ligações de hidrogênio que apresentam as quatro bases nitrogenadas do DNA (guanina, citosina, adenina e timina) quando são submetidas a altas pressões. Um fato interessante é que o intervalo no qual aquelas alterações foram observadas foi entre 1,6 e 3,1 GPa [16].

### 1.3.1 Vibrações moleculares

Uma rede cristalina pode ser similar a um sistema massa-mola de duas dimensões levado a três dimensões. Em uma rede cúbica simples tomando a direção de propagação diagonal ao cubo ou diagonal a uma das faces ou a uma aresta, pode-se observar que planos inteiros de átomos apresentam movimentos em fase com deslocamentos paralelos ou perpendiculares ao vetor de onda.

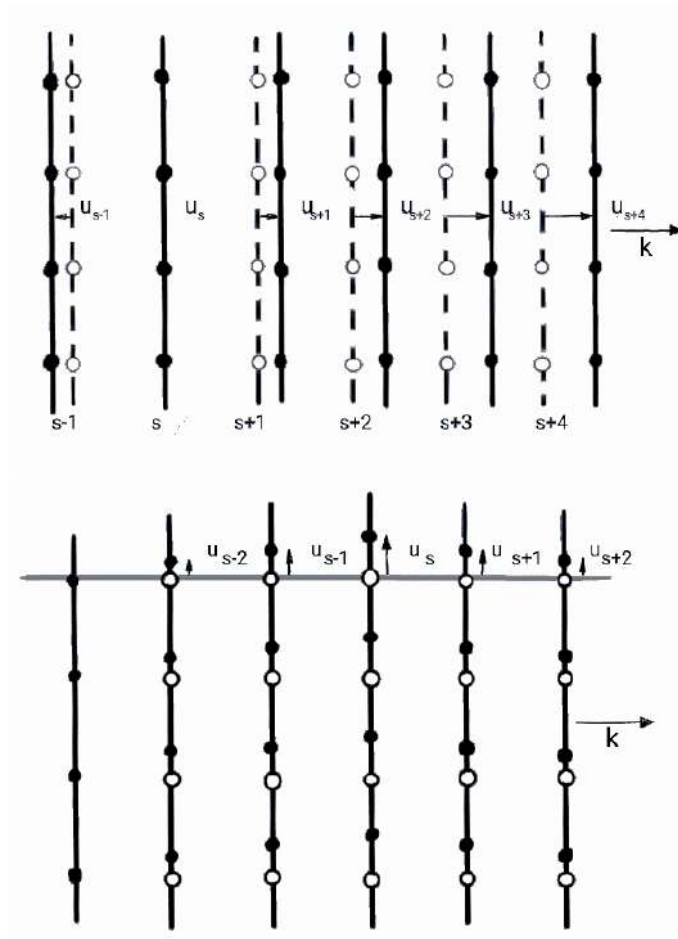
As forças entre os átomos podem ser consideradas do tipo restauradoras seguindo a lei de Hooke, e o efeito sobre cada átomo é devido aos dois átomos vizinhos mais próximos. Então, para cada vetor de onda, existem três modos vibracionais como soluções para o deslocamento do átomo, um longitudinal e dois transversais, (na figura 5 há um desenho do deslocamento) [17].

A relação de dispersão do sistema, é descrita em termos do vetor de onda  $\vec{K}$ , a constante da força  $C$ , a massa atômica  $M$  e a distância entre os planos  $\alpha$ , então a dispersão de um sistema cristalino simples é [17]:

$$\omega^2 = (4C/M)\sin^2\left(\frac{1}{2}K\alpha\right); \quad \omega = (4C/M)^{1/2}\left|\sin\left(\frac{1}{2}K\alpha\right)\right| \quad (1.1)$$

Como os cristais estão formados por  $p$  átomos por célula primitiva, a relação de dispersão vai ter três ramos acústicos e  $3p-3$  ramos óticos. Se em um cristal há  $N$  células

Figura 5: Representação do deslocamento dos planos de átomos. Acima: Deslocamento longitudinal. Embaixo: Deslocamento transversal.



Fonte: Produzida pelo autor.

primitivas,  $p$  átomos por célula e três graus de liberdade por átomo, então os graus de liberdade do cristal são  $3Np$ . Na primeira zona de Brillouin pode-se mostrar que existem  $N$  valores permitidos para  $K$ , assim os modos acústicos transversais e longitudinais serão  $3N$  modos e para os modos óticos longitudinais e transversais  $(3p - 3)N$ . Os ramos óticos são assim chamados porque podem ser excitados com um campo elétrico; no caso dos acústicos são por deslocamentos dos átomos em um mesmo sentido deslocando o centro de massa, como uma onda acústica clássica [18].

Na quantização da energia das vibrações da rede cristalina existe o quantum de energia conhecido como fônon [18]. A energia quantizada de um modo elástico com frequência angular  $\omega$  é:

$$E = (n + 1/2)\hbar\omega \quad (1.2)$$

Um fônon com momento de vetor de onda  $\vec{K}$  interage com partículas como

fótons, nêutrons e elétrons com um momento  $\vec{K}\hbar$ . Os vetores de onda dos fônons devem obedecer certas regras de seleção nas transições entre os estados quânticos dos cristais. O caso do espalhamento elástico de um fóton de raios X por um cristal é governado pela regra de seleção de vetor de onda a qual é descrita com  $\vec{G}$ , um vetor da rede recíproca,  $\vec{k}$  é o vetor de onda do fóton incidente e  $\vec{k}'$  é o vetor de onda do fóton espalhado; então a regra é:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \quad (1.3)$$

Na verdade, a equação anterior é um resultado da conservação do momento e em um espalhamento inelástico com a criação de um fônon de vetor de onda  $\vec{K}$ , a regra de seleção do vetor de onda se torna:

$$\vec{k}' + \vec{K} = \vec{k} + \vec{G} \quad (1.4)$$

Quando o fônon de vetor de onda  $\vec{K}$  é absorvido a regra é:

$$\vec{k}' - \vec{K} = \vec{k} + \vec{G} \quad (1.5)$$

Portanto, essas regras são bem gerais e valerão também para o cristal investigado nesta dissertação.

### 1.3.2 Modos normais de vibração.

Quando uma molécula interage com a radiação eletromagnética são apresentados uns movimentos oscilatórios com frequências características, por causa das forças interatômicas. Aqueles movimentos são conhecidos como modos normais, e as frequências como frequências ressonantes [19].

Então, uma vibração molecular ou um modo normal de vibração é aquela vibração que afeta vários átomos de uma molécula, algumas das vibrações afetam toda a molécula enquanto outras vibrações são localizadas em um grupo funcional.

Podem-se encontrar vibrações básicas de estiramento e dobramento. No caso de vibrações de estiramento ( $\nu$ ) a distância entre os átomos muda de forma contínua ao longo dos eixos de ligação dos átomos. Nas vibrações de dobramento ( $\delta$ ) ocorrem mudanças nos ângulos das ligações, podendo ser de quatro tipos diferentes.

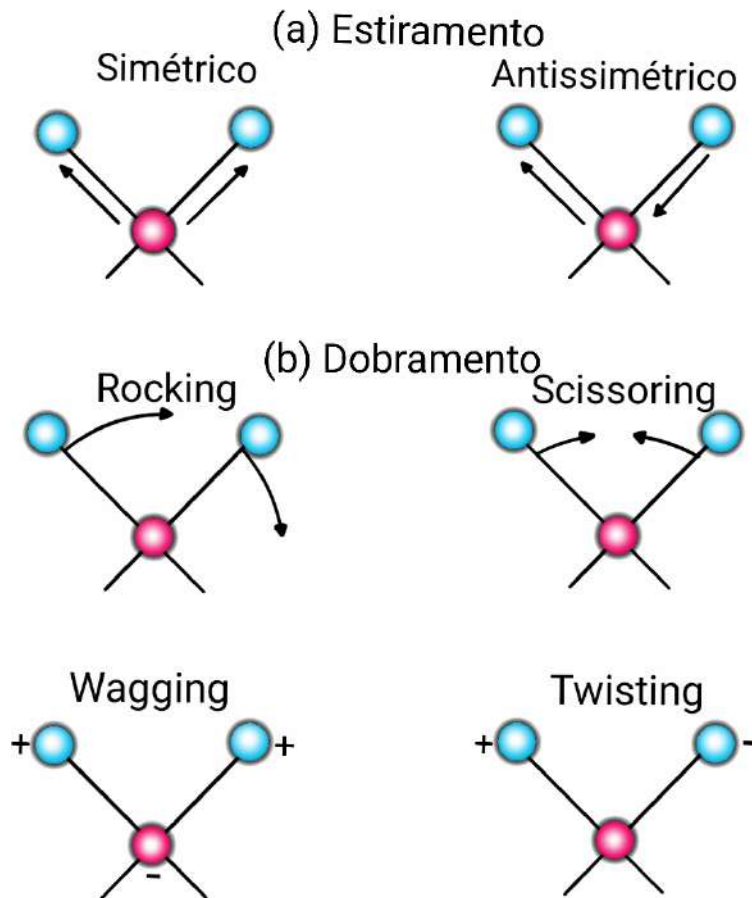
Na figura 6 estão as imagens das diferentes vibrações moleculares de estiramento e dobramento. Também existe uma vibração chamada de torção  $\tau$  onde os ângulos entre os átomos não sofrem alterações e giram em torno de um eixo que passa pelo centro da molécula.

Tabela 3: Vibrações moleculares de estiramento e dobramento.

Deformação axial ou estiramentos	Estiramento simético
	Estiramento antissimétrico
Deformação angular ou dobramento	Angular simétrica no plano ( <i>rocking</i> )
	Angular antissimétrica no plano ( <i>Scissoring</i> )
	Angular simétrica fora do plano ( <i>wagging</i> )
	Angular antissimétrica fora do plano ( <i>twisting</i> )

Fonte: Tabela produzida pelo autor.

Figura 6: Vibrações moleculares mais comuns.



Fonte: Produzida pelo autor.

Cada um dos modos vibracionais vai ter um símbolo associado para sua respectiva identificação, então: estiramento (*stretching*)  $\nu$ , estiramento simétrico  $\nu_s$ , estiramento antissimétrico  $\nu_{as}$ , dobramento (*bending*)  $\delta$ , *scissoring*  $sc$ , *rocking*  $\rho$ , *wagging*  $\omega$ , *twisting*  $tw$  e torção  $\tau$ .

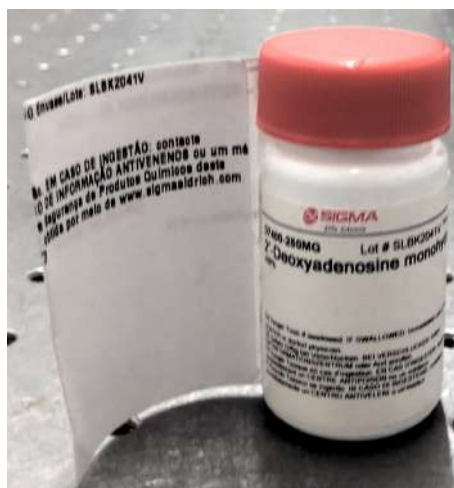
## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL

Os diferentes procedimentos experimentais e cálculos teóricos que foram utilizados no estudo serão apresentados neste capítulo. Inicialmente é descrito o procedimento de cristalização da 2′deoxiadenosina monohidratada, depois os diferentes procedimentos experimentais usados para a verificação da estrutura e a caracterização dos modos vibracionais. Finalmente, o capítulo encerra-se com a apresentação do procedimento computacional utilizado para a realização dos cálculos teóricos dos modos vibracionais do material.

### 2.1 Cristalização

Os cristais de 2′deoxiadenosina monohidratada ( $C_{10}H_{13}N_5O_3 \cdot H_2O$ ) foram feitos utilizando-se como reagente o pó comercial fabricado pela *Sigma Aldrich*, hoje *Merck*, (na figura 7 está a imagem do reagente cuja referência é D7400-250MG). O deoxirribonucleosídeo pode ser utilizado por algumas células como fonte de energia sob condições de estresse e para afetar os níveis de monofosfato de adenosina cíclico (cAMP) que é uma molécula cuja função é ser um tipo de mensageiro secundário celular [20].

Figura 7: Pó comercial de 2′deoxiadenosina monohidratada.



Fonte: Produzida pelo autor.

Utilizou-se o método de evaporação lenta com água destilada como solvente. A solubilidade da amostra é de ( $50mg/ml$ ), então com um cálculo simples das proporções do reagente (pó de 2′deoxiadenosina monohidratada) e o solvente (água destilada) pode-se inferir a proporção correta. Para a pesquisa foi utilizada uma proporção de  $2ml$  de solvente com  $99,7mg$  de reagente; para medir o reagente foi utilizada uma balança analítica.

A solução foi misturada com ajuda de um agitador magnético por 18 minutos,

depois disso o reagente ainda não foi dissolvido no solvente, então foi preciso usar calor para dissolver o pó com uma temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  durante 23 minutos. Por último, a solução foi deixada em um ambiente apropriado repousando sobre uma mesa de inércia elevada que reduz as vibrações e minimiza possíveis interferências mecânicas no processo de crescimento dos cristais.

A solução permaneceu em uma temperatura de  $22^{\circ}\text{C}$ , (aproximadamente por três semanas). Depois de preparada a solução, os cristais podiam ser observados no fundo do beaker e quando todo o líquido evaporou os cristais foram removidos. Na figura 8 estão os cristais obtidos em um dos experimentos.

Figura 8: Cristais obtidos de 2'deoxiadenosina monohidratada vistos através de um microscópio óptico.



Fonte: Produzida pelo autor.

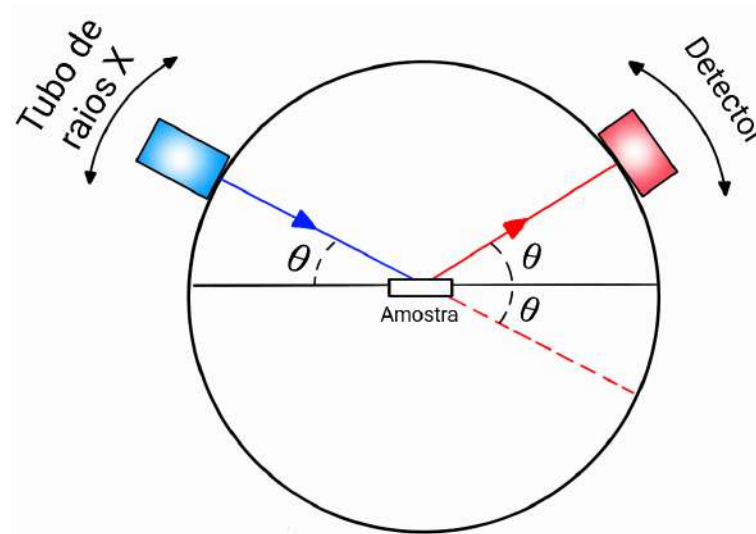
## 2.2 Difração de Raios X

A difração de raios X nos cristais de 2'deoxiadenosina monohidratada foi realizada no Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará (UFC), com um difratômetro para amostras policristalinas modelo *XPert Pro MPD – Panalytical*, configuração do goniômetro  $\theta - 2\theta$  e o tamanho mínimo do passo  $2\theta = 0.001$ , com um ânodo de *Co*. O difratômetro da *Panalytical* é bem versátil, permitindo fazer diferentes medidas desde a determinação da estrutura cristalina, o tamanho da partícula até a detecção e análise de contaminantes [21].

A difração do cristal está relacionada com a simetria do cristal e as dimensões da célula unitária. Então, lembrando a lei de Bragg (equação 2.1) quando há um número inteiro  $n$ , o comprimento de onda  $\lambda$ , o ângulo com que a onda é difratada  $\theta$  e  $d$  que representa o espaçamento entre as redes do cristal [17], vale:



Figura 9: Representação esquemática da configuração  $\theta - 2\theta$ . Para a aquisição de dados pelo método de pó.



Fonte: Produzida pelo autor.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.1)$$

Nos equipamentos usados para medir propriedades cristalográficas de materiais é usada uma radiação que só tem um comprimento de onda, para isso é usado um monocromador que filtra uma radiação policromática e deixa passar só um comprimento de onda [22].

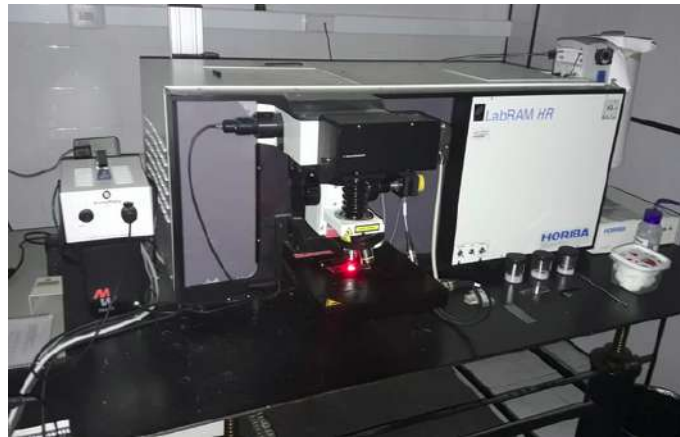
A difração de raios X é uma ferramenta de grande importância para os estudos de estruturas cristalinas, pois permite verificar a estrutura de um material e determinar impurezas presentes nele. Os resultados dos difractogramas de raios X foram utilizados nesta pesquisa para confirmar a estrutura dos cristais de deoxiadensina monohidratada e conhecer se o material possuía alguma impureza. Para isso foi preciso obter o arquivo CIF do material e fazer a comparação dos picos dos difractogramas. No capítulo de resultados estão os correspondentes difractogramas para o cristal pesquisado.

### 2.3 Medidas de Espalhamento Raman

Para as medidas de espectroscopia Raman foi utilizado um espectrômetro *LabRAM HR Evolution Jobin Yvon*, equipado com um CCD *charge-coupled device* (dispositivo de carga acoplado), como é mostrado na figura [10].

A espectroscopia Raman é baseada no efeito Raman, o qual indica que quando uma radiação monocromática de frequência  $\omega_0$  incide em uma amostra há duas possíveis opções [23]:

Figura 10: Espectrômetro Raman LabRAM HR de Jobin Yvon.



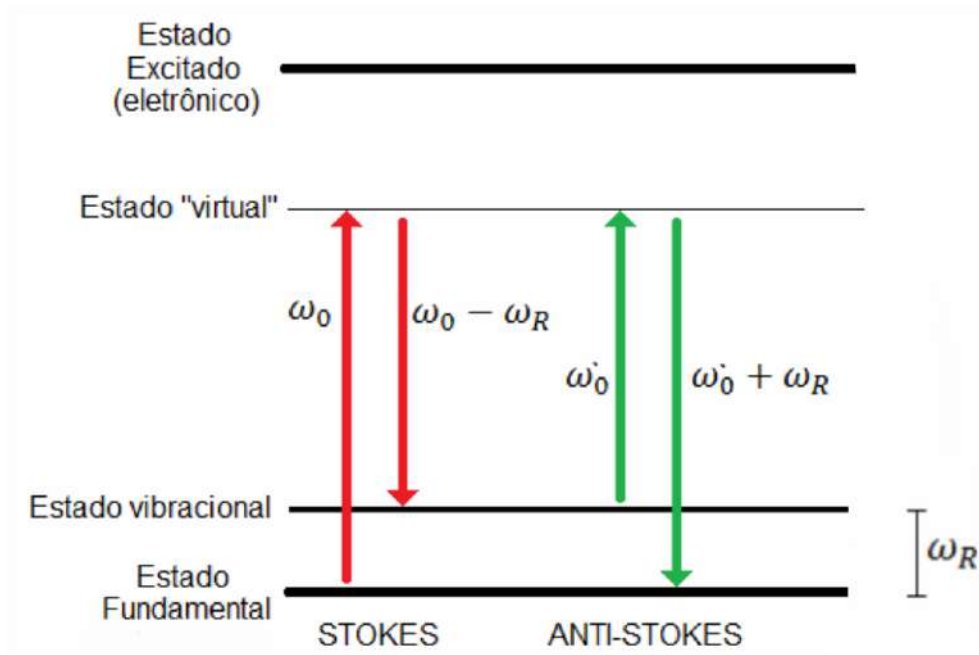
Fonte: Produzida pelo autor.

1. A radiação é espalhada sem mudança de energia e com frequência medida igual a  $\omega_0$ , então o espalhamento é elástico, conhecido como espalhamento Rayleigh.
2. A radiação pode ser espalhada de forma inelástica, com uma energia diferente e uma frequência medida de  $\omega_0 \pm \omega_R$ , configurando o espalhamento Raman. Quando a energia final do estado vibracional é maior do que a inicial e a frequência é  $\omega_0 - \omega_R$  o fenômeno é conhecido como Stokes e quando a energia final do estado vibracional é menor que a inicial com frequência  $\omega_0 + \omega_R$  é chamado de anti-Stokes.

Para obter o efeito Raman é preciso que ocorra uma mudança na frequência, aquela alteração na frequência é baseada na descrição eletromagnética do fóton. Antes da interação da molécula com o feixe, a molécula tem uma energia  $E_i$  e o feixe contém  $n$  fótons com energia  $\hbar\omega_0$ . Depois da interação há aniquilação de  $x$  fótons de energia  $\hbar\omega_0$  e são criados de  $y$  fótons com energia  $\hbar\omega_1$ , então há uma transição do nível de energia da molécula de  $E_i$  para o nível  $E_f$  e no caso do feixe de fótons a energia é  $(n - x)\hbar\omega_0 + y\hbar\omega_1$  [23] [24].

É importante lembrar que a energia  $\hbar\omega_0$  não é uma transição eletrônica específica, esta energia é apenas uma transição virtual de energia e a finalidade dela é perturbar a molécula para que exista uma transição do estado inicial para um estado final. Quando a frequência do feixe é menor do que a inicial o espalhamento é conhecido como espalhamento Stokes, e quando é maior anti-Stokes. Na figura [11] há uma representação do efeito Raman Stokes e anti-Stokes.

Figura 11: Representação das transições entre os níveis eletrônicos, virtual e vibracional para o espalhamento Stokes e Anti-Stokes.



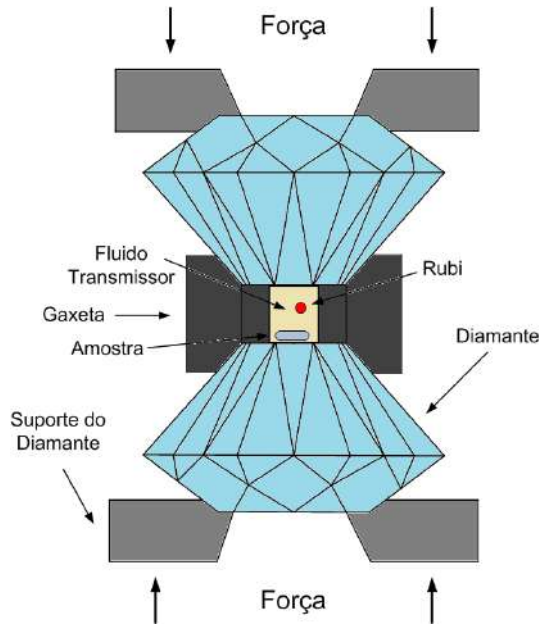
Fonte: Produzida pelo autor.

## 2.4 Medidas de Espalhamento Raman em Altas Pressões

Para as medidas de espalhamento Raman em altas pressões foi utilizada uma célula de pressão de bigorna de diamante. O procedimento inicial consiste em carregar a célula com a amostra e um rubi, que vai ser o calibrador da pressão; eles são inseridos dentro de um orifício feito numa gaxeta metálica. Naquele orifício quando a amostra e o rubi estão posicionados é preciso adicionar um pouco de nujol, ou outro líquido compressor num caso genérico, para que ao momento de aplicar pressão esta seja uniforme no sistema. A gaxeta fica posicionada entre dois diamantes, e eles vão ser apertados com ajuda de gás argônio para gerar a pressão no cristal. Na figura 12 há uma representação da célula utilizada para a obtenção das medidas Raman com pressão.

Previamente à obtenção de medidas com pressão foi preciso fazer uma medida da amostra em pressão ambiente para testar o sinal do cristal e verificar as bandas de luminescência do rubi ( $\approx 5029 \text{ cm}^{-1}$ ), a contribuição dos modos vibracionais do diamante ( $\approx 1333 \text{ cm}^{-1}$ ) e do nujol. Após a verificação destes sinais, foi possível dar início às medidas com pressão. A calibração da pressão no interior da célula foi feita com ajuda da técnica de luminescência descrita na referência 26, então os valores da pressão no interior foram atribuídos utilizando a equação 2.2:

Figura 12: Representação dos diamantes e do compartimento da amostra da célula de pressão utilizada no experimento.



Fonte: Extraída da referência [25].

$$P = \frac{\omega_k - \omega_k^o}{7,535}, \quad (2.2)$$

onde  $k = 1$  e  $2$ ,  $\omega_k^o$  corresponde à posição da linha  $k$  em pressão ambiente, e  $\omega_k$  é a posição da linha  $k$  para uma determinada pressão  $P$ . Finalmente, foram iniciadas as medidas de espalhamento Raman com pressão chegando-se até uma pressão máxima de  $5,58 \text{ GPa}$ .

## 2.5 Medidas de Infravermelho

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos com o auxílio de um espectrômetro Bruker, modelo Vertex 70x (ver figura [13]). As amostras foram medidas à temperatura ambiente, fazendo uso de um acessório de refletância total atenuado (PLATINUM ATR). A região espectral analisada foi de  $130$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ; todas as medidas foram realizadas sob vácuo.

O infravermelho é uma técnica muito importante na análise de moléculas orgânicas [27]. Uma molécula orgânica pode absorver e converter a radiação infravermelha em um intervalo de  $10.000 - 100 \text{ cm}^{-1}$  em energia de vibração molecular. A absorção é quantizada mas no caso do espectro vibracional aparecem bandas e não linhas. Isso ocorre porque uma mudança na energia vibracional é acompanhada por muitas variações na energia rotacional, particularmente aquelas bandas vibracionais e rotacionais que acontecem na região de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  [28].

Figura 13: Espectrômetro Bruker Vertex 70v.



Fonte: Produzida pelo autor.

## 2.6 Procedimento Computacional

Para o estudo das propriedades vibracionais do cristal foram utilizados métodos computacionais, com o objetivo de se entender teoricamente os diferentes resultados de espectroscopias Raman e infravermelho. Para isso foi utilizado o *software Gaussian 09* fornecido pela *Inc Gauss*. [29]

O cálculo dos modos vibracionais do desoxibonucleosídeo 2'-desoxiadenosina monohidratada ( $C_{10}H_{13}N_5O_3 \cdot H_2O$ ) foram feitos com ajuda da teoria do funcional da densidade (DFT). O pacote *Gaussian09W* foi utilizado para fazer os cálculos *ab initio*, com o funcional B3LYP [30] e o conjunto de bases gaussianas 6-31+G(d,p).

O pacote *Gaussian* não calcula frequências vibracionais em cristais, então os cálculos foram realizados para a molécula isolada da célula unitária do cristal, por isso não é possível calcular os modos vibracionais com número de onda de baixa frequência correspondente às vibrações de rede abaixo de  $200\text{ cm}^{-1}$ . Devido o fato dos cálculos serem realizados em uma molécula isolada e não no cristal é possível perceber diferenças na quantidade de modos de vibração, largura das bandas ou possíveis deslocamentos das bandas.

A estrutura inicial da molécula é otimizada com ajuda do *software Gaussian* para calcular as frequências dos modos vibracionais, esta otimização deixa a molécula numa conformação de mínima energia (estado fundamental). Então, os cálculos nesta configuração da molécula vão ser mais precisos devido a que as estruturas que estão otimizadas têm uma menor quantidade de elétrons livres, tornando o cálculo mais rápido e preciso.

Para a visualização molecular dos cálculos de distribuição de energia potencial (PED) e as atribuições vibracionais dos modos normais, foi utilizado o programa VEDA (*Vibrational Energy Distribution Analysis*) [31]. Neste programa são consideradas as contribuições de pelo menos 10% na energia. Por último, para uma melhor correspondência dos espectros teóricos e experimentais, foram utilizados os fatores de escala de 0,977 para os modos de vibração menores do que  $1800\text{ cm}^{-1}$  e 0,955 para os modos vibracionais maiores que  $1800\text{ cm}^{-1}$ , os valores estão sugeridos na referência [32].

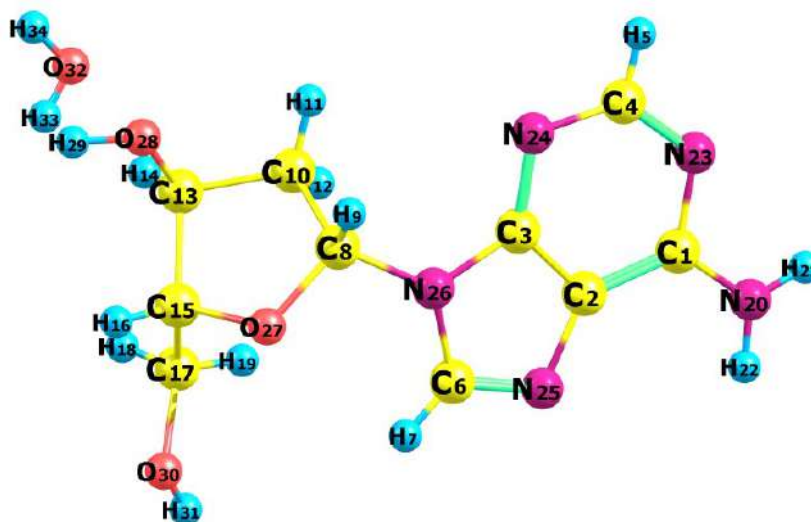
### 3 RESULTADOS À PRESSÃO AMBIENTE

Neste capítulo serão apresentados diferentes tópicos que descrevem o cristal de 2'deoxiadenosina monohidratada. Por simplicidades, de agora em diante o material vai ser mencionado como DM nos gráficos, tabelas e parágrafos seguintes. O capítulo começa com uma descrição da estrutura geométrica e cristalina da molécula de DM. Depois são apresentados os resultados de espectroscopia Raman em condições ambiente junto com a identificação dos modos vibracionais feita com ajuda dos resultados teóricos.

#### 3.1 Estrutura Molecular e Cristalina

A molécula de DM é formada por 34 átomos, onde 31 átomos correspondem à 2'deoxiadenosina e os outros 3 átomos são correspondentes à molécula de água. Então, os átomos estão distribuídos da seguinte forma:  $(C_{10}H_{13}N_5O_3 \cdot H_2O)$ ; a figura 14 mostra a molécula de DM com a identificação dos átomos. Na tabela 4 estão as posições dos 34 átomos da molécula de DM, e as tabelas 5 e 6 mostram, respectivamente, os comprimentos das ligações e os ângulos da DM.

Figura 14: Molécula de DM



Fonte: Produzida pelo autor utilizando o *software* Chemcraft.

A DM cristaliza-se em uma estrutura monoclinica de grupo espacial  $P2_1$  ( $C_2^2$ ), com duas moléculas  $(C_{10}H_{13}N_5O_3 \cdot H_2O)$  na célula unitária. A figura 15 mostra a célula unitária do cristal de DM com as correspondentes ligações de hidrogênio sendo representadas por linhas tracejadas. Os parâmetros de rede são:  $a = 4,679\text{Å}$ ,  $b = 7,846\text{Å}$ ,  $c = 16,084\text{Å}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 96,666^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  [33]

Tabela 4: Posições dos átomos da DM

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
$C_1$	0,6249	-0,15694	0,93636	$H_{18}$	0,9753	0,4576	0,6039
$C_2$	0,8041	-0,04247	0,89819	$H_{19}$	0,9195	0,3730	0,6915
$C_3$	0,9360	-0,10475	0,83158	$N_{20}$	0,4818	-0,11898	1,00051
$C_4$	0,7392	-0,35979	0,83973	$H_{21}$	0,369	-0,196	1,0194
$H_5$	0,7135	-0,4738	0,8204	$H_{22}$	0,500	-0,015	1,0264
$C_6$	1,0465	0,16426	0,85621	$N_{23}$	0,5969	-0,31720	0,90424
$H_7$	1,1295	0,2736	0,8508	$N_{24}$	0,9122	-0,26376	0,79890
$C_8$	1,2305	0,02645	0,72756	$N_{25}$	0,8762	0,12722	0,91336
$H_9$	1,3689	-0,0709	0,7290	$N_{26}$	1,0921	0,02896	0,80512
$C_{10}$	1,0044	0,01011	0,65080	$O_{27}$	1,37865	0,18239	0,71991
$H_{11}$	0,9865	-0,1093	0,6310	$O_{28}$	1,3336	0,02809	0,54827
$H_{12}$	0,8139	0,0510	0,6633	$H_{29}$	1,387	0,091	0,5039
$C_{13}$	1,1250	0,12379	0,58671	$O_{30}$	1,2396	0,54225	0,70136
$H_{14}$	0,9699	0,1690	0,5445	$H_{31}$	1,132	0,606	0,7275
$C_{15}$	1,2692	0,26581	0,64174	$O_{32}$	0,4823	0,20006	0,41938
$H_{16}$	1,4353	0,3116	0,6147	$H_{33}$	0,543	0,289	0,4262
$C_{17}$	1,0702	0,41260	0,65766	$H_{34}$	0,569	0,157	0,3811

Fonte: Dados extraídos do arquivo CIF da referência [33].

Tabela 5: Comprimentos das ligações intramoleculares da DM.

Ligações	Comprimento (Å)	Ligações	Comprimento (Å)
$C_1 - C_2$	1,416	$C_{10} - H_{12}$	0,990
$C_1 - N_{20}$	1,327	$C_{10} - C_{13}$	1,520
$C_1 - N_{23}$	1,360	$C_{13} - H_{14}$	1,000
$C_2 - C_3$	1,386	$C_{13} - C_{15}$	1,530
$C_2 - N_{25}$	1,388	$C_{13} - O_{28}$	1,428
$C_3 - N_{24}$	1,353	$C_{15} - H_{16}$	1,000
$C_3 - N_{26}$	1,374	$C_{15} - C_{17}$	1,521
$C_4 - H_5$	0,950	$C_{15} - O_{27}$	1,457
$C_4 - N_{23}$	1,339	$C_{17} - H_{18}$	0,990
$C_4 - N_{24}$	1,333	$C_{17} - H_{19}$	0,989
$C_6 - H_7$	0,950	$C_{17} - O_{30}$	1,424
$C_6 - N_{25}$	1,317	$N_{20} - H_{21}$	0,88
$C_6 - N_{26}$	1,374	$N_{20} - H_{22}$	0,92
$C_8 - H_9$	1,000	$O_{28} - H_{29}$	0,93
$C_8 - C_{10}$	1,535	$O_{30} - H_{31}$	0,85
$C_8 - N_{26}$	1,471	$O_{32} - H_{33}$	0,76
$C_8 - O_{27}$	1,419	$O_{32} - H_{34}$	0,85
$C_{10} - H_{11}$	0,990		

Fonte: Dados extraídos do arquivo CIF da referência [33].

No interior da célula unitária há 6 ligações de hidrogênio. Na figura 15 estão representadas também todas as ligações; a primeira é entre o átomo de nitrogênio  $N(1)$  da base puríca e um átomo de hidrogênio  $H(1)$ , com um comprimento de 1.994Å. A seguinte ligação é entre o hidrogênio  $H(3)$  da primeira molécula de água com um oxigênio  $O(2)$

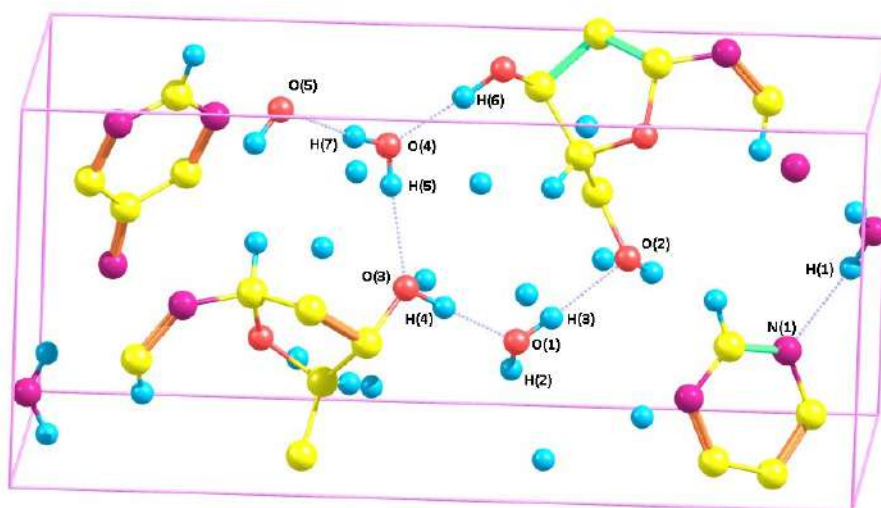


Tabela 6: Ângulos das ligações intramoleculares da DM.

Ligações	Ângulo (°)	Ligações	Ângulo (°)	Ligações	Ângulo (°)	Ligações	Ângulo (°)
$C_2 - C_1 - N_{20}$	124,9	$H_6 - C_8 - C_{10}$	109,8	$H_{14} - C_{13} - C_{15}$	111,8	$C_1 - N_{20} - H_{18}$	119
$C_2 - C_1 - N_{23}$	117,2	$H_6 - C_8 - N_{26}$	109,8	$H_{14} - C_{13} - O_{28}$	111,8	$C_1 - N_{20} - H_{19}$	122
$N_{20} - C_1 - N_{23}$	117,9	$H_6 - C_8 - O_{27}$	109,8	$C_{15} - C_{13} - O_{28}$	110,8	$H_{18} - N_{20} - H_{19}$	119
$C_1 - C_2 - C_3$	116,8	$C_{10} - C_8 - N_{26}$	110,67	$C_{13} - C_{15} - H_{16}$	108,8	$C_1 - N_{23} - C_4$	119,4
$C_1 - C_2 - N_{25}$	132,5	$C_{10} - C_8 - O_{27}$	107,48	$C_{13} - C_{15} - C_{17}$	114,3	$C_3 - N_{24} - C_4$	110,9
$C_3 - C_2 - N_{25}$	110,7	$N_{26} - C_8 - O_{27}$	109,25	$C_{13} - C_{15} - O_{27}$	105,03	$C_2 - N_{25} - C_6$	104,1
$C_2 - C_3 - N_{24}$	127,0	$C_8 - C_{10} - H_{11}$	111,2	$H_{16} - C_{15} - C_{17}$	108,8	$C_3 - N_{26} - C_6$	106,2
$C_2 - C_3 - N_{26}$	105,7	$C_8 - C_{10} - H_{12}$	111,2	$H_{16} - C_{15} - O_{27}$	108,88	$C_3 - N_{26} - C_8$	123,7
$N_{24} - C_3 - N_{26}$	127,3	$C_8 - C_{10} - C_{13}$	102,8	$C_{17} - C_{15} - O_{27}$	110,83	$C_6 - N_{26} - C_8$	129,2
$H_5 - C_4 - N_{23}$	115,7	$H_{11} - C_{10} - H_{12}$	109,1	$C_{15} - C_{17} - H_{18}$	110,1	$C_8 - O_{27} - C_{15}$	109,63
$H_5 - C_4 - N_{24}$	115,6	$H_{11} - C_{10} - C_{13}$	111,2	$C_{15} - C_{17} - H_{19}$	110,1	$C_{13} - O_{27} - H_{29}$	108
$N_{23} - C_4 - N_{24}$	128,7	$H_{12} - C_{10} - C_{13}$	111,2	$C_{15} - C_{17} - O_{30}$	107,9	$C_{17} - O_{30} - H_{31}$	110
$H_7 - C_6 - N_{25}$	123,4	$C_{10} - C_{13} - H_{14}$	111,8	$H_{18} - C_{17} - H_{19}$	108,4	$H_{33} - O_{32} - H_{34}$	106
$H_7 - C_6 - N_{26}$	123,3	$C_{10} - C_{13} - C_{15}$	102,0	$H_{18} - C_{17} - O_{30}$	110,1		
$N_4 - C_6 - N_{26}$	113,3	$C_{10} - C_{13} - O_{28}$	108,1	$H_{19} - C_{17} - O_{30}$	110,1		

Fonte: Dados extraídos do arquivo CIF da referência [33].

Figura 15: Célula unitária do cristal de DM



Fonte: Produzida pelo autor utilizando o *software* Chemcraft.

da desoxirribose e o oxigênio  $O(1)$  daquela molécula de água faz uma ligação com um hidrogênio  $H(4)$  da outra desoxirribose. A outra molécula de água apresenta 3 ligações: a primeira do hidrogênio  $H(5)$  com o oxigênio  $O(3)$ , a seguinte do oxigênio  $O(4)$  com o hidrogênio  $H(6)$  e finalmente o hidrogênio  $H(7)$  como o oxigênio  $O(5)$ . Os comprimentos das ligações podem ser observados na tabela [7]

### 3.2 Teoria de Grupo

Fazendo o cálculo das vibrações  $N = 3n \cdot Z$  onde  $n$  é o número de átomos e  $Z$  é o número de moléculas na célula unitária, obtêm-se que  $N = 204$ . Da tabela 3A da referência [34] temos que para o grupo espacial na notação Schoenflies  $C_2^2$  os possíveis

Tabela 7: Comprimentos das ligações de hidrogênio no interior da célula unitária de DM.

Ligações de Hidrogênio	Comprimento Å
$N(1) - H(1)$	1,994
$H(3) - O(2)$	1,910
$O(1) - H(4)$	1,709
$H(5) - O(3)$	1,991
$O(4) - H(6)$	1,709
$H(7) - O(5)$	1,910

Fonte: Dados extraídos da referência [33].

sítios de simetria ocupados são:

$$C_2^2(P112_1) = \infty[aC_1(2)] \quad (3.1)$$

A expressão anterior diz que há infinitos sítios cristalográficos não equivalentes com simetria  $C_1$  e multiplicidade 2, então há 2 átomos equivalentes ocupando o sítio  $C_1$ . Da tabela 3B temos as representações para o sítio  $C_1$  então:

$$\Gamma_{C_1} = 3A + 3B \quad (3.2)$$

Na célula unitária há 68 átomos que estão distribuídos nos sítios de simetria  $C_1$  com multiplicidade 2, desta forma teremos a seguinte representação irreduzível.

$$\Gamma = 102A + 102B \quad (3.3)$$

Com a tabela [8], conhecida como tabela de caracteres, é possível dizer que 3 dos modos vibracionais são acústicos ou seja que são translações da célula unitária. Logo,

$$\Gamma_{ac} = A + 2B \quad (3.4)$$

Agora, subtraindo da representação total os modos acústicos, os modos ópticos serão,

$$\Gamma_{op} = 101A + 100B \quad (3.5)$$

Tabela 8: Tabela de caracteres para o grupo  $C_2$ .

$C_2$	E	$C_2^Z$	Regras de Seleção	
A	1	1	$T_z; R_z$	$\alpha_{xx}^z, \alpha_{yy}^z, \alpha_{zz}^z, \alpha_{xy}^z$
B	1	-1	$T_x, T_y; R_x R_y$	$\alpha_{yz}^{x,y}, \alpha_{xz}^{x,y}$
$\chi_T$	3	-1		

Fonte: Dados extraídos da referência [34].

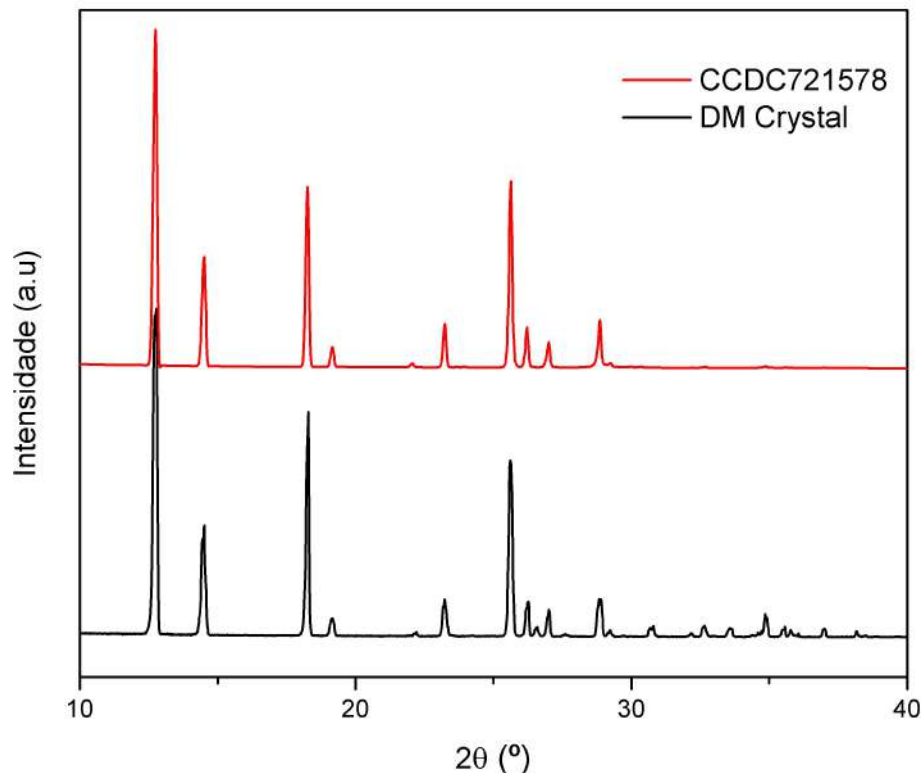
A teoria de grupo [35] indica que aqueles 201 modos ópticos podem ser ativos

no Raman ou no infravermelho, mas é possível que alguns deles sejam difíceis de identificar devido a que podem ter uma atividade baixa ou que podem estar sobrepostos com modos de atividade maior. A análise da teoria de grupo feita nesta seção concorda com a teoria de grupo reportada em outras fontes como o artigo que faz estudos da DM em altas temperaturas [36].

### 3.3 Medidas por Difração de Raios X.

Após obter os cristais conforme descrito na seção 2.1, foram realizadas as medidas de difração de raios X conforme a descrição do procedimento experimental da seção 2.2. A geometria de aquisição de dados utilizada foi a Bragg-Brentano. Na figura 16 podem-se observar os difratogramas experimental e teórico com  $2\theta$  no intervalo entre 10 e 40°. O difratograma teórico foi obtido a partir do arquivo CIF (Crystallographic Information File) publicado na referência [33] e depositado na *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) com o código 721578.

Figura 16: Comparação do difratograma de raios-X teórico e experimental da DM.



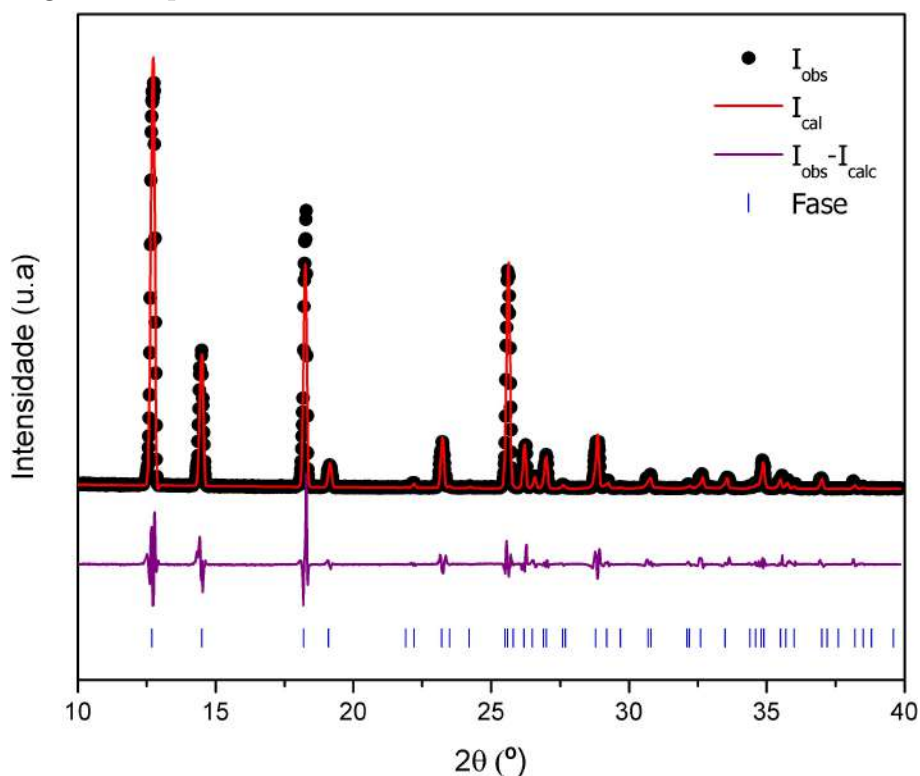
Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Da comparação do difratograma teórico com o difratograma experimental, pode-se deduzir que o material cristalizado corresponde à estrutura DM.

Os parâmetros de rede refinados foram obtidos com a ajuda do refinamento

Rietveld sendo:  $a = 4,72$ ,  $b = 7,88$  e  $c = 16,20$  e ângulos  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 95,97^\circ$  e  $\gamma = 90^\circ$  com  $R_{wp} = 19,46\%$ , os dados refinados apresentam uma boa concordância com os experimentais  $a = 4,679$ ,  $b = 7,846$ ,  $c = 16,084$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 96,66^\circ$  e  $\gamma = 90^\circ$ . Na figura [17](#) é apresentado o padrão de difração de raios-X por refinamento Rietveld.

Figura 17: Padrão de difração de raios-X por refinamento Rietveld da DM e comparação com o difratograma experimental.



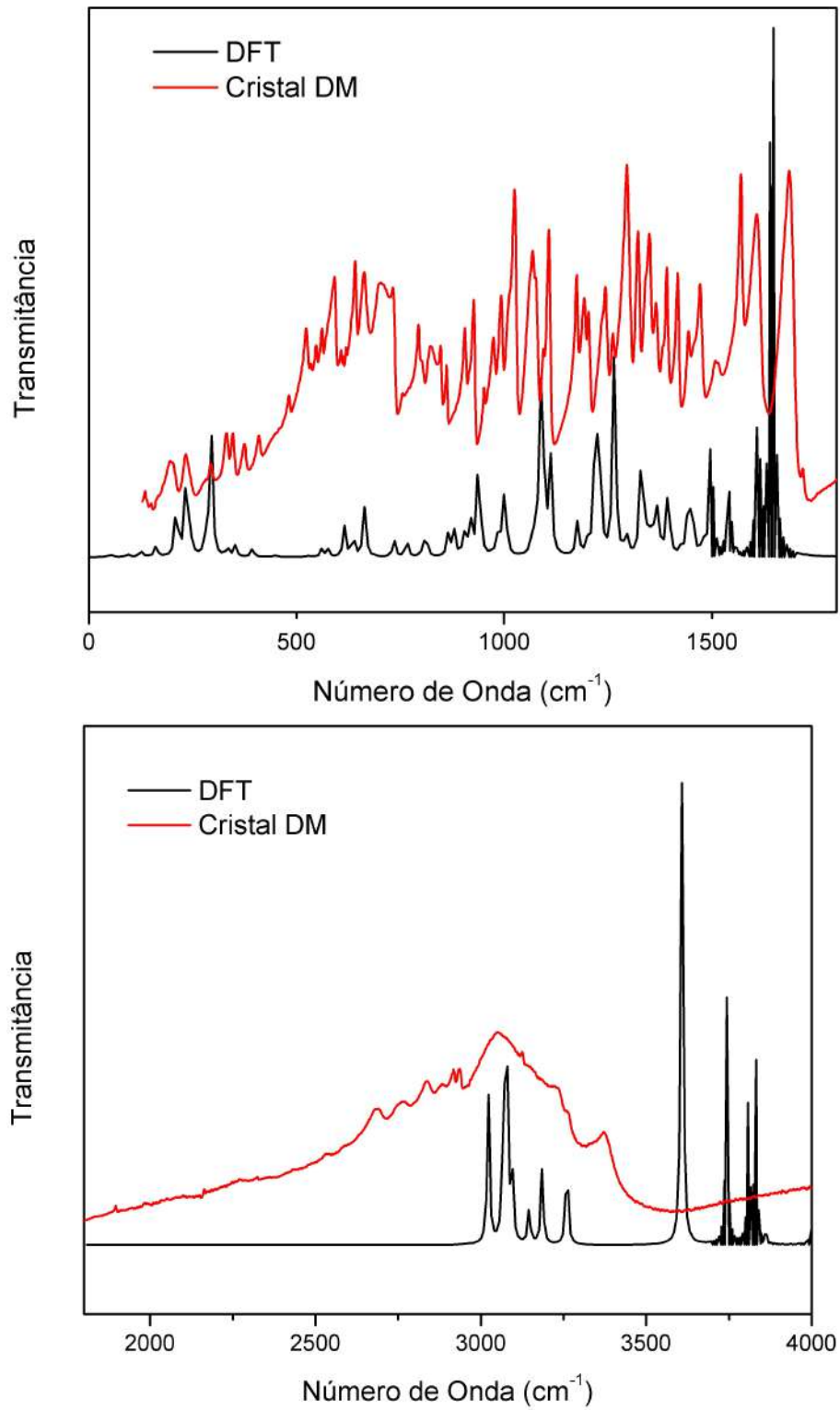
Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

### 3.4 Resultados de Espectroscopia Infravermelho

As medidas de espectroscopia infravermelho foram feitas segundo o procedimento descrito na seção [2.5](#). os resultados obtidos são apresentados em dois intervalos, o primeiro de 0 a  $1800\text{ cm}^{-1}$  acima da figura [18](#) e o segundo intervalo foi de 1800 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  localizado abaixo da figura [18](#).

Com ajuda dos cálculos realizados com o *software Gaussian* foi possível obter a identificação de aproximadamente 34 modos vibracionais ativos no infravermelho. As atribuições destes modos estão na tabela [9](#) com os números de onda calculados e experimentais para o experimento de IR.

Figura 18: Espectro infravermelho para o DM e os resultados calculados com DFT. Intervalo de 0 – 1800  $cm^{-1}$  (acima). Intervalo de 1800 – 4000  $cm^{-1}$  (abaixo).



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais e calculados.

Tabela 9: Números de onda calculados, números de onda IR experimentais e a classificação dos modos vibracionais do cristal de DM com PED [%].

Calculado B3LYP	Experimental Cristal DM	Classificação dos modos normais de vibração com PED(%)
$\omega_{calc}$	$\omega_{IR}$	
27		$\nu[N_{26}C_8](19)$
46		$\delta_s[C_8N_{26}C_6](14)$
55		$\delta_s[N_{30}C_{17}N_{15}](12)$
93		$\nu[C_{17}C_{15}](11) + \delta_s[C_{17}C_{15}O_{27}](10) + \delta_s[O_{27}C_8C_{10}](14)$
125	129	$\nu[O_{28}C_{13}](16)$
141	135	$\delta_s[O_{30}C_{17}C_{15}](16)$
161		$\nu[N_{20}C_1](11) + \delta_s[C_{13}C_{10}C_8](10)$
	187	
216	200	$\delta_s[C_{15}O_{27}C_8](19) + \delta_s[O_{30}C_{17}C_{15}](13)$
235	233	$\nu[N_{25}C_6](14) + \nu[N_{24}C_4](25) + \delta_s[C_2N_{25}C_6](10)$
247		$\nu_{as}[O_{30}H_{31}](50) + \delta_{as}[H_{31}O_{30}C_{17}](12) + \tau[H_{31}O_{30}C_{17}C_{15}](24)$
280	281	$\nu[O_{30}C_{17}](16)$
294		$\nu_s[N_{25}C_2](12) + \delta_{as}[N_{24}C_3C_2](15) + \delta_{as}[C_2N_{25}C_6](10)$
299	293	$\delta_{as}[H_{29}O_{28}C_{13}](24)$
333	331	$\nu_{as}[C_{17}C_{15}](20)$
352	346	$\nu_{as}[O_{27}C_8](10) + \nu[O_{28}C_{13}](14) + \delta_{as}[O_{28}C_{13}C_{10}](17)$
394	374	$\nu[N_{26}C_8](11) + \nu[O_{30}C_{17}](13)$
	408	
	423	
450	450	$\nu[N_{26}C_8](20) + \nu[O_{28}C_{13}](12)$
	459	
	482	
517		$\delta[H_{29}O_{28}C_{13}](13)$
528		$\nu[N_{23}C_1](12) + \tau[C_4N_{24}C_3C_{26}](15)$
560	547	$\nu_{as}[N_{20}H_{21}](31) + \delta_{as}[H_{22}N_{20}C_1](55)$
615	590	$\nu[N_{13}C_4](23)$
636		$\delta_s[C_{10}C_8N_{26}](22)$
663	640	$\delta_s[C_2N_{25}C_6](14) + \delta_{as}[C_8N_{26}C_6](13)$
664	663	$\nu_{as}[N_{25}C_6](23)$
		$\nu_s[N_{20}C_1](14) + \delta_s[C_1N_{23}C_4](19) + \delta_s[C_3N_{26}C_6](10)$
687		$\delta_s[C_4N_{24}C_3](12)$
734		$\delta_s[C_{15}O_{27}C_8](16)$
765		$\nu_{as}[O_{27}C_8](21) + \nu_{as}[C_{10}C_8](11)$
804		$\tau[C_{10}C_8N_{26}C_6](10)$
812	791	$\delta_s[C_1N_{23}C_4](18) + \delta_s[N_{24}C_3C_2](10) + \delta_{as}[C_2N_{25}C_6](22)$
864	845	$\delta_s[C_{17}C_{15}O_{27}](15) + \tau_{out}[O_{27}C_{10}N_{26}C_8](10)$
		$\nu_{as}[C_{10}H_{12}](13) + \delta_{as}[O_{28}C_{13}C_{10}](10) + \tau[H_{11}C_{10}C_{13}C_{15}](10)$
878	861	$\tau_{out}[O_{28}C_{15}C_{10}C_{13}](13)$
901		$\nu_{as}[C_6H_7](21) + \delta_{as}[H_7C_6N_{25}](51)$
907		$\nu[O_{27}C_{15}](16)$
920		$\tau[N_{30}C_4N_{24}C_3](17) + \tau[C_1N_{23}C_4N_{24}](11)$
971		$\delta_{as}[H_5C_4N_{23}](69)$
987		$\tau_{out}[C_{17}C_{13}O_{27}C_{15}](21)$
998	973	$\nu_{as}[N_{17}H_{22}](10) + \tau[H_{21}N_{20}C_1C_2](10)$
1002		$\tau[O_{30}C_{17}C_{15}C_{13}](10)$
1064	1023	$\tau[O_{30}C_{17}C_{15}C_{13}](14)$
1076		$\tau[C_3N_{26}C_6N_{25}](10)$
1090		$\tau[C_{15}O_{27}C_8C_{10}](23)$
1093	1070	$\tau[O_{30}C_{17}C_{15}C_{13}](20)$
1110		$\delta_{as}[H_{19}C_{17}O_{30}](12) + \tau[H_{18}C_{17}C_{15}C_{13}](11)$
1176		$\tau[C_3N_{26}C_6N_{25}](17) + \tau[C_2N_{25}C_6N_{26}](10)\$$
1200	1174	$\nu_{as}[O_{30}H_{31}](18) + \nu_s[C_{17}H_{19}](12) + \tau[H_{31}O_{30}C_{17}C_{15}](20)$
1216	1194	$\nu_{as}[O_{28}H_{29}](23) + \delta_{as}[H_{14}C_{13}O_{28}](16) + \tau_{out}[C_{13}C_{10}C_{15}H_{14}](19)$
1293	1260	$\nu[C_{10}H_{12}](13) + \tau_{out}[C_{13}C_{10}C_{15}H_{14}](13)$
1328	1294	$\tau_{out}[C_{13}C_{10}C_{15}H_{14}](11)$
1331		$\delta_{as}[H_{16}C_{15}O_{27}](10) + \tau[H_9C_8O_{27}C_{15}](30)$
1345		$\tau[H_6C_8O_{27}C_{15}](12)$
1364	1322	$\tau[C_1N_{23}C_4N_{24}](22) + \tau[C_2N_{25}C_6N_{26}](12) + \tau_{out}[N_{20}C_2N_{23}C_1](11)$
1368		$\nu_s[C_{15}H_{16}](37)$
1378	1349	$\delta_s[H_{16}C_{15}O_{27}](23)$

Calculado B3LYP	Experimental Cristal DM	Classificação dos modos normais de vibração com PED(%)
$\omega_{calc}$	$\omega_{IR}$	
1394	1364	$\nu[C_4H_5](21) + \tau_{out}[N_{20}C_2N_{23}C_1](18)$
1426	1391	$\nu[C_{17}H_{19}](13) + \nu_s[N_{24}C_3](12)$
1443		$\nu[O_{28}H_{29}](10) + \nu[C_{13}C_{10}](19)$
1447		$\nu_{as}[C_8H_9](34)$
1452	1419	$\nu_{as}[C_8H_9](24)$
1477	1442	$\nu_{as}[C_{10}H_{12}](12) + \nu_{as}[C_{10}H_{11}](22)$
1498		$\nu_{as}[C_4H_5](12) + \nu[C_{17}H_{18}](16)$
1502	1473	$\nu_s[C_{17}H_{18}](12) + \delta[H_{19}C_{17}O_{30}](10)$
1532		$\delta_{as}[N_{26}C_6N_{14}](13) + \tau[H_7C_6N_{25}C_2](10)$
1543		$\delta[H_{34}O_{32}H_{33}](100)$
1606	1569	$\tau[H_{21}N_{20}C_1C_2](10) + \tau_{out}[N_{24}N_{26}C_2C_3](18)$
1612		$\tau_{out}[N_{24}N_{26}C_2C_3](21)$
1644	1608	$\nu_s[N_{20}H_{22}](28) + \tau[H_{21}N_{20}C_1C_2](20)$
3022	2882	$\nu_s[C_{17}H_{18}](15) + \nu_s[C_{17}H_{19}](15)$
3067	2917	$\nu[C_{13}H_{14}](53) + \nu_{as}[C_{17}H_{18}](12) + \nu_{as}[C_{17}H_{19}](12)$
3076	2933	$\nu[C_{13}H_{14}](35) + \nu_s[C_{10}H_{11}](11) + \nu_s[C_{10}H_{12}](11) + \nu[C_8H_9](14) +$ $\nu[C_{15}H_{16}](11) + \nu[C_{17}H_{19}](13)$
3077		$\nu[C_{13}H_{14}](40) + \nu_s[C_{10}H_{11}](11) + \nu_s[C_{10}H_{12}](11) + \nu[C_8H_9](24) +$ $\nu[C_{15}H_{16}](11)$
3093		$\nu[C_{13}H_{14}](53) + \nu_s[C_{10}H_{11}](11) + \nu_s[C_{10}H_{12}](11) + \nu[C_8H_9](34)$
3095		$\nu_s[C_{10}H_{11}](22) + \nu_s[C_{10}H_{12}](22) + \nu[C_8H_9](34)$
3146		$\nu_{as}[C_{10}H_{11}](44) + \nu_{as}[C_{10}H_{12}](44) + \nu[C_8H_9](11)$
3185	3049	$\nu[C_4H_5](55)$
3260	3126	$\nu[C_6H_7](39)$
3608		$\nu_s[N_{20}H_{21}](50) + \nu_s[N_{20}H_{22}](50)$
3743		$\nu_{as}[N_{20}H_{21}](50) + \nu_{as}[N_{20}H_{22}](50)$
3809		$\nu[H_{29}O_{28}](100)$
3830		$\nu[H_{31}O_{30}](100)$
3860		$\nu_s[H_{34}O_{32}](50)\nu_s[H_{33}O_{32}](50)$
4004		$\nu_{as}[H_{34}O_{32}](50)\nu_{as}[H_{33}O_{32}](50)$

Fonte: Produzida pelo autor com os dados experimentais e calculados.

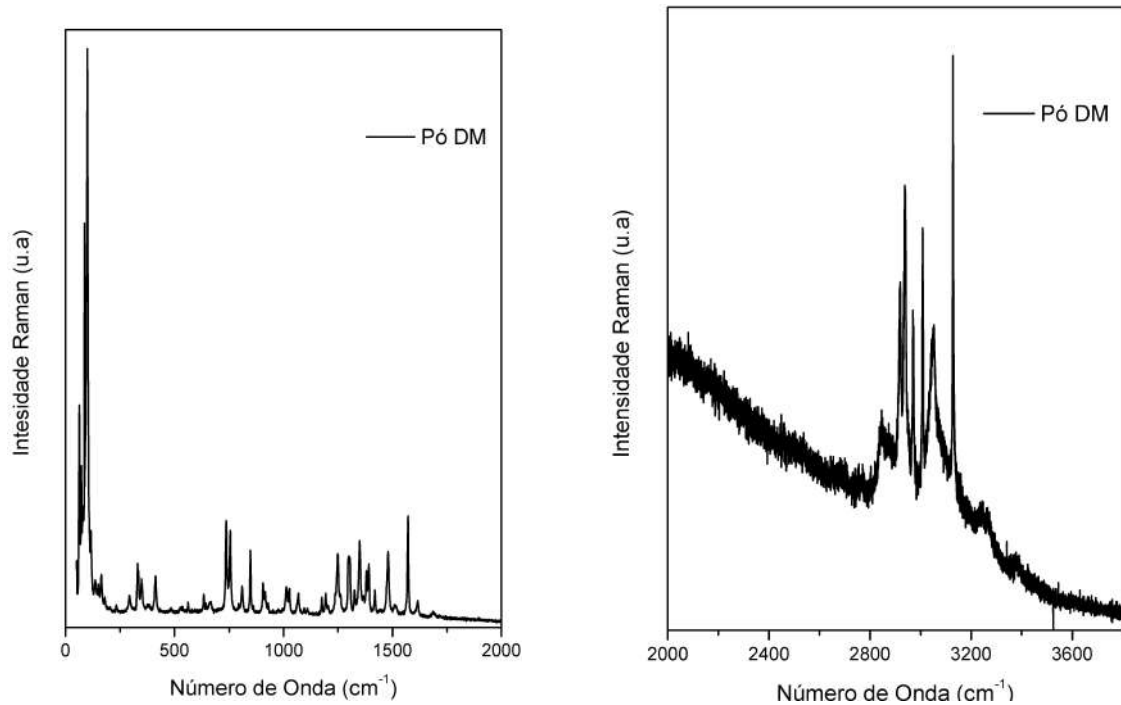
### 3.5 Resultados de espectroscopia Raman em condições ambiente.

Nesta parte serão apresentados os espectros Raman experimentais sob condições ambiente, junto com os modos vibracionais identificados pelo cálculo de primeiros princípios feitos com o *software Gaussian09*. O *software* realiza as contas na molécula e as ligações de hidrogênio são desconsideradas no cálculo, porém foi possível realizar a identificação de vários modos experimentais nos cálculos teóricos.

Para as medidas de espectroscopia Raman o primeiro procedimento foi medir o sinal do pó do reagente de DM. A primeira medida foi feita no intervalo de 50 até 2000  $cm^{-1}$  e depois no intervalo de 2000 até 3500  $cm^{-1}$ . Na figura 19 estão os gráficos para os intervalos mencionados. Com estes resultados foi possível definir que as seguintes medidas de espectroscopia Raman vão ser no intervalo de 50 a 1800  $cm^{-1}$  e o segundo intervalo de 2750 a 3450  $cm^{-1}$ . Fora destes intervalos a DM não apresenta modos vibracionais, a inatividade da molécula naqueles intervalos também foi conferida através dos cálculos teóricos.

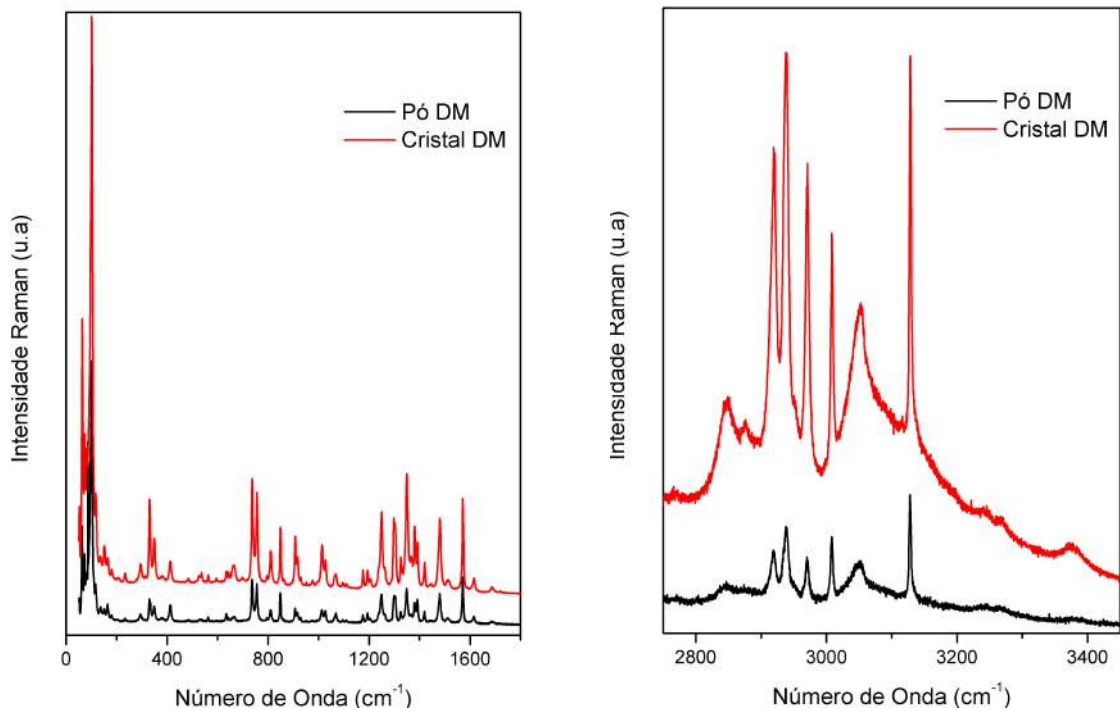
Depois do procedimento de cristalização descrito em 2.1 foi preciso medir novamente o sinal da amostra, para conhecer se durante a cristalização o material foi contaminado, apresentando mudanças em comparação com o espectro em pó.

Figura 19: Espectros Raman do pó de DM. Esquerda: Intervalo 50 – 2000  $cm^{-1}$ . Direita: Intervalo 2000 – 3500  $cm^{-1}$



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Figura 20: Espectros Raman no pó e no cristal de DM. Esquerda: Intervalo 50 – 1800  $cm^{-1}$ . Direita: Intervalo 2750 – 3450  $cm^{-1}$



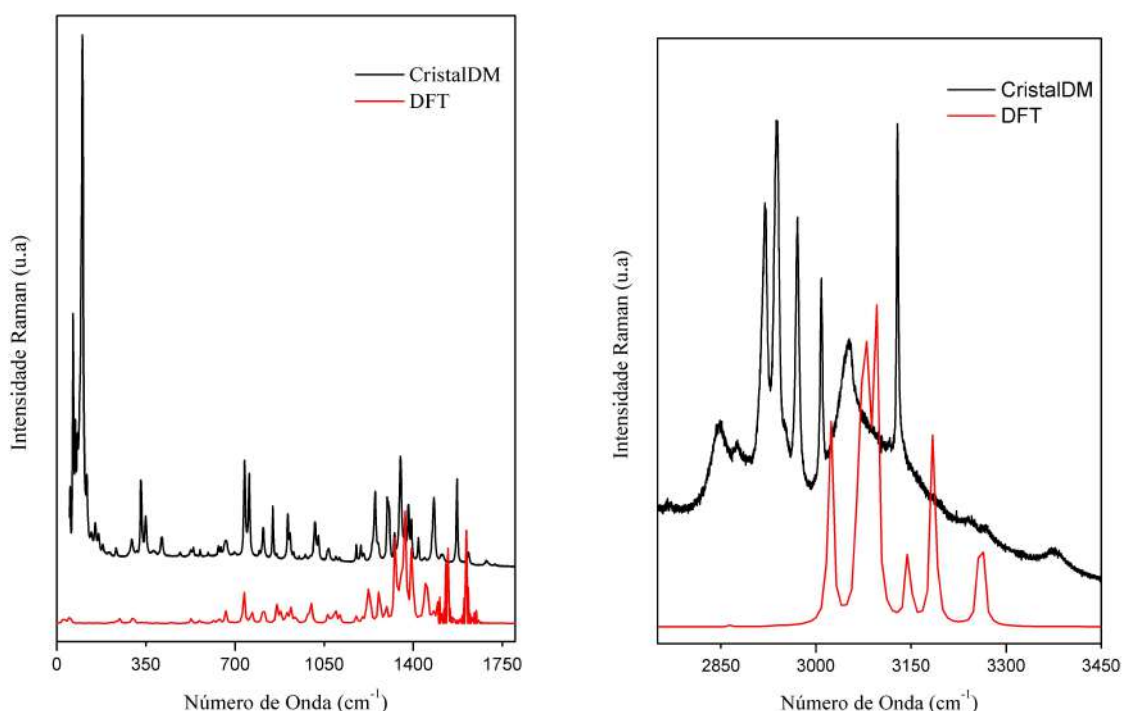
Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.



Dos gráficos apresentados na figura 20 é possível observar que nas medidas realizadas no cristal as intensidades dos picos são maiores facilitando a identificação dos modos vibracionais presentes no material. Não foram identificados novos modos vibracionais ou mudanças significativas que indiquem contaminação durante o processo de cristalização.

Nos gráficos da figura 21 é possível observar o espectro Raman experimental para o cristal de DM e o calculado pelo *software Gaussian09*.

Figura 21: Espectro Raman experimental do cristal de DM e calculada para a molécula de DM. Esquerda: Intervalo  $50 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ . Direita: Intervalo  $2750 - 3450 \text{ cm}^{-1}$



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Na figura 21 pode-se apreciar que vários dos modos vibracionais teóricos coincidem com os modos experimentais, e apesar de ter feito o escalamento dos modos calculados segundo indicado na referência 32 é possível observar alguns modos deslocados no espectro calculado.

Nas seguintes subseções vão ser apresentadas as tabelas com os números de onda calculados para as diferentes regiões espectrais e os gráficos de cada região. No apêndice D é apresentada a tabela completa com os números de onda calculados, escalados e experimentais.

### 3.5.1 Região espectral entre 50 e 250 $cm^{-1}$

Os números de onda dos modos vibracionais identificados experimentalmente pelo método teórico para a região entre 50 e 250  $cm^{-1}$  são apresentados na tabela [10](#). Nesta região foram identificados doze modos vibracionais experimentais dos quais 7 podem ser aproximados dos resultados teóricos. Como foi destacado anteriormente para esta região não é esperada uma boa concordância com os dados calculados devido ao fato de que os cálculos são feitos numa molécula isolada, então as vibrações com menor número de onda correspondentes às vibrações de rede são identificados com imprecisão pelo cálculo.

Tabela 10: Números de onda calculados e escalados e os números de onda dos modos Raman experimentais e classificação dos modos vibracionais do cristal de DM com PED [%], para o intervalo 50 – 250  $cm^{-1}$ .

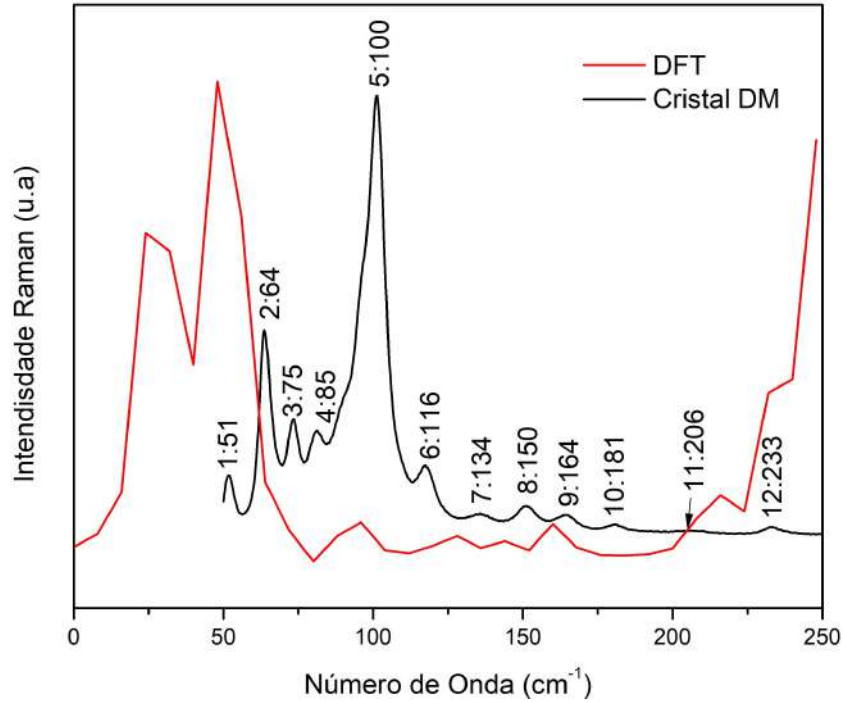
Calculado B3LYP		Experimental Cristal DM	Classificação dos modos normais de vibração com PED(%)
$\omega_{calc}$	$\omega_{escal}$	$\omega_{Raman}$	
27	27		$\nu[N_{26}C_8](19)$
46	45		$\delta_s[C_8N_{26}C_6](14)$
55	54	51	$\delta_s[N_{30}C_{17}N_{15}](12)$
		64	
		75	
		85	
93	91	100	$\nu[C_{17}C_{15}](11) + \delta_s[C_{17}C_{15}O_{27}](10) + \delta_s[O_{27}C_8C_{10}](14)$
125	122	116	$\nu[O_{28}C_{13}](16)$
141	138	134	$\delta_s[O_{30}C_{17}C_{15}](16)$
		150	
161	157	164	$\nu[N_{20}C_1](11) + \delta_s[C_{13}C_{10}C_8](10)$
		181	
216	211	206	$\delta_s[C_{15}O_{27}C_8](19) + \delta_s[O_{30}C_{17}C_{15}](13)$
235	229	233	$\nu[N_{25}C_6](14) + \nu[N_{24}C_4](25) + \delta_s[C_2N_{25}C_6](10)$
247	241		$\nu_{as}[O_{30}H_{31}](50) + \delta_{as}[H_{31}O_{30}C_{17}](12) + \tau[H_{31}O_{30}C_{17}C_{15}](24)$

Fonte: Produzida pelo autor com os dados experimentais e calculados.

As bandas de vibração que estão localizadas abaixo de 200  $cm^{-1}$  são atribuídas como modos de rede, embora este limite para alguns materiais seja deslocado para maiores ou menores valores. Então pode-se afirmar que todos os modos vibracionais encontrados experimentalmente correspondem a vibrações da rede ou então a acoplamento entre os modos da rede com modos internos como aqueles apresentados na tabela [10](#).

A figura [22](#) apresenta os 12 modos vibracionais experimentais e o espectro calculado, na figura é apresentado o nomeamento de cada pico experimental observado e o correspondente número de onda. Os modos experimentais dos quais foi possível fazer uma aproximação com o cálculo teórico foram localizados nos números de onda 51, 100, 116, 134, 164, 206 e 233 prevalecendo principalmente as vibrações do tipo estiramento e dobramento de alguns grupos da molécula de DM.

Figura 22: Espectro Raman do cristal de DM e espectro calculado via DFT no intervalo  $50 - 250 \text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais e calculados.

### 3.5.2 Região espectral entre $250$ e $600 \text{ cm}^{-1}$

Os modos vibracionais encontrados experimentalmente no espectro Raman e calculados pelo *software* para a região de  $250$  até  $600 \text{ cm}^{-1}$  são apresentados na tabela

III.

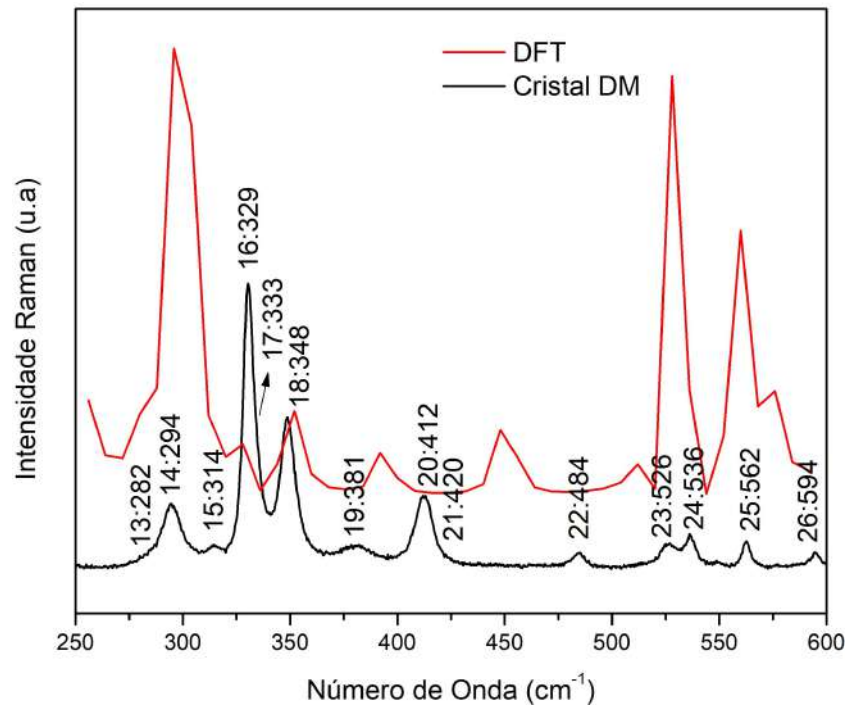
Tabela 11: Números de onda calculados e escalados e os números de onda dos modos Raman experimentais e classificação dos modos vibracionais do cristal de DM com PED [%], para o intervalo  $250 - 600 \text{ cm}^{-1}$ .

Calculado B3LYP	Experimental Cristal DM	Classificação dos modos normais de vibração com PED(%)
$\omega_{calc}$	$\omega_{escal}$	$\omega_{Raman}$
280	274	282
294	287	
299	292	294
		314
333	325	329
		333
352	344	348
394	385	381
		412
		420
450	440	
		484
517	505	
528	516	526
560	548	536
		562
615	601	594

Fonte: Produzida pelo autor com os dados experimentais e calculados.

Nesta região o cálculo apresentou um total de 11 modos vibracionais, pela parte experimental foram encontrados 14 modos. Com ajuda dos resultados computacionais foram identificados 8 modos dos 14 encontrados. A figura 23 apresenta os espectros calculado e experimental, numerando os diferentes modos encontrados experimentalmente.

Figura 23: Espectro Raman do cristal de DM e espectro calculado via DFT no intervalo de  $250 - 600 \text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais e calculados.

Com a informação mostrada na tabela 11 pode-se observar que a maioria das vibrações são do tipo estiramento e dobramento, tanto simétricos como antissimétricos, também foi possível identificar algumas vibrações do tipo torção.

### 3.5.3 Região espectral entre 600 e 1200 $cm^{-1}$

Na região espectral de 600 até 1200  $cm^{-1}$  foram encontrados 23 modos experimentais, dos quais foram identificados 20 teoricamente. Os cálculos teóricos realizados apresentaram 25 modos, nesse mesmo intervalo. Os valores dos números de onda calculados, escalados e encontrados experimentalmente no espectro Raman são apresentados na tabela [12](#).

Dos resultados obtidos para esta região pode-se afirmar que é encontrada uma boa concordância entre os resultados experimentais e os calculados, sendo possível identificar aproximadamente 87% das vibrações observadas experimentalmente. Além disso, nos valores dos números de onda experimentais apresentados na tabela [12](#) vários deles estão próximos ao valor escalado e em alguns casos o valor chega a ser igual ao número escalado.

Tabela 12: Números de onda calculados e escalados e os números de onda dos modos Raman experimentais e classificação dos modos vibracionais do cristal de DM com PED [%], para o intervalo 600 – 1200  $cm^{-1}$ .

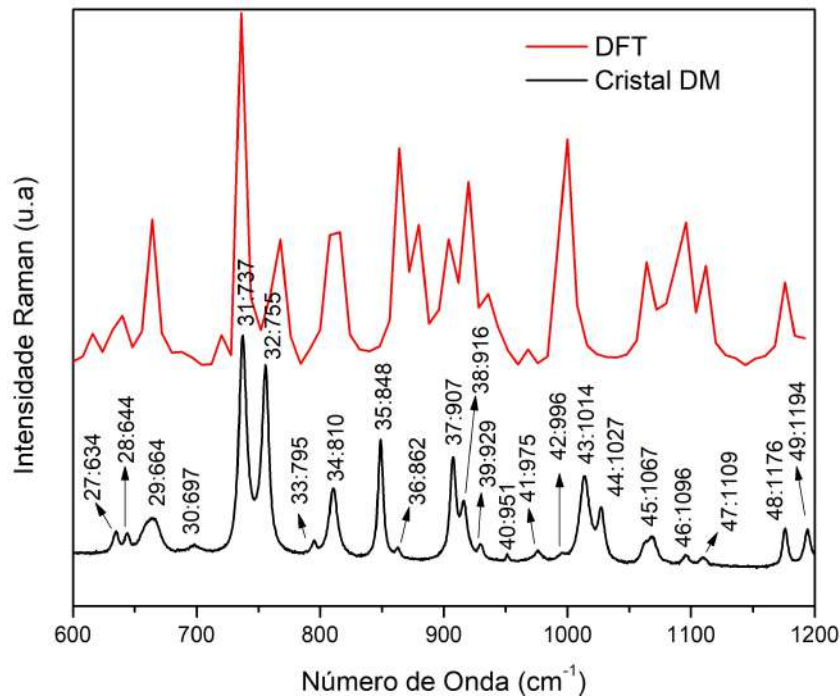
Calculado B3LYP	Experimental Cristal DM	Classificação dos modos normais de vibração com PED(%)	
$\omega_{calc}$	$\omega_{escal}$	$\omega_{Raman}$	
636	622	634	$\delta_s[C_{10}C_8N_{26}](22)$
663	648	644	$\delta_s[C_2N_{25}C_6](14) + \delta_{as}[C_8N_{26}C_6](13)$
664	649	664	$\nu_{as}[N_{25}C_6](23)$
687	671	697	$\nu_s[N_{20}C_1](14) + \delta_s[C_1N_{23}C_4](19) + \delta_s[C_3N_{26}C_6](10)$
734	717	737	$\delta_s[C_4N_{24}C_3](12)$
765	747	755	$\delta_s[C_{15}O_{27}C_8](16)$
804	786	795	$\nu_{as}[O_{27}C_8](21) + \nu_{as}[C_{10}C_8](11)$
812	793	810	$\tau[C_{10}C_8N_{26}C_6](10)$
864	845	848	$\delta_s[C_1N_{23}C_4](18) + \delta_s[N_{24}C_3C_2](10) + \delta_{as}[C_2N_{25}C_6](22)$
878	858	862	$\delta_s[C_{17}C_{15}O_{27}](15) + \tau_{out}[O_{27}C_{10}N_{26}C_8](10)$
901	880		$\nu_{as}[C_{10}H_{12}](13) + \delta_{as}[O_{28}C_{13}C_{10}](10) + \tau[H_{11}C_{10}C_{13}C_{15}](10)$
907	886	907	$\tau_{out}[O_{28}C_{15}C_{10}C_{13}](13)$
920	899	916	$\nu_{as}[C_6H_7](21) + \delta_{as}[H_7C_6N_{25}](51)$
		929	$\nu[O_{27}C_{15}](16)$
971	949	951	$\tau[N_{30}C_4N_{24}C_3](17) + \tau[C_1N_{23}C_4N_{24}](11)$
987	964		
998	975	975	$\delta_{as}[H_5C_4N_{23}](69)$
1002	979	996	$\tau_{out}[C_{17}C_{13}O_{27}C_{15}](21)$
		1014	$\nu_{as}[N_{17}H_{22}](10) + \tau[H_{21}N_{20}C_1C_2](10)$
1064	1039	1027	$\tau[O_{30}C_{17}C_{15}C_{13}](10)$
1076	1051		$\tau[O_{30}C_{17}C_{15}C_{13}](14)$
1090	1065		$\tau[C_3N_{26}C_6N_{25}](10)$
1093	1068	1067	$\tau[C_{15}O_{27}C_8C_{10}](23)$
1110	1085	1096	$\tau[O_{30}C_{17}C_{15}C_{13}](20)$
		1109	$\delta_{as}[H_{19}C_{17}O_{30}](12) + \tau[H_{18}C_{17}C_{15}C_{13}](11)$
1176	1149		
1200	1173	1176	$\tau[C_3N_{26}C_6N_{25}](17) + \tau[C_2N_{25}C_6N_{26}](10)\$$
1216	1188	1194	$\nu_{as}[O_{30}H_{31}](18) + \nu_s[C_{17}H_{19}](12) + \tau[H_{31}O_{30}C_{17}C_{15}](20)$
			$\nu_{as}[O_{28}H_{29}](23) + \delta_{as}[H_{14}C_{13}O_{28}](16) + \tau_{out}[C_{13}C_{10}C_{15}H_{14}](19)$

Fonte: Produzida pelo autor com os dados experimentais e calculados.

O espectro calculado e experimental para a região de 600 até 1200  $cm^{-1}$  é mostrado na figura [24](#). Nesta figura é possível observar a semelhança entre o espectro calculado e o espectro experimental. Nesta região os tipos de vibrações presentes foram

classificados como dobramentos do tipo simétrico e antissimétrico, estiramentos simétricos e antissimétricos, e torções. Um dos valores mais altos de energia potencial de distribuição (PED) foi identificado no número de onda experimental  $951\text{ cm}^{-1}$ , calculado como  $971\text{ cm}^{-1}$  e escalado a  $949\text{ cm}^{-1}$ ; esta vibração é um dobramento antssimétrico no hidrogênio 5, carbono 4 e nitrogênio 23, com uma percentagem de 69% PED, este modo pode ser observado no gráfico [24](#) com o número 40.

Figura 24: Espectro Raman do cristal de DM e espectro calculado via DFT no intervalo de  $600 - 1200\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais e calculados.

### 3.5.4 Região espectral entre $1200$ e $1800\text{ cm}^{-1}$

Os modos experimentais e calculados para a região espectral de  $1200$  até  $1800\text{ cm}^{-1}$  são apresentados na tabela [13](#). Nesta tabela estão os 19 modos experimentais encontrados e 20 modos calculados teoricamente. Para esta região foram correlacionados 13 modos experimentais com os modos calculados.

Como na região anterior, nesta região foi possível observar uma boa aproximação entre o espectro Raman calculado e o espectro experimental. Os espectros são apresentados na figura [25](#). Acima de  $1700\text{ cm}^{-1}$  não foram observadas vibrações teóricas ou experimentais, pelo menos até  $2800\text{ cm}^{-1}$ .

A vibração do tipo estiramento foi o tipo de vibração com maior ocorrência, embora também tenham sido observados dobramentos e torções no plano e fora do plano.

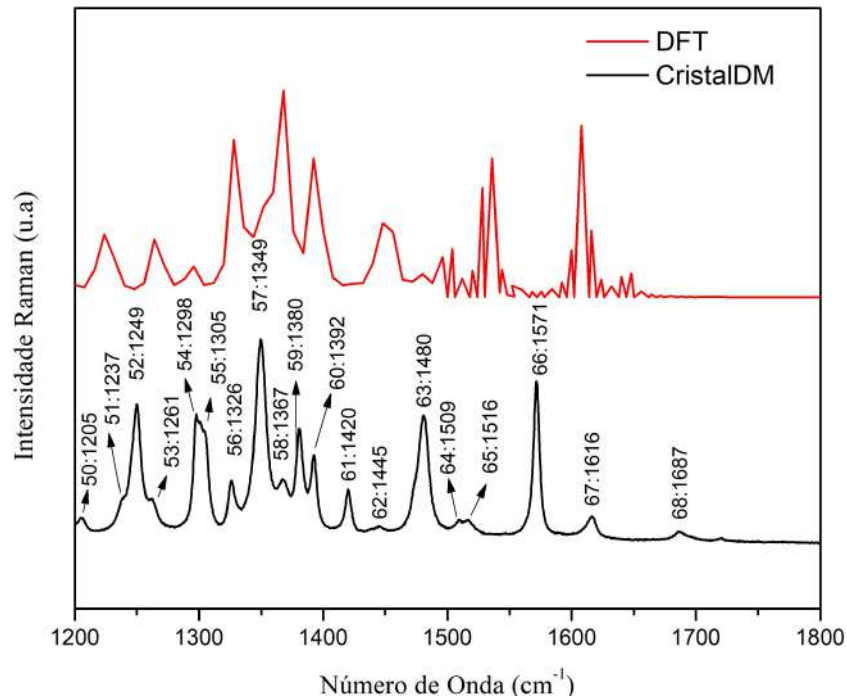
Uma das vibrações com maior PED foi apresentada no número de onda experimental 1305  $cm^{-1}$ , calculado 1331  $cm^{-1}$  e escalado em 1300  $cm^{-1}$ . Este modo foi identificado como uma vibração do tipo dobramento antissimétrico envolvendo os átomos de hidrogênio 16, carbono 15, oxigênio 27 com uma percentagem de 10% PED e uma torção envolvendo os átomos de hidrogênio 9, carbono 8, oxigênio 27, carbono 15 com uma percentagem de 30% PED.

Tabela 13: Números de onda calculados e escalados e os números de onda dos modos Raman experimentais e classificação dos modos vibracionais do cristal de DM com PED [%], para o intervalo 1200 – 1800  $cm^{-1}$ .

Calculado B3LYP		Experimental Cristal DM	Classificação dos modos normais de vibração com PED(%)
$\omega_{calc}$	$\omega_{escal}$	$\omega_{Raman}$	
		1205	
		1237	
		1249	
1293	1263	1261	$\nu[C_{10}H_{12}](13) + \tau_{out}[C_{13}C_{10}C_{15}H_{14}](13)$
1328	1297	1298	$\tau_{out}[C_{13}C_{10}C_{15}H_{14}](11)$
1331	1300	1305	$\delta_{as}[H_{16}C_{15}O_{27}](10) + \tau[H_9C_8O_{27}C_{15}](30)$
1345	1314		$\tau[H_9C_8O_{27}C_{15}](12)$
1364	1332	1326	$\tau[C_1N_{23}C_4N_{24}](22) + \tau[C_2N_{25}C_6N_{26}](12) + \tau_{out}[N_{20}C_2N_{23}C_1](11)$
1368	1336		$\nu_s[C_{15}H_{16}](37)$
1378	1346	1349	$\delta_s[H_{16}C_{15}O_{27}](23)$
1394	1362	1367	$\nu[C_4H_5](21) + \tau_{out}[N_{20}C_2N_{23}C_1](18)$
		1380	
1426	1393	1392	$\nu[C_{17}H_{19}](13) + \nu_s[N_{24}C_3](12)$
1443	1409		$\nu[O_{28}H_{29}](10) + \nu[C_{13}C_{10}](19)$
1447	1414		$\nu_{as}[C_8H_9](34)$
1452	1419	1420	$\nu_{as}[C_8H_9](24)$
1477	1443	1445	$\nu_{as}[C_{10}H_{12}](12) + \nu_{as}[C_{10}H_{11}](22)$
1498	1464		$\nu_{as}[C_4H_5](12) + \nu[C_{17}H_{18}](16)$
1502	1468		$\nu_s[C_{17}H_{18}](12) + \delta[H_{19}C_{17}O_{30}](10)$
1532	1497	1480	$\delta_{as}[N_{26}C_6N_{14}](13) + \tau[H_7C_6N_{25}C_2](10)$
1543	1508	1509	$\delta[H_{34}O_{32}H_{33}](100)$
		1516	
1606	1569	1571	$\tau[H_{21}N_{20}C_1C_2](10) + \tau_{out}[N_{24}N_{26}C_2C_3](18)$
1612	1575		$\tau_{out}[N_{24}N_{26}C_2C_3](21)$
1644	1606	1616	$\nu_s[N_{20}H_{22}](28) + \tau[H_{21}N_{20}C_1C_2](20)$
		1687	

Fonte: Produzida pelo autor com os dados experimentais e calculados.

Figura 25: Espectro Raman do cristal de DM e espectro calculado via DFT no intervalo de  $1200 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais e calculados.

### 3.5.5 Região espectral entre $2750$ e $3450 \text{ cm}^{-1}$

Encerrando a descrição do espectro Raman do DM em condições ambiente mostra-se a região espectral compreendida entre  $2750 \text{ cm}^{-1}$  e  $3450 \text{ cm}^{-1}$ . A tabela [14](#) apresenta os números de onda calculados e experimentais correspondentes a esta região.

Nesta região espectral foram encontrados 13 modos experimentais, dos quais foi possível identificar 8 com ajuda dos cálculos teóricos.

O gráfico com os espectros teórico e experimental para esta região é apresentado na figura [26](#). Pode-se observar que o espectro calculado se encontra deslocado para valores de onda maiores com respeito ao espectro experimental. Este deslocamento pode ser causado pelo fato do cálculo ser feito numa molécula isolada, ficando as ligações de hidrogênio desconsideradas e outras interações presentes no cristal. Apesar deste fato, foi possível fazer a identificação de alguns modos experimentais e os cálculos mostraram só vibrações do tipo estiramento como é verificado na tabela [14](#). Dos modos identificados experimentalmente é possível afirmar que os modos nomeados como 79 e 80 podem corresponder com vibrações do tipo N H como as calculada para  $3608$  e  $3743 \text{ cm}^{-1}$ . Enquanto o modo nomeado como 81 acredita-se que por estar depois de  $3300 \text{ cm}^{-1}$  corresponde com os estiramentos da molécula de água. Dessa maneira, a classificação de todos os modos normais de vibração do DM fica completa.

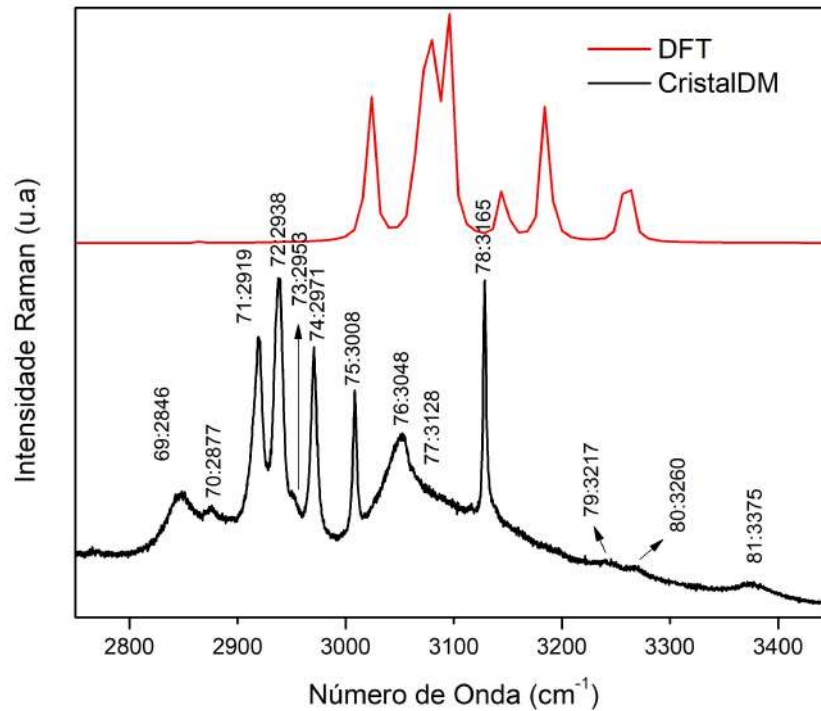


Tabela 14: Números de onda calculados e escalados e os números de onda dos modos Raman experimentais e classificação dos modos vibracionais do cristal de DM com PED [%], para o intervalo  $2750 - 3450 \text{ cm}^{-1}$ .

Calculado B3LYP		Experimental Cristal DM	Classificação dos modos normais de vibração com PED(%)
$\omega_{calc}$	$\omega_{escal}$	$\omega_{Raman}$	
		2846	
3022	2886	2877	$\nu_s[C_{17}H_{18}](15) + \nu_s[C_{17}H_{19}](15)$
3067	2929	2919	$\nu[C_{13}H_{14}](53) + \nu_{as}[C_{17}H_{18}](12) + \nu_{as}[C_{17}H_{19}](12)$
3076	2938	2938	$\nu[C_{13}H_{14}](35) + \nu_s[C_{10}H_{11}](11) + \nu_s[C_{10}H_{12}](11) + \nu[C_8H_9](14) + \nu[C_{15}H_{16}](11) + \nu[C_{17}H_{19}](13)$
3077	2939		$\nu[C_{13}H_{14}](40) + \nu_s[C_{10}H_{11}](11) + \nu_s[C_{10}H_{12}](11) + \nu[C_8H_9](24) + \nu[C_{15}H_{16}](11)$
3093	2954	2953	$\nu[C_{13}H_{14}](53) + \nu_s[C_{10}H_{11}](11) + \nu_s[C_{10}H_{12}](11) + \nu[C_8H_9](34)$
3095	2956	2971	$\nu_s[C_{10}H_{11}](22) + \nu_s[C_{10}H_{12}](22) + \nu[C_8H_9](34)$
3146	3004	3008	$\nu_{as}[C_{10}H_{11}](44) + \nu_{as}[C_{10}H_{12}](44) + \nu[C_8H_9](11)$
3185	3042	3048	$\nu[C_4H_5](55)$
3260	3113	3128	$\nu[C_6H_7](39)$
		3165	
		3217	
		3260	
		3375	
3608	3445		$\nu_s[N_{20}H_{21}](50) + \nu_s[N_{20}H_{22}](50)$
3743	3574		$\nu_{as}[N_{20}H_{21}](50) + \nu_{as}[N_{20}H_{22}](50)$
3809	3638		$\nu[H_{29}O_{28}](100)$
3830	3658		$\nu[H_{31}O_{30}](100)$
3860	3686		$\nu_s[H_{34}O_{32}](50)\nu_s[H_{33}O_{32}](50)$
4004	3824		$\nu_{as}[H_{34}O_{32}](50)\nu_{as}[H_{33}O_{32}](50)$

Fonte: Produzida pelo autor com os dados experimentais e calculados.

Figura 26: Espectro Raman do cristal de DM e espectro calculado via DFT no intervalo de  $2750 - 3450 \text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais e calculados.

## 4 RESULTADOS EM ALTAS PRESSÕES

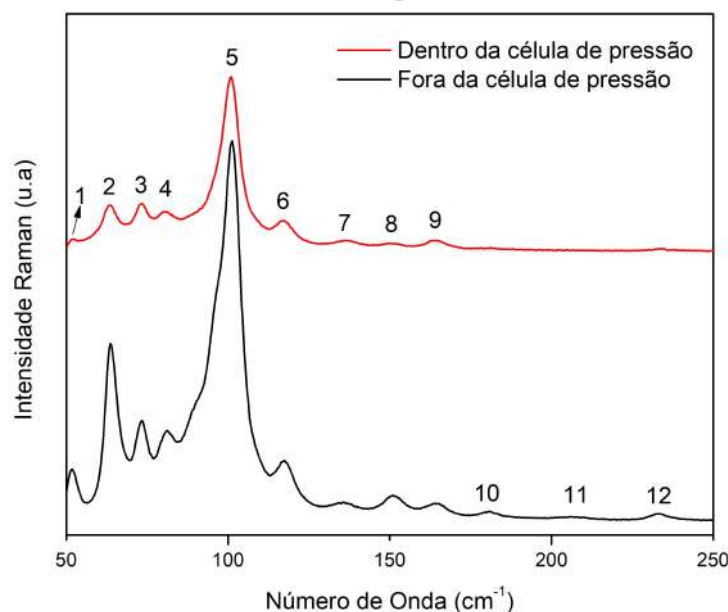
Nesta seção serão apresentados os resultados correspondentes ao experimento em altas pressões, realizado com uma pequena amostra do cristal de DM. O experimento foi realizado conforme o procedimento descrito na seção 2.4. Para facilitar o entendimento serão apresentados os resultados de cada região espectral com sua respectiva discussão. O experimento foi realizado até uma pressão de 5,6 GPa, os números atribuídos aos modos vibracionais na seção 3.5 serão mantidos nesta seção.

Devido ao fato da célula de pressão possuir diamante, existir um rubi para a calibração da pressão e o fluido transmissor utilizado ser o nujol (também conhecido como óleo mineral), em cada uma das regiões serão apresentados os gráficos do espectro Raman dentro e fora da célula de pressão, pois pode acontecer o surgimento ou desaparecimento de modos devido a estes diferentes elementos.

### 4.1 Região espectral entre 50 e 250 $cm^{-1}$

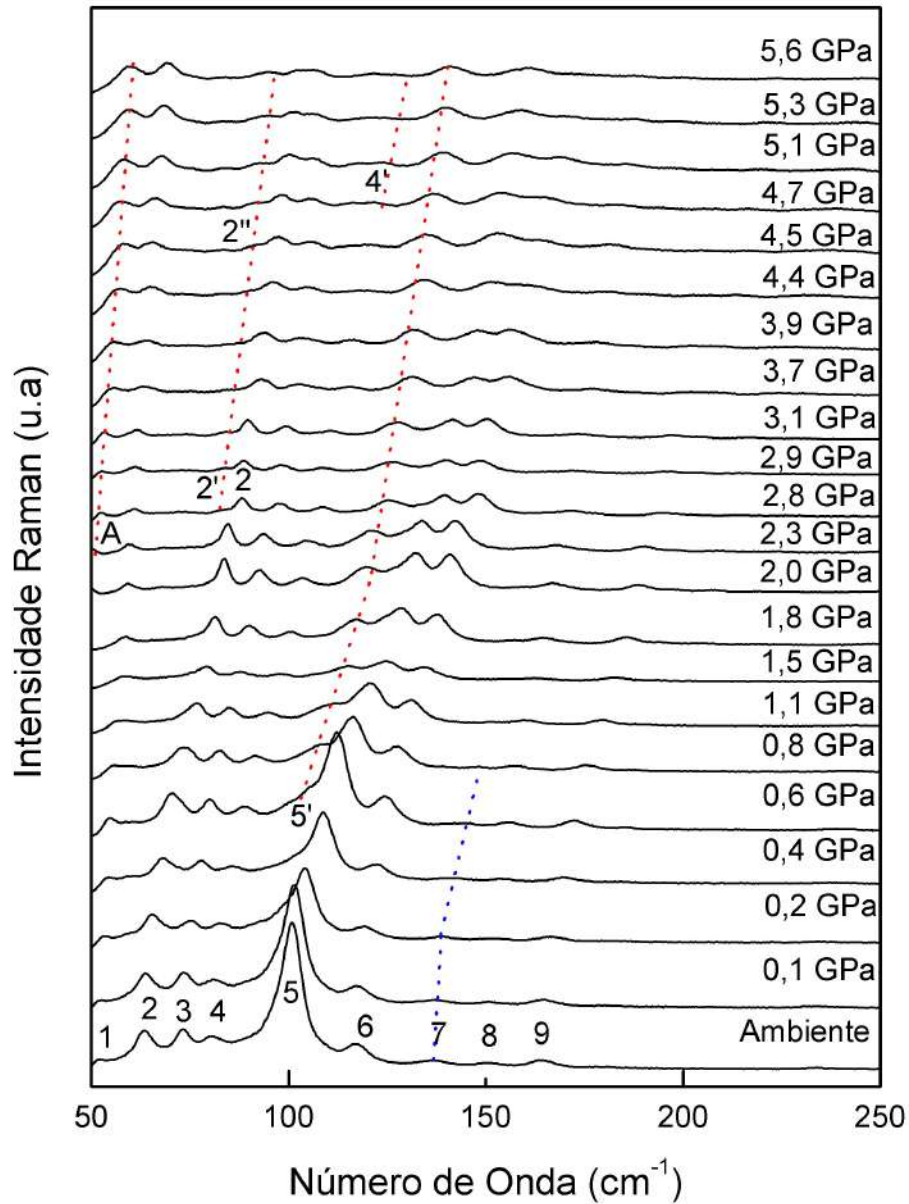
Em condições ambiente foram identificados doze modos vibracionais nessa região espectral. Dentro da célula de pressão nove modos foram mantidos como é mostrado na figura 27 embora, como fosse esperado, as bandas aparecem com menores intensidades. Observe-se que dentro da célula de pressão o sinal apresenta menor intensidade (27).

Figura 27: Espectro Raman do cristal de DM, na região entre 50 e 250  $cm^{-1}$ , em condições ambiente dentro e fora da célula de pressão.



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Figura 28: Espectro Raman do cristal de DM, na região entre 50 e 250  $\text{cm}^{-1}$ , sujeito à variações de pressão até 5,6 GPa.



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Na figura 28 são apresentados os espectros Raman da DM em várias pressões. Como relatado no parágrafo anterior, foram identificados nove modos à pressão ambiente. A partir de 0,6 GPa a banda marcada pelo número 5 começa a se deformar indicando o aparecimento de uma nova banda. Essa nova banda (marcada como 5') torna-se mais visível no espectro registrado em 0,8 GPa. A partir desse valor de pressão a banda 5' permanece visível até a mais alta pressão atingida nos experimentos. Esse parece ser um interessante indício de que o cristal sofra uma transição de fase em torno de 0,8 GPa. De fato, mudanças no número de modos normais de baixa energia ativos no Raman têm sido associados a transições de fase estruturais de cristais. Como exemplo desse fato, pode-se

citar o cristal de L-treonina que apresenta uma s eria de mudanças nos espectros Raman do cristal submetido a altas pressões.

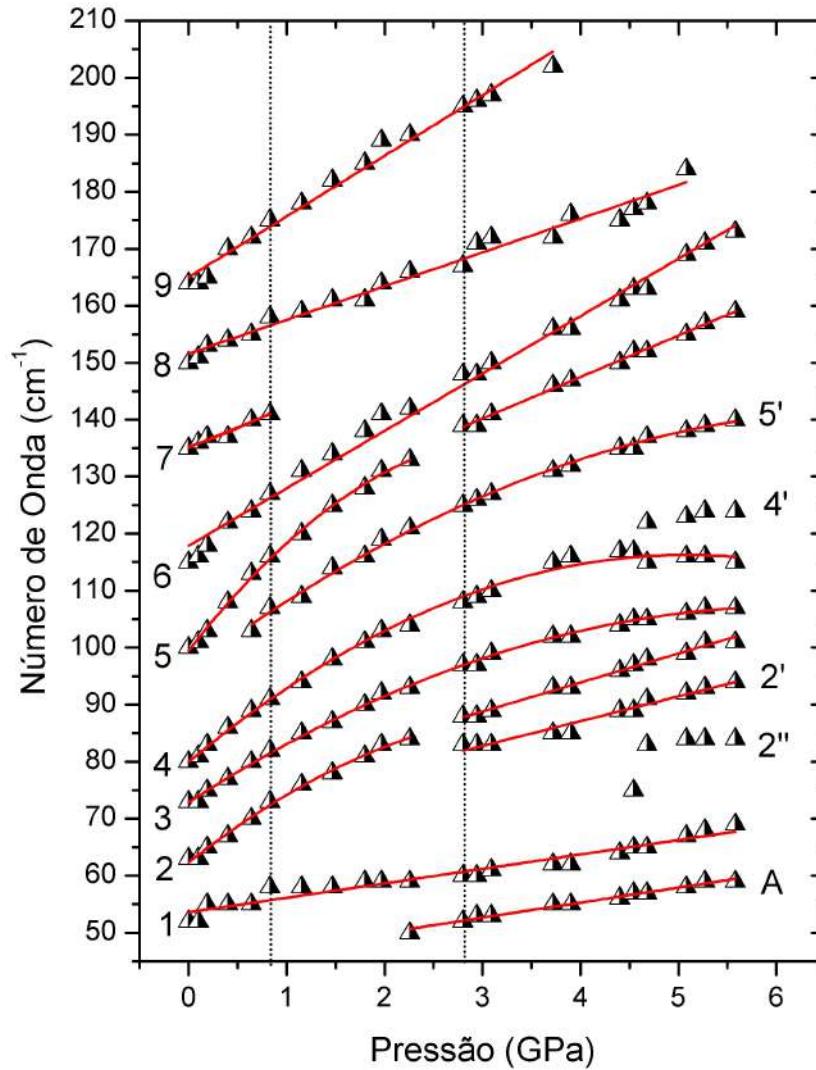
Uma outra mudança observada nos espectro Raman da DM sob altas pressões diz respeito ao modo 7. Observa-se que este modo são   visível até a pressão de 0,8 GPa. Entretanto, há de se considerar o fato de que mesmo   pressão ambiente o modo 7 possui uma intensidade muito baixa, o que significa que o seu desaparecimento pode ser devido a um efeito produzido pela sua difícil observação. Ou seja, embora o modo 7 desapareça durante a compressão, ele não é uma boa sonda para determinar a ocorrência de uma eventual transição de fase. Com a compressão do DM também se observa que a partir de 2,3 GPa começa a aparecer no espectro Raman um pico com número de onda  $50 \text{ cm}^{-1}$ , marcado com a letra A. Esse aparecimento também não pode ser considerado como indício de uma eventual mudança na fase, haja vista que o modo poderia estar presente em outros valores de pressão, mas com números de onda inferiores a  $50 \text{ cm}^{-1}$  o que significa que ele não poderia ser visto (os espectros Ramans nos nossos experimentos foram registados a partir de  $50 \text{ cm}^{-1}$ ). Outro fato interessante é a separação do modo 2 em 2,8 GPa, dando origem ao modo 2'. Há de se destacar que esse modo 2' possui uma intensidade muito baixa. Da mesma maneira aparentemente há uma nova separação da banda 2' produzindo uma nova banda 2'', agora em 4,5 GPa. Novamente, a banda 2'' é de muita baixa intensidade de tal forma que fica difícil inferir a ocorrência de transições de fase em 2,8 GPa e 4,5 GPa apenas com estas evidências.

Encerrando a discussão sobre os espectros da figura [28](#), nota-se que o modo 4 também parece-se separar em dois (4 e 4') em  $\sim 4,7$  GPa, mas novamente, tratam-se de bandas de muito baixa intensidade. Por conseguinte, do quadro mostrado nesse dois parágrafos, podemos sugerir a ocorrência de uma transição de fase em 0,8 GPa e algumas modificações espectrais sutis em torno de 2,3 GPa e 4,5 GPa, que precisariam ser analisadas à luz dos resultados de outras regiões espectrais ou mesmo por outras técnicas experimentais para se chegar a uma conclusão mais confiável se estariam associadas a transições de fase estruturais.

Na figura [29](#) são apresentados os ajustes dos gráficos do número de onda versus a pressão. Estes ajustes podem ser do tipo linear (equação [4.1](#)) ou parabólico (equação [4.2](#)). Para o modo 2'' e o modo 4' não foi possível realizar o ajuste por conta da pouca quantidade de pontos que não deixa observar corretamente o tipo de comportamento.

$$\omega = \omega_0 + \alpha P \quad (4.1)$$

Figura 29: Gráfico do número de onda em função da pressão na região entre 50 e 250  $cm^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

$$\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2 \quad (4.2)$$

Os parâmetros dos ajustes correspondentes aos modos encontrados nesta região espectral são apresentados na tabela [15](#). Os parâmetros de ajuste para os modos 1, 3, 4, 5, 6 e 8 são válidos para todo o experimento como é observado no gráfico da direita da figura [29](#).

Tabela 15: Modos Raman observados no cristal de DM na região espectral 50-250  $cm^{-1}$  à pressão ambiente ( $\omega_{exp}$ ) e parâmetros obtidos a partir do ajuste linear ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) e do ajuste parabólico ( $\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$ ) aos pontos experimentais. Os valores de pressão (P) estão em GPa. Os valores de  $\omega_{exp}$  e  $\omega_0$  estão em  $cm^{-1}$ .

Modo	$\omega_{exp}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$
		$0,0 \leq P \leq 2,8$			$2,9 \leq P \leq 5,6$		
A	50				44,67	2,65	
1	52	53,59	2,53				
2'	83				69,80	69,80	
2	63	62,32	13,52	-1,69	73,54	5,08	
3	73	72,88	11,10	-0,90			
4	80	79,97	14,31	-1,41			
5'	103	96,26	12,77	-0,89			
5	100	99,47	22,08	-3,22	118,35	7,28	
6	115	117,91	10,07				
7	135	135,14	7,02				
8	150	151,60	5,91				
9	164	165,02	10,64				

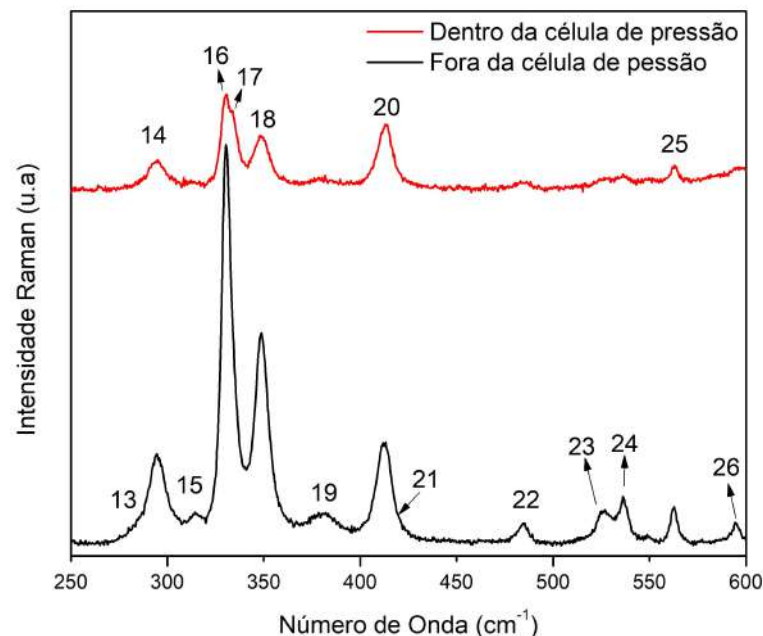
Fonte: Produzida pelo autor com os dados experimentais.

Dos resultados apresentados na tabela e no gráfico pode-se apreciar mudanças de interesse nos modos 2 e 5 que têm um comportamento parabólico até 2,8 GPa e no seguinte intervalo de pressão o comportamento muda para linear. Isso pode sugerir uma transição de fase no cristal. O fato do modo 7 desaparecer quanto a pressão é de 0,8 GPa também pode indicar a ocorrência de uma possível transição de fase que foi sugerida pelo comportamento da banda 5.

## 4.2 Região espectral entre 250 e 600 $cm^{-1}$

Para a região compreendida entre 250  $cm^{-1}$  e 600  $cm^{-1}$  em pressão ambiente e fora da célula de pressão foram encontrados 14 modos vibracionais, identificados desde o número 13 até o número 26 como foi mostrado no gráfico [23](#) na seção de resultados em condições ambiente. Entre eles observa-se que em condições ambiente dentro da célula de pressão os modos 15 (314  $cm^{-1}$ ), 19 (381  $cm^{-1}$ ), 22 (484  $cm^{-1}$ ), 23 (526  $cm^{-1}$ ), 23 (536  $cm^{-1}$ ) e 26 (594  $cm^{-1}$ ), apresentaram baixa intensidade. As discrepâncias observadas no espectro dentro e fora da célula são apresentadas na figura [30](#); pode-se observar que os picos dentro da célula de pressão sofrem uma diminuição significativa na intensidade.

Figura 30: Espectro Raman do cristal de DM, na região entre 250 e 600  $cm^{-1}$ , em condições ambiente dentro e fora da célula de pressão.

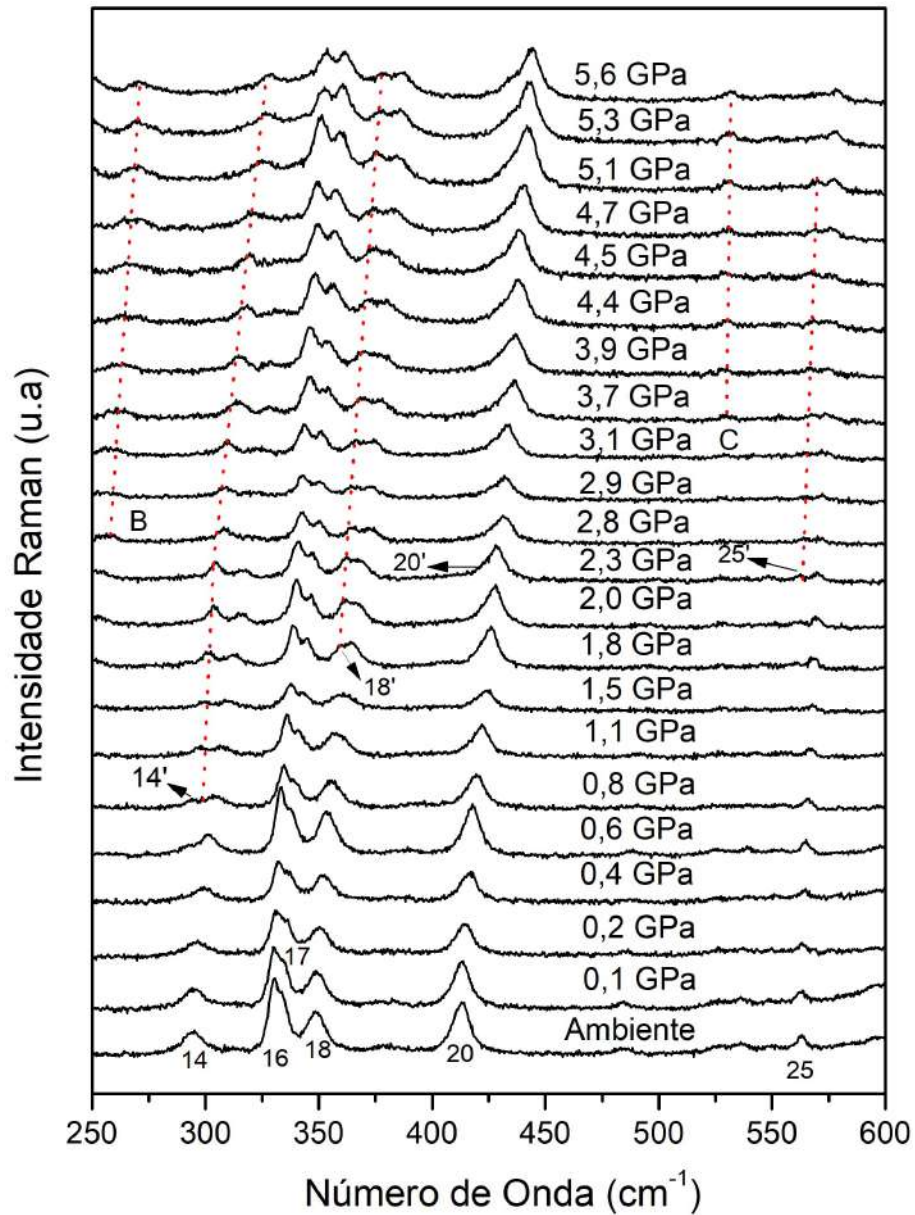


Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Os espectros para esta região conforme a pressão variava são apresentados no gráfico da figura [31](#). A primeira mudança perceptível é o desdobramento do modo identificado como 14; este, em torno de 0,8 GPa apresenta-se com um novo modo nomeado por 14' o qual vai estar presente até o final do experimento. Quando a pressão é 1,8 GPa o modo 18 se desdobra gerando o modo 18'. Note-se que o modo 18 já vem se deformando em menores valores de pressão, o que significa que é um processo contínuo. Os modos 20 e 25 são desdobrados quando o valor da pressão é equivalente a 2,3 GPa. Em torno de 2,8 GPa acontece o surgimento de um novo modo identificado como B e para o valor de pressão de 3,7 GPa surge um novo modo identificado no gráfico como C. Nesta região não foi observado desaparecimento de nenhum modo. Observe-se que os modos B e C são de

baixas intensidades.

Figura 31: Espectro Raman do cristal de DM, na região entre 250 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , sujeito à variações de pressão até 5,6 GPa.



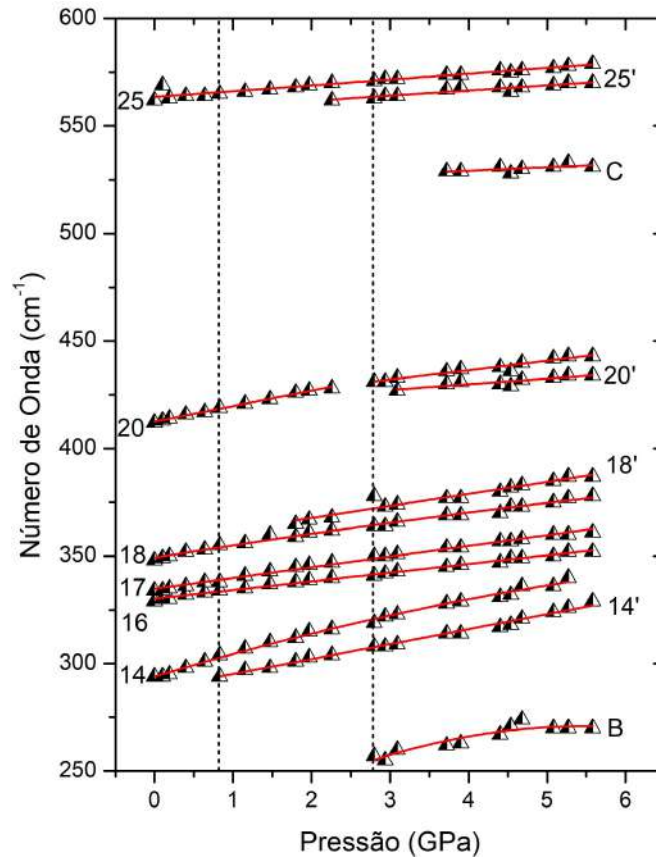
Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Na figura 32 são apresentados os ajustes para os números de onda experimentais em função da pressão. Para esta região foi possível realizar os ajustes de todos os modos observados. Na tabela 16 são apresentados os parâmetros dos ajustes realizados para esta região espectral.

Também foi identificada uma mudança no comportamento da curva correspondente ao ajuste do modo 20, o qual tem um comportamento linear em todo o experimento mas as curvas mudam quando o valor da pressão é 2,8 GPa. Para os outros modos, um



Figura 32: Gráfico do número de onda em função da pressão na região entre 250 e 600  $cm^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Tabela 16: Modos Raman observados no cristal de DM na região espectral 250-600  $cm^{-1}$  à pressão ambiente ( $\omega_{exp}$ ) e parâmetros obtidos a partir do ajuste linear ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) e do ajuste parabólico ( $\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$ ) aos pontos experimentais. Os valores de pressão (P) estão em GPa. Os valores de  $\omega_{exp}$  e  $\omega_0$  estão em  $cm^{-1}$ .

Modo	$\omega_{exp}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$
		$0, 0 \leq P \leq 2, 3$			$2, 8 \leq P \leq 5, 6$		
B	257				205,69	23,76	-2,17
14'	304	288,17	6,96				
14	294	293,97	10,97	0,50			
16	329	330,19	4,02				
17	334	334,83	4,98				
18	348	349,25	5,87	-0,15			
18'	359	356,60	5,58				
20'	427	419,37	2,62				
20	412	412,56	7,19		418,69	4,44	
C	526				522,53	1,66	
25'	562	556,86	2,41				
25	569	563,48	2,71				

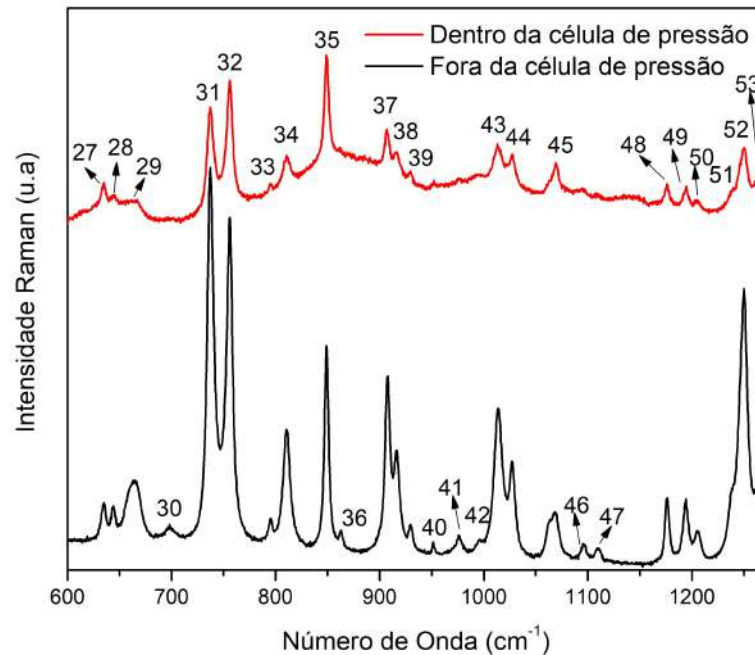
Fonte: Produzida pelo autor com os dados experimentais.

único ajuste foi utilizado em todo o experimento. O surgimento do modo B e o desdobramento do modo 20 gerando o modo 20' em 2,8 GPa parecem reforçar a ocorrência da possível mudança de fase mencionada na região anterior.

### 4.3 Região espectral entre 600 e 1270 $cm^{-1}$

Nesta região observa-se que durante a comparação dos espectros Raman dentro e fora da célula de pressão muitos picos diferem bastante nas suas intensidades. Na figura 33 são apresentados os espectros para a região de 600  $cm^{-1}$  até 1270  $cm^{-1}$  dentro e fora da célula de pressão. Nesta figura são identificados alguns modos que desaparecem: 29 (697  $cm^{-1}$ ), 36 (862  $cm^{-1}$ ), 40 (951  $cm^{-1}$ ), 41 (975  $cm^{-1}$ ), 42 (996  $cm^{-1}$ ), 46 (1096  $cm^{-1}$ ) e 47 (1109  $cm^{-1}$ ). Infelizmente, alguns dos modos que são visíveis no espectro dentro da célula apresentam-se com pouca intensidade o que fará com que não sejam mais visíveis no espectro do seguinte ponto de pressão. Assim os modos 28, 29, 33, 39, 50, 51 e 53 não puderam ser acompanhados.

Figura 33: Espectro Raman do cristal de DM, na região entre 600 e 1270  $cm^{-1}$ , em condições ambiente dentro e fora da célula de pressão.

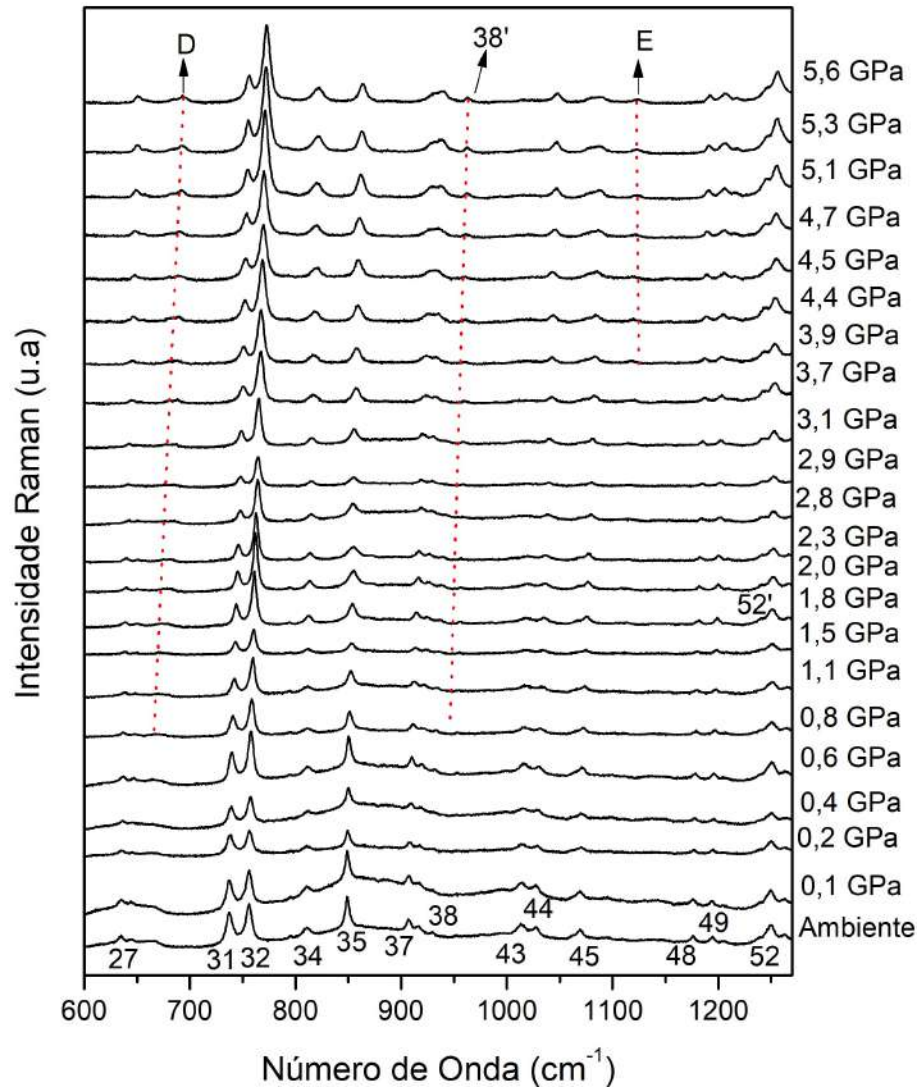


Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Na figura 34 são apresentados os espectros do DM para os diferentes valores de pressão. As primeiras mudanças que foram observadas nesta região foi em torno de 0,8 GPa onde acontece o surgimento do modo D com número de onda 668  $cm^{-1}$  e o desdobramento do modo 38 gerando o modo 38' com número de onda 923  $cm^{-1}$ . O modo 43 é visível até 2,8 GPa. O surgimento do modo 52' acontece na pressão de 1,8 GPa. E finalmente quando a pressão atinge o valor 3,9 GPa acontece o surgimento do modo E com número de onda 1115  $cm^{-1}$ . Nesta região para todos os modos que surgiram foi possível observá-los até o espectro de mais alta pressão. As linhas pontilhadas na figura

[34](#) ajudam ao leitor a seguir alguns modos de baixa intensidade.

Figura 34: Espectros Raman do cristal de DM na região entre 600 e 1270  $\text{cm}^{-1}$ , sujeito à variações de pressão de até 5,6 GPa.

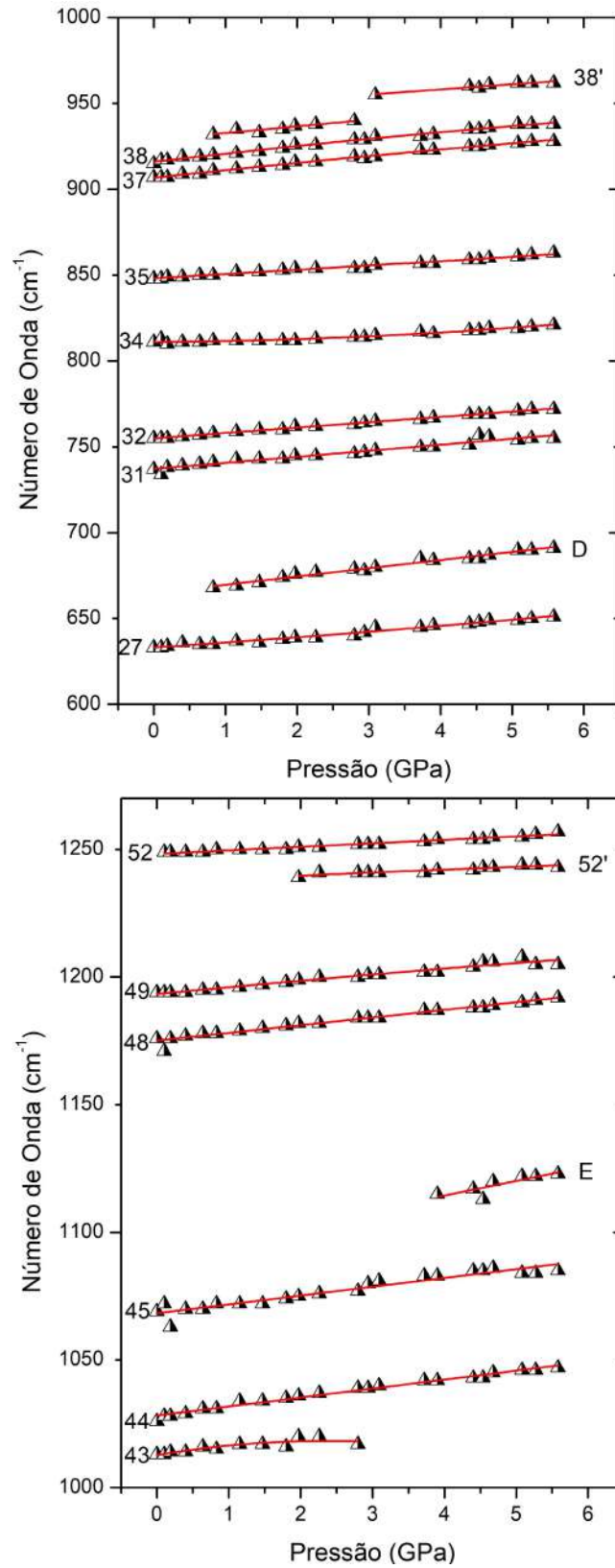


Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Devido à alta quantidade de modos existentes nesta região, pois só no primeiro espectro é possível observar 13 modos, e também devido ao fato de que com a compressão surgem 4 modos, perfazendo um total de 17 modos para ajustar, os ajustes dos modos vão ser apresentados em dois gráficos na figura [35](#).

Pode-se observar que o modo 38' sofre um salto no número de onda em torno de 2,8 GPa mas mantém o ajuste linear durante todo o experimento. De fato, nos valores de pressão 2,9 GPa 3,7 GPa e 3,9 GPa essa banda apresenta uma intensidade muito baixa e não é confiável sua localização. Os modos que apresentaram comportamentos parabólicos foram os 31, 32, 37, 38, 43 e o modo 49. Os outros modos foram ajustados com curvas lineares.

Figura 35: Gráfico do número de onda em função da pressão para a região entre 600 e 1270  $cm^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Os parâmetros dos ajustes realizados apresentados nos gráficos da figura 35 são apresentados na tabela 17. Os ajustes realizados permitem observar que para a maioria dos modos o ajuste realizado é válido para todo o experimento exceto a quebra já mencionada do modo 38'. No caso do modo D o ajuste foi realizado para o intervalo  $0,8 \leq P \leq 5,6$  e para o modo 52' o ajuste toma valores de  $1,8 \leq P \leq 5,6$ .

Tabela 17: Modos Raman observados no cristal de DM na região  $600-1270 \text{ cm}^{-1}$  à pressão ambiente ( $\omega_{exp}$ ) e parâmetros obtidos a partir do ajuste linear ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) e do ajuste parabólico ( $\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$ ) aos pontos experimentais. Os valores de pressão (P) estão em GPa. Os valores de  $\omega_{exp}$  e  $\omega_0$  estão em  $\text{cm}^{-1}$ .

Modo	$\omega_{exp}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$	Modo	$\omega_{exp}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$
		$0,0 \leq P \leq 2,8$								$2,9 \leq P \leq 5,6$					
27	663	633,17	2,76	0,10				43	1013	1012,71	4,75	-1,01			
D	668	664,90	4,79					44	1026	1028,25	3,51				
31	737	737,17	3,51					45	1069	1068,29	3,44				
32	755	754,91	3,18	0,01				E	1115				1091,53	5,71	
34	811	811,12	0,25	0,28				48	1173	1175,16	3,00				
35	848	848,14	2,50					49	1194	1193,51	3,32	-0,17			
37	907	906,68	4,55	0,11				52'	1239	1237,08	1,41	-0,04			
38	915	915,99	4,90	-0,15				52	1249	1248,30	1,37				
38'	932	928,87	3,90		946,08	3,01									

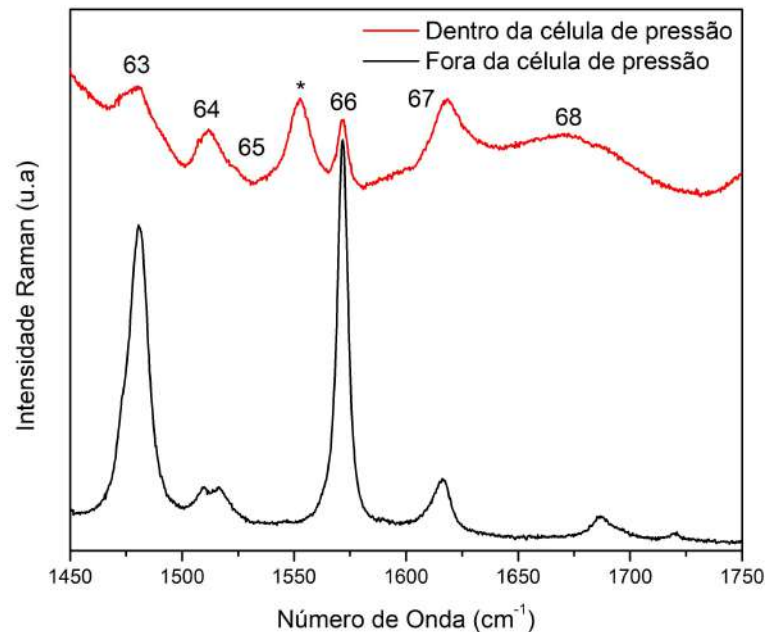
Fonte: Produzida pelo autor com os dados experimentais e calculados.

#### 4.4 Região espectral entre 1450 e 1750 $cm^{-1}$

Os modos vibracionais do diamante e do rubi estão presentes na faixa espectral de 1270 até 1450  $cm^{-1}$ , devido a isso esta região não foi medida no experimento de pressão. Então, a seguinte região espectral a ser apresentada compreende o intervalo entre 1450 até 1750  $cm^{-1}$ .

A comparação dos espectros do DM dentro e fora da célula de pressão é apresentada na figura 36. Nesta região, todos os modos que tinham sido observados fora da célula também são observados dentro dela. A única discrepância é o surgimento de uma banda que vai ser nomeado nas discussões e nos gráficos como \* localizado em condições ambientes no número de onda 1552  $cm^{-1}$ . Essa banda pode ter no mínimo duas origens. A primeira hipótese é que ela é devido à luminescência do rubi, resultado do acoplamento elétron-fônon (transição "um fônon"). A segunda hipótese é que seja devido ao nujol. Outro fato importante a destacar é que no interior da célula foi observado o modo 65 com uma intensidade menor que fora da célula aparecendo como um ombro do modo 64. Nos espectros em pressões um pouco maiores o modo fica englobado pelo modo 64.

Figura 36: Espectro Raman do cristal de DM, na região entre 1450 e 1750  $cm^{-1}$ , em condições ambiente dentro e fora da célula de pressão.

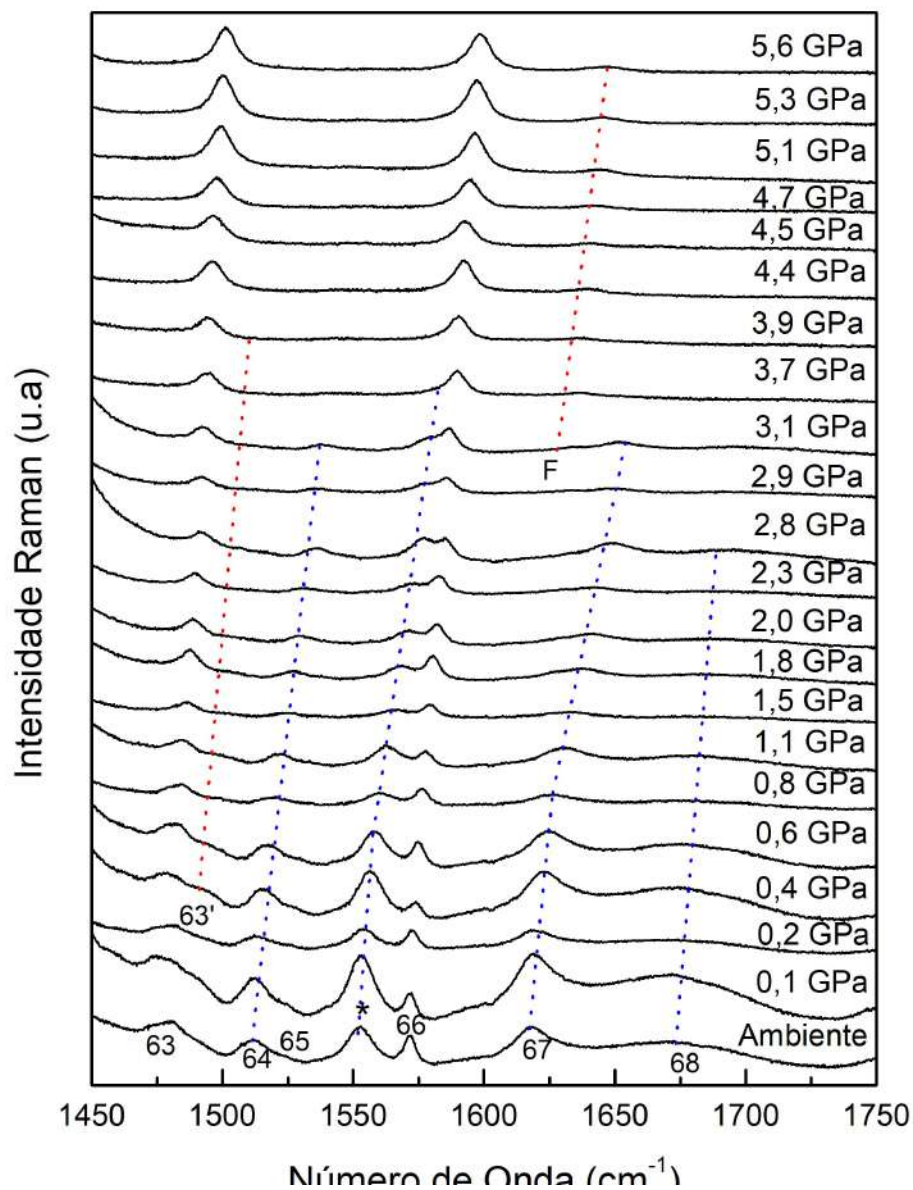


Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Os espectros Raman do DM em diferentes pressões estão na figura 37, e na figura 38 estão os correspondentes ajustes para os modos observados. Uma das primeiras mudanças que podem ser observadas é o surgimento de um ombro no modo 63 em torno de 0,4 GPa que é observado até 3,9 GPa. Esse ombro pode perfeitamente ser devido à

luminescência do rubi, de tal modo que não será relevante na discussão. O modo 58 que como já foi mencionado engloba o modo 59 é observado até 3,1 GPa, nos seguintes valores de pressão a intensidade dele não é percebida. A banda \* vai perdendo intensidade conforme a pressão aumenta até se converter num ombro do modo 66, e finalmente é absorvido pelo modo 66 quando a pressão chega ao valor 3,7 GPa. Em 3,1 GPa acontece o surgimento de um novo modo que vai ser denominado de F. Os modos 67 e 68 não são perceptíveis até o final do experimento, pois suas intensidade se anulam em 3,1 GPa e 2,8 GPa, respectivamente.

Figura 37: Espectro Raman do cristal de DM, na região espectral entre 1450 e 1750  $cm^{-1}$ , sujeito à variações de pressão até 5,6 GPa.

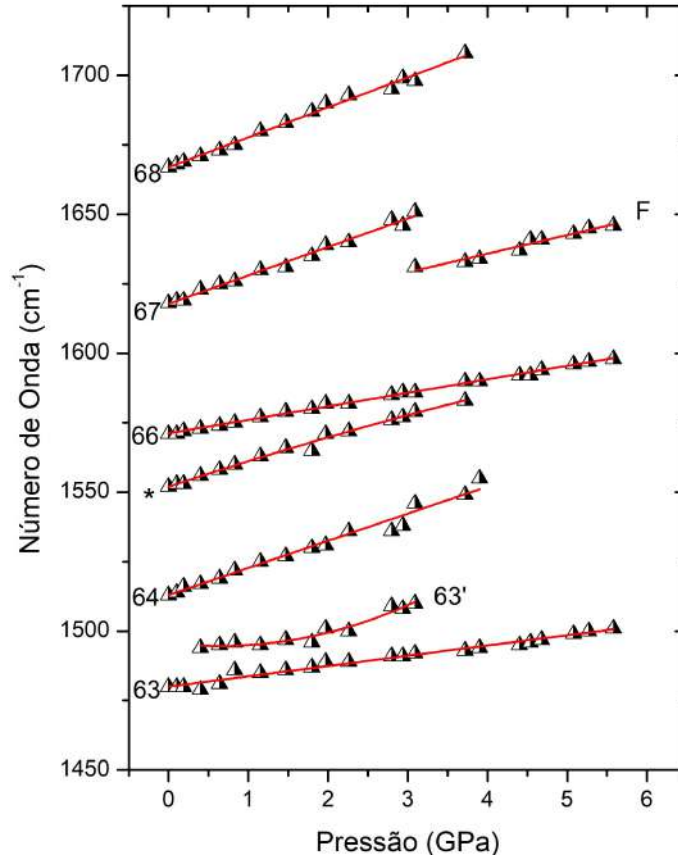


Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Para esta região espectral foram ajustados os valores dos números de onda



Figura 38: Gráfico do número de onda em função da pressão para a região espectral entre 1450 e 1750  $cm^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

de 8 modos, sendo que apenas dois (modo 63 e modo 66) permanecem desde o início do experimento até o final. Nos ajustes presentes para esta região não foram identificadas grandes mudanças. Os parâmetros dos ajustes lineares ou parabólicos são apresentados na tabela [18](#).

Tabela 18: Modos Raman observados no cristal de DM na região 1450-1750 $cm^{-1}$  à pressão ambiente ( $\omega_{exp}$ ) e parâmetros obtidos a partir do ajuste linear ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) e do ajuste parabólico ( $\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$ ) aos pontos experimentais. Os valores de pressão (P) estão em GPa. Os valores de  $\omega_{exp}$  e  $\omega_0$  estão em  $cm^{-1}$ .

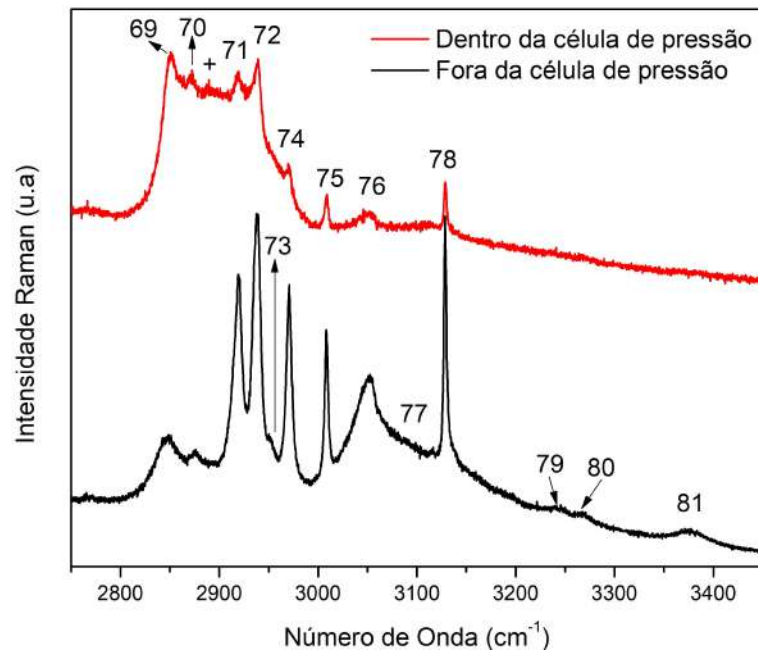
Modo	$\omega_{exp}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$	Pressão
63	1480	1480,05	3,70		$0,0 \leq P \leq 5,6$
63'	1494	1495,88	-3,59	2,69	$0,4 \leq P \leq 3,1$
64	1513	1512,10	9,76		$0,0 \leq P \leq 3,9$
*	1552	1551,96	9,50	-0,30	$0,0 \leq P \leq 3,7$
66	1571	1571,21	4,85		$0,0 \leq P \leq 5,6$
F	1631	1609,03	6,70		$3,1 \leq P \leq 5,6$
67	1618	1617,80	10,23		$0,0 \leq P \leq 3,1$
68	1667	1666,96	10,78		$0,0 \leq P \leq 3,7$

Fonte: Produzida pelo autor com os dados experimentais.

#### 4.5 Região espectral entre 2750 e 3450 $cm^{-1}$

A última região na qual foram feitas medidas é no intervalo espectral desde 2750 até 3450  $cm^{-1}$ . Nesta região são encontrados os modos característicos do nujol, por isso o espectro dentro da célula de pressão vai apresentar mudanças significativas em comparação como o espectro fora da célula. A figura 39 apresenta a comparação do espectro dentro e fora da célula. Não foram observados os modos conhecidos como 73, 77, 80 e 81 e apesar de ter a influência do nujol foi possível identificar os outros modos desta região. Outra das discrepâncias observadas é o surgimento do modo nomeado como + no número de onda 2891  $cm^{-1}$ . O que é importante na discussão que se segue é que os modos de 69 a 72 podem ser vistos como a contribuição do DM com o nujol de tal maneira que os seus comportamentos embora sejam analisados, não podem ser utilizados para se tirar grandes conclusões à respeito do material.

Figura 39: Espectro Raman do cristal de DM, na região entre 2750 e 3400  $cm^{-1}$ , em condições ambiente dentro e fora da célula de pressão.

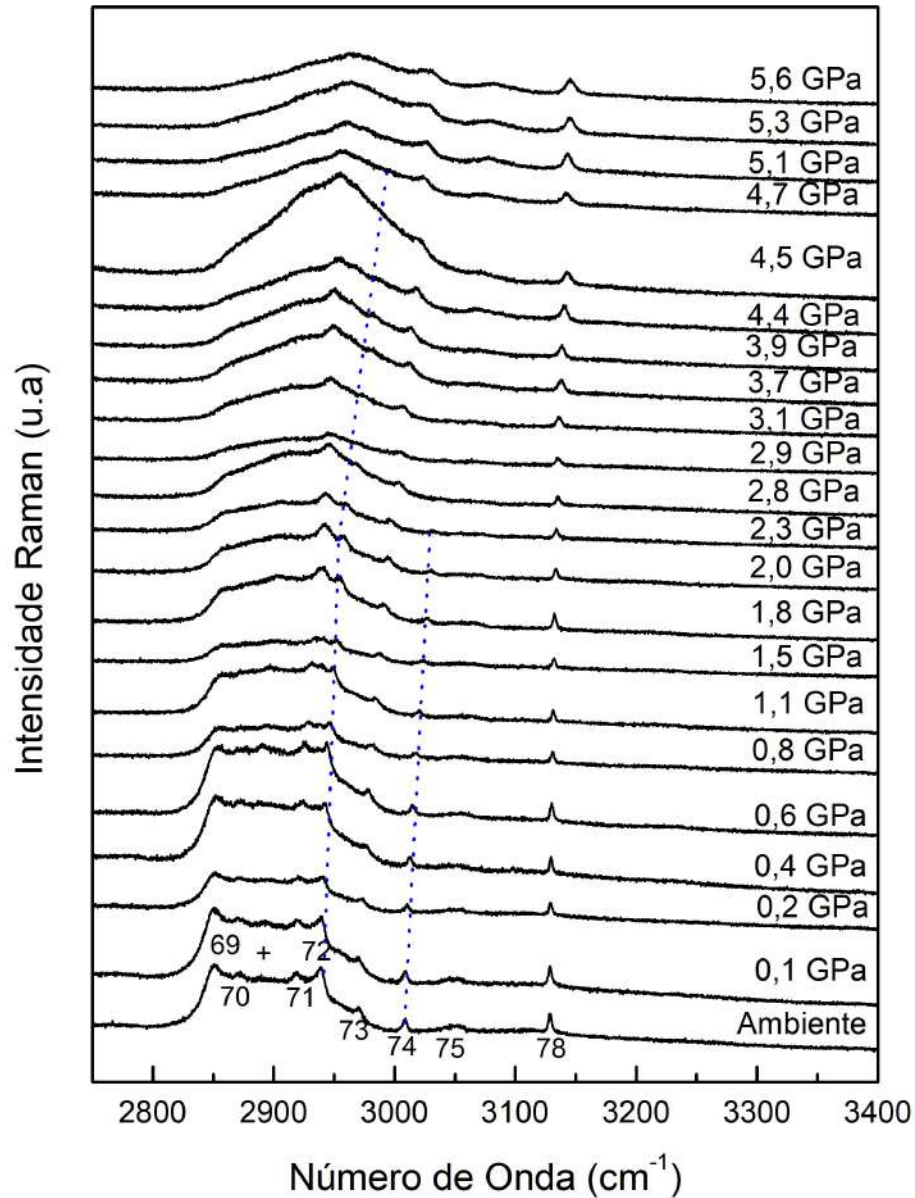


Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Os espectros do DM conforme a pressão aumentada, são apresentados na figura 40. Nesta região não foi observado o surgimento de novos modos vibracionais. É possível acompanhar o modo 72 até 4,7 GPa, nos seguintes valores de pressão o modo fica misturado com os modos do nujol. O modo 75 é visível até 2,7 GPa, após este valor de pressão perde muita intensidade dificultando a sua identificação. Finalmente, a última observação de mudanças significativas nesta região espectral sob pressão é no modo 76 pois ele é observado no intervalo de ambiente até 2,9 GPa. Ele perde intensidade e não

é observado, mas quando a pressão é de 4,4 GPa novamente é observado até o final do experimento.

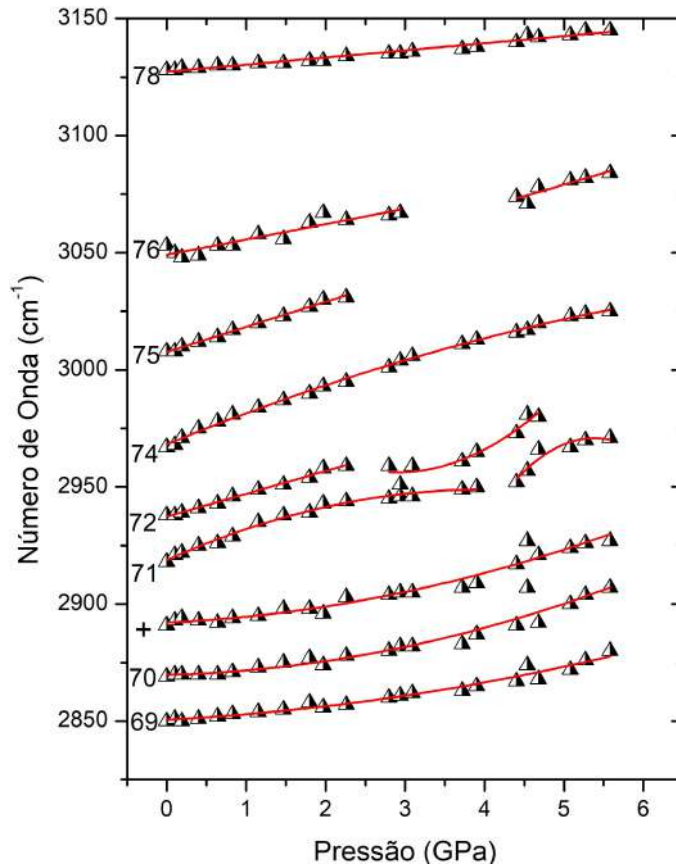
Figura 40: Espectro Raman do cristal de DM, na região entre 2450 e 3400  $\text{cm}^{-1}$ , sujeito à variações de pressão até 5,6 GPa.



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Os ajustes para esta região são observados no gráfico 41. Os modos 71 e 72 apresentaram mudanças no ajuste em 2,3 GPa e 3,9 GPa respectivamente, enquanto que o modo 72 apresenta uma mudança do ajuste linear para o ajuste do tipo parabólico. Na tabela 19 são apresentados os parâmetros dos ajustes encontrados para cada um dos modos, na tabela também são esclarecidos os intervalos de pressão para os quais os ajustes têm validade.

Figura 41: Gráfico do número de onda em função da pressão para a região entre 2450 e 3400  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Nesta região, devido à presença dos modos vibracionais do nujol, não é possível afirmar com certeza se as vibrações observadas são correspondentes só ao material. Também é possível observar que os modos correspondentes ao estiramento O-H da água não estão presentes nesta região. Isto pode acontecer porque o nujol introduz também uma leve luminiscência que pode encobrir o modo de estiramento O-H, que nos espectros Raman aparecem com baixa intensidade.

Tabela 19: Modos Raman observados no cristal de DM na região  $2750\text{-}3400\text{cm}^{-1}$  à pressão ambiente ( $\omega_{exp}$ ) e parâmetros obtidos a partir do ajuste linear ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) e do ajuste parabólico ( $\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$ ) aos pontos experimentais. Os valores de pressão (P) estão em GPa. Os valores de  $\omega_{exp}$  e  $\omega_0$  estão em  $\text{cm}^{-1}$ .

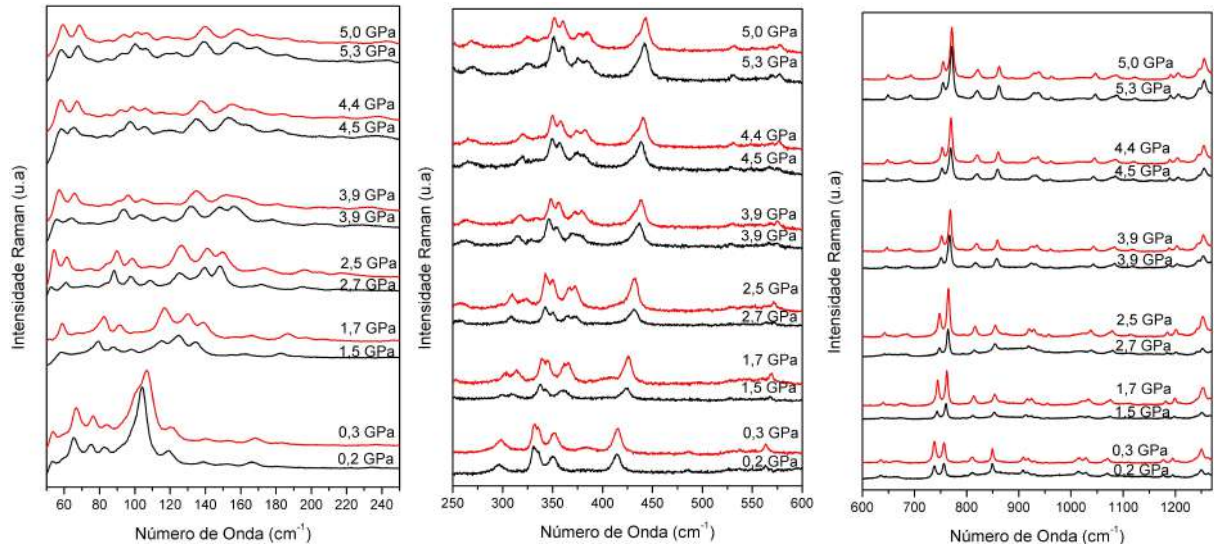
Modo	$\omega_{exp}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$	Pressão
69	2850	2850,65	1,76	0,55	$0,0 \leq P \leq 5,6$
70	2869	2869,80	0,84	1,05	$0,0 \leq P \leq 5,6$
+	2891	2892,13	1,54	0,94	$0,0 \leq P \leq 5,6$
71	2819	2918,80	15,10	-1,90	$0,0 \leq P \leq 3,9$
		2443,62	195,87	-18,19	$4,4 \leq P \leq 5,6$
72	2938	2837,33	9,75		$0,0 \leq P \leq 2,3$
		3022,88	-46,15	7,98	$2,8 \leq P \leq 4,7$
74	2967	2968,21	13,89	0,64	$0,0 \leq P \leq 5,6$
75	3008	3007,64	10,73		$0,0 \leq P \leq 2,3$
76	3053	3049,12	6,55		$0,0 \leq P \leq 2,9$
		3029,03	10,00		$4,4 \leq P \leq 5,6$
78	3128	3127,27	3,04		$0,0 \leq P \leq 5,6$

Fonte: Produzida pelo autor com os dados experimentais.

#### 4.6 Espectros comparativos compressão e descompressão

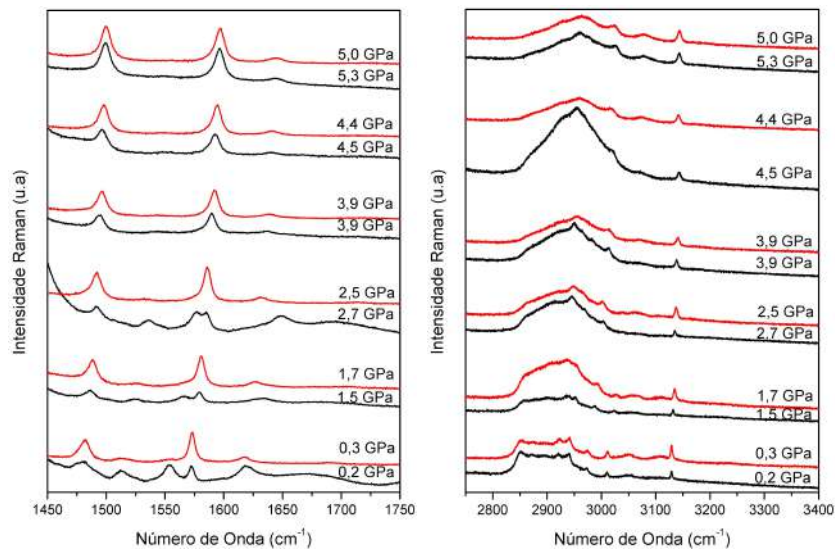
Nesta seção são apresentados os espectros comparativos para 6 pares de valores de pressão no processo de compressão e descompressão do cristal, para todas as regiões estudadas no experimento.

Figura 42: Espectros de Raman da compressão (em preto) e da descompressão (em vermelho) para diferentes valores de pressão, nas regiões de  $50\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ ,  $250\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Figura 43: Espectros de Raman da compressão (em preto) e da descompressão (em vermelho) para diferentes valores de pressão, nas regiões de  $1450\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  e  $2750\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos dados experimentais.

Nas figuras 42 e 43 são apresentados os diferentes espectros comparativos para cada região. Devido a que não são observadas grandes mudanças nos espectros para a compressão e descompressão é possível deduzir que as mudanças observadas no cristal de DM quando é submetido a altas pressões são de tipo reversível.

## 4.7 Discussão

Nesta seção será feita uma discussão geral sobre os resultados obtidos no experimento com pressão realizado no cristal de DM.

Antes da discussão sobre os resultados da DM propriamente dito, talvez seja interessante contextualizar os estudos das propriedades vibracionais de cristais orgânicos nos quais as ligações de hidrogênio desempenham um importante papel. A referência mais fácil de ser reportada talvez sejam os cristais de aminoácidos, haja vista que eles vêm sendo estudados há mais de vinte anos. Nesses estudos procura-se entender diversos aspectos do material como o comportamento de modos associados a ligações de hidrogênio (através da espectroscopia Raman) [37-40] ou a ocorrência de anisotropias na rede ou mesmo polimorfismo (através de medidas de difração de raios-X [41] ou medidas de difração de nêutrons [42]).

Dos estudos realizados até agora nos cristais de aminoácidos pode-se entender que o comportamento desses materiais sob altas pressões é difícil de ser previsto. De fato, ao se avaliar o comportamento dos cristais de aminoácidos sob altas pressões, o quadro fornecido pelos estudos experimentais é bem complexo [43]. A  $\alpha$ -glicina submetida até pressões de 23 GPa não apresenta nenhuma transição de fase, enquanto a  $\beta$ -glicina apresenta uma transição de fase em apenas 0,76 GPa. A *L*-leucina apresenta modificações em três diferentes intervalos de pressão, 0-0,4 GPa, 0,8-1,46 GPa e em aproximadamente 3,6 GPa. O contraste entre os casos da  $\alpha$ -glicina e aqueles da  $\beta$ -glicina e da *L*-leucina mostra que não é trivial a identificação dos fatores que contribuem para que a estabilidade dos cristais sob altas pressões seja prevista. Isso é o que justifica o estudo de altas pressões realizado nesse trabalho. Vamos agora tentar fornecer uma interpretação para os resultados obtidos na DM.

De forma geral, observando-se todas as regiões espectrais estudadas, ao se comparar os espectros dentro e fora da célula de pressão foram notados vários desaparecimentos de modos vibracionais. Só foram percebidos dois surgimentos de modos os quais foram nomeados como \* e +; estes modos podem surgir por conta da luminescência do rubi (transição "um fônon") ou o nujol utilizado para transmitir a pressão hidrostática durante o experimento.

Em todo o experimento foram observados 9 desdobramentos de modos os quais foram identificados com números e "linhas", bem como foi possível observar o surgimento de 6 modos vibracionais identificados com letras.

A região espectral inferior a  $200\text{ cm}^{-1}$  correspondente aos modos de rede, e as mudanças nos modos pertencentes a esta região geralmente sugerem transições de



fase do tipo estrutural. Mudanças espectrais e fora deste intervalo são conhecidas como mudanças do tipo conformacional. Geralmente acontece que uma transição estrutural é acompanhada por uma transição conformacional. Em cada uma das regiões foram comentadas várias mudanças observadas em diferentes valores de pressão, porém nem todas as mudanças observadas correspondem à transições de fase. Na primeira região espectral apresentada, que compreende os números de onda entre 50 e 250  $cm^{-1}$ , foi observado que o modo 7 (135  $cm^{-1}$ ) perde intensidade até desaparecer quando a pressão é de 0,8 GPa; isso pode indicar uma transição de fase estrutural. Para aquele valor de pressão foram observadas várias mudanças em outros modos, por exemplo, o surgimento do modo 14' no número de onda 294  $cm^{-1}$ , junto com o modo D em 668  $cm^{-1}$ ; e o modo 38' em 932  $cm^{-1}$  ocorrem no mesmo valor de pressão, respectivamente. Então, diante desse quadro, pode ser confirmada uma transição de fase estrutural acompanhada por mudanças conformacionais quando a pressão é 0,8 GPa.

Em 2,3 GPa foi observado o surgimento do modo A em 50  $cm^{-1}$ , gerando a possibilidade de uma nova transição estrutural, a qual é acompanhada por descontinuidades nos ajustes dos modos 2, 5 e 20, localizados nos seguintes números de onda sob condições ambiente 63  $cm^{-1}$ , 100  $cm^{-1}$  e 412  $cm^{-1}$ , respectivamente. Entretanto, como discutido anteriormente, esse surgimento do modo A pode ser devido a uma banda já existente abaixo de 50  $cm^{-1}$  que se deslocou para maiores números de onda. Neste mesmo valor de pressão foi observada a mudança de comportamento linear para comportamento parabólico no modo 72 junto com o desaparecimento do modo 75 com número de onda 3008  $cm^{-1}$  em condições ambiente. Também foi observado o surgimento do modo 25' com número de onda 562  $cm^{-1}$ . Não obstante não é factível confirmar uma transição neste valor pois pode-se observar em 2,8 GPa outras modificações importantes, como por exemplo, o surgimento do ombro no modo 2 gerando o modo 2' no número de onda 83  $cm^{-1}$ , o surgimento do modo B com número de onda 257  $cm^{-1}$ , e o surgimento do modo 25'. Outras mudanças interessantes são as descontinuidades nos ajustes dos modos 38' quando a pressão é 2,8 GPa e a descontinuidade no modo 76 quando a pressão é 2,9 GPa. Então é viável afirmar que existe uma transição estrutural acompanhada de mudanças conformacionais no intervalo de pressão entre 2,3 GPa e 2,9 GPa.

Finalmente, o último intervalo onde acontecem modificações significativas entre 3,7 GPa e 3,9 GPa. Quando a pressão é de 3,7 GPa desaparecem os modos 9, \* e 68 localizados nos números de onda 164  $cm^{-1}$ , 1552  $cm^{-1}$  e 1667  $cm^{-1}$ , respectivamente e surge o modo C, em 529  $cm^{-1}$ . Para o valor de 3,9 GPa é observado o surgimento do modo E e o modo F nos números de onda 1115  $cm^{-1}$  e 1631  $cm^{-1}$ , respectivamente, enquanto o modo 64 (1513  $cm^{-1}$ ) desaparece. Uma vez que as mudanças nesse último intervalo

de pressão não envolvem grandes modificações na região dos modos de baixo número de onda, significa que a mudança de fase pode ser classificada como conformacional.

Como último comentário, observa-se que algumas bandas de baixos números de onda possuem um comportamento bastante não linear, o que sugere o acoplamento de modos de baixa energia com modos envolvendo ligações de hidrogênio. Outras técnicas, como o espalhamento de nêutrons, poderão ser utilizadas para deixar essa questão um pouco mais clara.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho foram estudadas as propriedades vibracionais do cristal de deoxiadenosina monohidratada através de espectroscopias Raman e infravermelho. Foi realizado o crescimento do cristal com a ajuda do método de evaporação lenta e confirmada a estrutura fazendo-se medidas de difração de raios X. Para auxiliar na caracterização estrutural foram realizados cálculos de primeiros princípios com o *software* Gaussia09W.

Para as medidas realizadas em condições ambiente foi possível identificar aproximadamente 65% dos modos observados experimentalmente, sendo que em algumas regiões a percentagem da identificação dos modos com ajuda dos cálculos chegou até 87%. As discrepâncias observadas entre o cálculo e os resultados experimentais podem ser atribuídas ao fato dos cálculos terem sido realizados numa molécula isolada e não no cristal.

No caso do experimento sob altas pressões foram determinados diferentes ajustes lineares e parabólicos, sendo que os ajustes de segundo grau podem ter como causa o acoplamento de modos vibracionais com ligações de hidrogênio como já foi reportado na literatura para o ácido L-glutâmico na forma  $\alpha$ . Nos experimentos discutidos no presente trabalho foram observadas 2 possíveis transições de fase estruturais, a primeira ao redor de 0,8 GPa, e a segunda compreendendo o intervalo de 2,3 até 2,9 GPa e uma mudança conformacional no intervalo de 3,7 e 3,9 GPa.

Sobre as perspectivas futuras para o estudo deste material, encontram-se refazer o experimento em altas pressões fazendo medidas mais refinadas nos intervalos onde são observadas a segunda e a terceira transição bem como aumentar o valor máximo de pressão. Também podem ser feitas medidas que envolvam mudanças de temperatura para desta forma confirmar os resultados reportados na literatura [36]. Para complementar a análise das transições observadas podem ser realizadas medidas de difração de raios X sob altas pressões. E, finalmente, devido à presença de água no material poderia ser uma boa ideia realizar medidas de espalhamento de nêutrons para realizar uma melhor análise das ligações de hidrogênio e da influência da presença da molécula de água na estrutura.

## REFERÊNCIAS

- [1] S. Lee, A. Anderson, W. Smith, R. Griffey, and V. Mohan, *Temperature-dependent Raman and infrared spectra of nucleosides. Part I—adenosine*, vol. 31. 2000. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 26.
- [2] P. Y. Bruice, *Química Orgânica*, vol. 2. Pearson Pentice Hall, 4 ed., 2006. Citado 4 vezes nas páginas 17, 19, 20 e 23.
- [3] W. Cunico, C. R. Gomes, and W. T. Vellasco Junior, “Hiv-highlights in drug research,” *Química Nova*, vol. 31, no. 8, pp. 2111–2117, 2008. Citado na página 17.
- [4] Z. A. Tehrani, A. Fattahi, and A. Pourjavadi, “Dft study of the interaction of cytidine and 2-deoxycytidine with Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, and K<sup>+</sup>: effects of metal cationization on sugar puckering and stability of the n-glycosidic bond,” *Carbohydrate research*, vol. 344, no. 6, pp. 771–778, 2009. Citado na página 17.
- [5] D. Watson, D. T. Sutor, and P. Tollin, “The crystal structure of deoxyadenosine monohydrate,” *Acta crystallographica*, vol. 19, no. 1, pp. 111–124, 1965. Citado na página 17.
- [6] D. L. Nelson and M. M. Cox, *Princípios de Bioquímica de Lehninger-7*. Artmed Editora, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.
- [7] R. Boyer, *Conceptos de Bioquímica*. International Thomson Editores, 2000. Citado na página 21.
- [8] F. A. Carey, *Química Orgânica-Vol. 1*, vol. 2. AMGH Editora, 2009. Citado na página 22.
- [9] J. M. Murray, *Química Orgânica*. Cengage Learnig, Cornell University, 7 ed., 2008. Citado na página 22.
- [10] F. A. Carey, *Química Orgânica*, vol. 2. Porto Alegre Bookman, 7 ed., 2011. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- [11] S. Neidle, *Principles of Nucleic Acid Structure*. Elsevier, University of London, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- [12] W. Saenger, *Principles of nucleic acid structure*. Springer Science & Business Media, 2013. Citado na página 24.
- [13] Y. Huang and I. S. Butler, *Micro-Raman spectra of crystalline uridine at high pressures*, vol. 21. 1990. Citado na página 26.
- [14] K. Martin, D. Pinnick, S. Lee, A. Anderson, W. Smith, R. Griffey, and V. Mohan, “Raman and infrared studies of nucleosides at high pressures: I. adenosine,” *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, vol. 16, no. 6, pp. 1159–1167, 1999. Citado na página 26.

- [15] S. Lee, J. Li, A. Anderson, W. Smith, R. Griffey, and V. Mohan, *Temperature-dependent Raman and infrared spectra of nucleosides. II—Cytidine*, vol. 32. Wiley Online Library, 2001. Citado na página 26.
- [16] S. Y. Yang and I. S. Butler, *Pressure-tuning infrared and Raman microscopy study of the DNA bases: adenine, guanine, cytosine, and thymine*, vol. 31. Taylor & Francis, 2013. Citado na página 26.
- [17] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*. Reverte, 3 ed., 1995. Citado 2 veces nas páginas 26 e 31.
- [18] N. Ashcroft and D. Mermin, *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1995. Citado na página 27.
- [19] C. R. Fernandes, “Espalhamento Raman dependente da temperatura em cristais de Ácido DL-asparático,” dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2010. Citado na página 28.
- [20] Merck, “Merck web site.” Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d7400?lang=pt&region=BR>. Acesso em: 19 abril 2019, 2019. Citado na página 30.
- [21] Panalytical, “Malvern panalytical web site.” Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/x-ray-diffractometers>. Acesso em: 19 abril 2019, 2019. Citado na página 31.
- [22] Departamento de Cristalografía y Biología Estructural, “Cristalografía, 2 los rayos x.” Disponível em: <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>. Acesso em: 19 abril 2019, 2019. Citado na página 32.
- [23] D. A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of Raman Scattering by Molecules*. John Wiley Sons. Ltd, 2002. Citado 3 vezes nas páginas 32, 33 e 88.
- [24] G. D. Ewen Smith, *Modern Raman Spectroscopy— A Practical Approach*. John Wiley Sons. Ltd, 2005. Citado na página 33.
- [25] F. M. Barboza, *Estudo das Propriedades Vibracionais do Cristal de Timidina em Condições Extremas de Pressão e Temperatura*. PhD thesis, Universidade Federal do Ceará, 2017. Citado na página 35.
- [26] A. Jayaraman, “Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 55, no. 1, p. 65, 1983. Citado na página 34.
- [27] R. M. Silverstein and G. C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley Sons. Ltd, 5 ed., 1991. Citado na página 35.
- [28] P. H. Nakanishi, K.; Solomon, *Infrared Absortion Spectroscopy*. Holden-Day Inc: Oakland, 2 ed., 1977. Citado na página 35.
- [29] J. C. M. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; J. R. Cheeseman; G. Scalmani; V. Barone; B. Mennucci; G. A. Petersson; H. Nakatsuji; M. Caricato; X. Li; H. P. Hratchian; A. F. Izmaylov; J. Bloino; G. Zheng; J. L. Sonnenberg; M. Hada; M. Ehara; K. Toyota; R. Fukuda; J. Hasegawa; M. Ishida; T.

- Nakajima; Y. Honda; O. Kitao; H. Nakai; T. Vreven; J. A. Montgomery; J. E. Peralta; F. Ogliaro; M. Bearpark; J. J. Heyd; E. Brothers; K. N. Kudin; V. N. Staroverov; R. Kobayashi; J. Normand; K. Raghavachari; A. Rendell; J. C. Burant; S. S. Iyengar; J. Tomasi; M. Cossi; N. Rega; J. M. Millam; M. Klene; J. E. Knox; J. B. Cross; V. Bakken; C. Adamo; J. Jaramillo; R. Gomperts; R. E. Stratmann; O. Yazyev; A. J. Austin; R. Cammi; C. Pomelli; J. W. Ochterski; R. L. Martin; K. Morokuma; V. G. Zakrzewski; G. A. Voth; P. Salvador; J. J. Dannenberg; S. Dapprich; A. D. Daniels; Ö. Farkas; J. B. Foresman; J. V. Ortiz and D. J. Fox, *Gaussian 09W*. Inc. Gauss, 2009. Citado na página 36.
- [30] M. P. Andersson and P. Uvdal, “New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B3LYP density functional method with the triple basis set 6-311+g(d,p),” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 12, pp. 2937–2941, 2005. Citado na página 36.
- [31] M. H. Jamróz, “Vibrational energy distribution analysis (veda): scopes and limitations,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 114, pp. 220–230, 2013. Citado na página 37.
- [32] C. W. Bauschlicher and S. R. Langhoff, “The calculation of accurate harmonic frequencies of large molecules: the polycyclic aromatic hydrocarbons, a case study,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 53, no. 8, pp. 1225–1240, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 48.
- [33] T. E. Storr, C. G. Baumann, R. J. Thatcher, S. De Ornellas, A. C. Whitwood, and I. J. Fairlamb, “Pd (0)/Cu (I)-mediated direct arylation of 2-deoxyadenosines: Mechanistic role of Cu (I) and reactivity comparisons with related purine nucleosides,” *The Journal of organic chemistry*, vol. 74, no. 16, pp. 5810–5821, 2009. Citado 5 vezes nas páginas 38, 39, 40, 41 e 42.
- [34] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. Porto, “Normal mode determination in crystals,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 10, no. 1, pp. 253–290, 1981. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 41.
- [35] E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. Courier Corporation, 1980. Citado na página 41.
- [36] S. Lee, M. Schwenker, A. Anderson, and L. Lettress, *Temperature-dependent Raman and infrared spectra of nucleosides. IV—Deoxyadenosine*, vol. 35. Wiley Online Library, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 82.
- [37] C. Luz-Lima, J. A. Borges, J. V. B. Moura, G. S. Pinheiro, B. C. Viana, J. Mendes-Filho, and P. T. C. Freire, “ $\alpha$ -L-glutamic acid under high pressure: phase transitions studied by Raman spectroscopy,” *Vibrational Spectroscopy*, vol. 86, pp. 343–349, 2016. Citado na página 79.
- [38] B. T. O. Abagaro, P. T. C. Freire, J. G. Silva, F. E. A. Melo, J. A. Lima Jr, J. Mendes Filho, and P. S. Pizani, “High pressure raman scattering of DL-leucine crystals,” *Vibrational Spectroscopy*, vol. 66, pp. 119–122, 2013. Citado na página 79.

- [39] W. D. C. Melo, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, J. A. Lima Jr, and W. Paraguassu, “Raman spectroscopy of d-methionine under high pressure,” *Vibrational Spectroscopy*, vol. 72, pp. 57–61, 2014. Citado na página 79.
- [40] J. A. F. Silva, P. T. C. Freire, J. A. Lima Jr, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, A. J. D. Moreno, and A. Polian, “Raman spectroscopy of monohydrated L-asparagine up to 30 GPa,” *Vibrational Spectroscopy*, vol. 77, pp. 35–39, 2015. Citado na página 79.
- [41] E. V. Boldyreva, E. N. Kolesnik, T. N. Drebuschak, H. Ahsbahs, J. A. Beukes, and H.-P. Weber, “A comparative study of the anisotropy of lattice strain induced in the crystals of l-serine by cooling down to 100 K or by increasing pressure up to 4.4 GPa,” *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 220, no. 1, pp. 58–65, 2005. Citado na página 79.
- [42] S. A. Moggach, W. G. Marshall, and S. Parsons, “High-pressure neutron diffraction study of L-serine-I and L-serine-II, and the structure of L-serine-III at 8.1 GPa,” *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol. 62, no. 5, pp. 815–825, 2006. Citado na página 79.
- [43] J. A. Lima Jr, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, J. Fischer, R. W. Havenith, R. Broer, and H. N. Bordallo, “Using raman spectroscopy to understand the origin of the phase transition observed in the crystalline sulfur based amino acid l-methionine,” *Vibrational Spectroscopy*, vol. 65, pp. 132–141, 2013. Citado na página 79.
- [44] P. J. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier, 2011. Citado na página 88.
- [45] P. Larkin, “Chapter 1-introduction: infrared and Raman spectroscopy,” *Infrared and Raman Spectroscopy*, pp. 1–5, 2011. Citado na página 88.
- [46] R. M. Eisberg, R. Resnick, S. M. Lea, and J. R. Burke, *Modern Physics*. New York: John Wiley and Sons, 1961. Citado na página 88.
- [47] G. Herzberg, “Molecular spectra and molecular structure. vol. 2: Infrared and raman spectra of polyatomic molecules,” *Molecular spectra and molecular structure. Vol. 2: Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, by G. Herzberg. New York: Van Nostrand, Reinhold, 1945*, vol. 2, 1945. Citado na página 90.
- [48] O. Sala, “Fundamentos da espectroscopia Raman no infravermelho,” 1996. Citado na página 90.
- [49] R. Cowley, “Infrared and Raman spectra of crystals by G. Turell,” *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, vol. 29, no. 3, pp. 312–312, 1973. Citado na página 91.
- [50] B. D. Cullity, “Elements of x-ray diffraction,” *Addison Wesley*, 1978. Citado na página 92.
- [51] C. B. da Silva, *Propriedades estruturais e vibracionais dos dipeptídeos L-alanil-L-fenilalanina e L,L-dileucina*. PhD thesis, Universidade Federal do Ceará, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 92 e 94.

- [52] R. S. Jenkins, “R1 (1996)” introduction to x-ray powder diffractometry,” *John Wiley & Sons Inc., New York*. Citado 2 vezes nas páginas 92 e 93.
- [53] W. Koch, M. C. Holthausen, and M. Kaupp, “Bucher-A chemist’s guide to density functional theory,” *Angewandte Chemie-German Edition*, vol. 113, no. 5, pp. 989–989, 2001. Citado na página 95.
- [54] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. A. Marques, *A primer in density functional theory*, vol. 620. Springer Science & Business Media, 2003. Citado na página 95.
- [55] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964. Citado na página 95.



## APÊNDICE A – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A finalidade deste apêndice é dar uma descrição mais detalhada dos dois tipos de espectroscopia que foram utilizados no desenvolvimento desta dissertação.

A espectroscopia é uma área de grande interesse na ciência pois permite conhecer diferentes aspectos dos materiais. Os espectros podem ser descritos como uma espécie de impressão digital de um material, aquela impressão digital vai depender de diversos fatores como a massa dos átomos, os arranjos geométricos das moléculas e a força das ligações das moléculas. Então, cada material vai gerar como resultado um espectro característico. Para conhecer as diferentes propriedades de materiais existem inúmeras técnicas experimentais, no caso das propriedades vibracionais e estruturais nesta dissertação foram utilizadas a espectroscopia Raman e a espectroscopia infravermelho (IR).

De forma geral a espectroscopia molecular é baseada na interação presente entre a matéria e a radiação eletromagnética. Aquela radiação é composta por um feixe de partícula cujo movimento pode ser descrito com as equações de mecânica quântica ondulatória [44].

Devido a que cada estado da matéria é quantizado a absorção ou emissão de radiação que ocorre pode ser determinada pelos valores de energia característicos das moléculas [45]. A equação fundamental que descreve a energia de radiação eletromagnética transportada por um fóton é:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (\text{A.1})$$

onde  $h$  corresponde à constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}^{-1}$ ),  $\nu$  é a frequência da radiação,  $c$  a velocidade da luz no vácuo ( $2,99 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ ) e  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação [46].

No momento em que a radiação incide sobre a amostra ocorre uma transferência de energia, sendo resultante da interação de ambas, podem ser observadas transições vibracionais, rotacionais, eletrônicas, e transições associadas ao spin [44]. Dependendo do tipo de transição esta pode ser ativa ou inativa em algum tipo de espectroscopia. Então, existem alguns modos vibracionais que são ativos no Raman mas são inativos no infravermelho. No caso da espectroscopia Raman existem mais de 25 tipos de espectroscopia conhecidos [23], fazendo desta técnica um recurso muito utilizado pois possui vantagens

como a recuperação da amostra após das medidas.

### A.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é baseada no efeito Raman. O efeito Raman pode ser descrito classicamente com o fato de que quando uma luz eletromagnética interage com um material é inducido um momento de dipolo nas moléculas que constituem o material. Então, os elétrons vibram com a frequência da radiação incidente. Aquele momento de dipolo pode ser descrito em terminos da polarizabilidade  $\alpha$  e o campo elétrico  $E$  como:

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (\text{A.2})$$

O campo elétrico que interage com a amostra pode ser descrito como  $\vec{E} = E_0 \cos(\vec{2}\pi\nu_0 t)$ , reescrevendo a expressão [A.2](#) temos:

$$\vec{P} = \alpha E_0 \cos(\vec{2}\pi\nu_0 t) \quad (\text{A.3})$$

Para que a polarizabilidade seja ativa no Raman é necessário que ela varie em função da distância entre os núcleos. Então expandindo a polarizabilidade em torno da posição de equilíbrio:

$$\alpha \approx \alpha_0 + (q + q_{eq}) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \quad (\text{A.4})$$

onde  $\alpha_0$  representa a polarizabilidade na distância internuclear de equilíbrio e  $q$  corresponde à separação internuclear em qualquer instante. Como a separação internuclear é afetada pela frequência vibracional  $\nu_s$  então:  $q - q_{eq} = q_0 \cos(2\pi\nu_s t)$  sendo  $q_0$  a separação internuclear máxima relativa à posição de equilíbrio. Então reescrevendo [A.9](#) temos:

$$\alpha \approx \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 \cos(2\pi\nu_s t) \quad (\text{A.5})$$

Com esta expressão da função de polarizabilidade e com indentidade trigonométrica:  $\cos x \cos y = [\cos(x + y) + \cos(x - y)]/2$  obtemos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{E_0 q_0}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \cos[2\pi(\nu_s + \nu_0)t] + \frac{E_0 q_0}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \cos[2\pi(\nu_s - \nu_0)t] \quad (\text{A.6})$$

Como foi falado anteriormente o espalhamento Raman exige que a polarizabilidade varie em função da distância, isto é representado por  $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$  na equação [A.6](#). Então para que as linhas Raman apareçam é necessário que  $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$  seja diferente de 0. Na expressão [A.6](#) é possível observar que o primeiro termo não apresenta variação com a frequência, por tanto, este termo representa o espalhamento *Rayleigh*, no segundo termo pode ser observado um aumento na frequência isto representa o espalhamento Raman anti-Stokes,

finalmente, no terceiro termo é apresentado um decréscimo na frequência correspondente com o espalhamento Raman Stokes.

O tratamento clássico do efeito Raman fornece informação importante acerca das exigências para ter uma transição Raman, mas, neste tratamento o espectro Raman deveria apresentar simetria. Porém é observado no espectro que a linha Stokes é maior à linha anti-Stokes. Devido a isto, foi necessário fazer uma descrição quântica do espalhamento Raman.

Na descrição quântica do espalhamento Raman é observado que os níveis de energia de uma molécula são perturbados quando um fotón incide sobre ela, então a molécula passa para um estado intermediário (virtual) e decai para um estado vibracional excitado [47].

O momento de transição no modelo quântico é descrito como:

$$\vec{P}_{mn} = (\alpha_{ij})_{mn} \cdot \vec{E} \quad (\text{A.7})$$

onde  $(\alpha_{ij})_{mn}$  corresponde às componentes do tensor de polarizabilidade. A relação entre os componentes do momento de dipolo e os do campo elétrico são dadas por:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

As expressões em [A.8] são válidas para o espalhamento *Rayleigh*, onde a polarizabilidade é considerada como intrínseca. Para ter atividade no Raman deve-se ter pelo menos um dos componentes das 6 integrais do momento de transição diferente de zero, aquelas integrais podem ser escritas como:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \psi_m \alpha_{ij} \psi_n dt \quad (\text{A.9})$$

Considerando o desenvolvimento em série de Taylor a equação [A.9] é reescrita como:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \psi_m \psi_n dt + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right) \int \psi_m q \psi_n dt \quad (\text{A.10})$$

Os estados vibracionais  $m$  e  $n$  são diferentes, no espalhamento Raman Stokes ou anti-Stokes, então a primeira integral do segundo termo da equação [A.10] é igual a zero, por causa da ortogonalidade entre  $\psi_m$  e  $\psi_n$ .

Quando  $m = n$  o primeiro termo de [A.10] corresponde ao espalhamento *Rayleigh*. Para que o segundo termo seja diferente de zero, devem ser cumpridas as seguintes condições [48]:

- $\left(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial q}\right)_0 \neq 0$ . Pelo menos um dos componentes do tensor de polarizabilidade deve variar com a vibração em torno da posição de equilíbrio.
- $\int \psi_m q \psi_m dt \neq 0$ . A integral será diferente de zero quando as funções de onda tenham paridades diferentes.

Finalmente, a intensidade Raman é descrita dependendo da probabilidade de transição, como é apresentado na equação

$$I_{mn} = \left(\frac{16\pi^2}{9c^4}\right) I_0 \nu^4 \sum_i \sum_j |(\alpha_{ij})_{mn}|^2 \quad (\text{A.11})$$

onde  $I_0$  representa a radiação incidente e  $\nu$  é a frequência da radiação espalhada.

## A.2 Espectroscopia Infravermelho

Uma molécula pode absorver uma quantidade de energia  $h\nu_s$  para chegar ao primeiro estado excitado. Isto de acordo com a mecânica quântica. Na região do infravermelho existem inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos que absorvem frequências de radiação eletromagnética pertencentes a esta região. Os quanta de luz desta região possuem comprimento de ondda ( $\lambda$ ) desde 2,5 até 1000  $\mu m$ , e a energia  $h\nu = hc\tilde{\nu}$  varia com valores de  $\tilde{\nu}$  de 4000 até 10  $cm^{-1}$ . Então uma molécula que é irradiada com um espectro contínuo pode absorver quanta de luz com aquela energia, e a banda de absorção de frequência  $\nu_s$  é gerada pelo espectro de radiação remanescente [49].

Para que ocorra a interação da radiação infravermelha com uma molécula é necessário que o vetor campo elétrico da radiação oscile com a mesma frequência do momento de dipolo da molécula, então, para que uma vibração seja ativa no infravermelho o momento de dipolo molecular deve ser modulado pela vibração normal. Se o momento de dipolo molecular é representado por  $\mu$  e o movimento dos átomos durante uma vibração normal é  $q$ , temos:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right) \neq 0 \quad (\text{A.12})$$

Deve-se lembrar que o espectro infravermelho fornece características da molécula considerando ela como um todo, mas algumas bandas são geradas por alguns grupos de átomos na mesma frequência da estrutura da molécula. Isto tem auxiliado na identificação de estruturas com esta técnica.

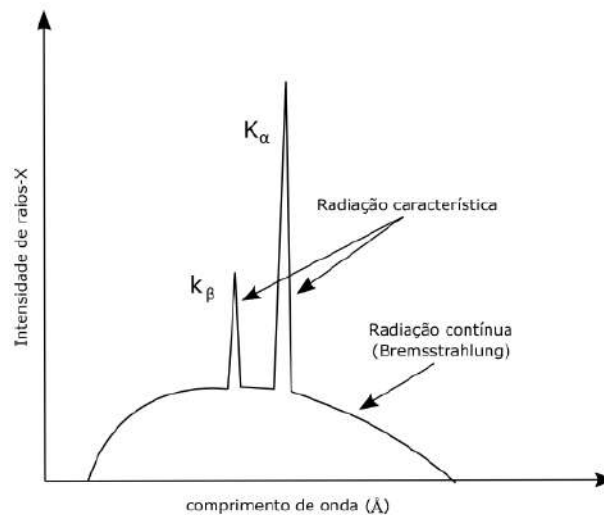
## APÊNDICE B - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Neste apêndice é apresentada uma breve descrição da técnica de difração de raios-X e como ela é importante no entendimento das estruturas cristalinas.

A radiação X ocorre quando a matéria é irradiada com um feixe de partículas de alta energia ou fótons. Normalmente a região de raios-X é considerada como parte do espectro eletromagnético localizada entre 0,1 a 100 Å, limitada pela região correspondente aos raios- $\gamma$  de curto comprimento de onda e a região ultravioleta de longo comprimento de onda. Então, a região dos raios-X compreende o intervalo entre 0,1 a 100 KeV [50].

O espectro obtido quando um material é atingido por partículas de alta energia pode ser observado na figura 44. Nela é possível observar uma banda contínua de radiação também conhecida como radiação de *Bremsstrahlung* ou radiação branca. Junto com esta banda contínua são encontradas linhas estreitas que estão sobrepostas ao espectro contínuo.

Figura 44: Espectro de um tubo de raios-X, radiação contínua e radiação característica.

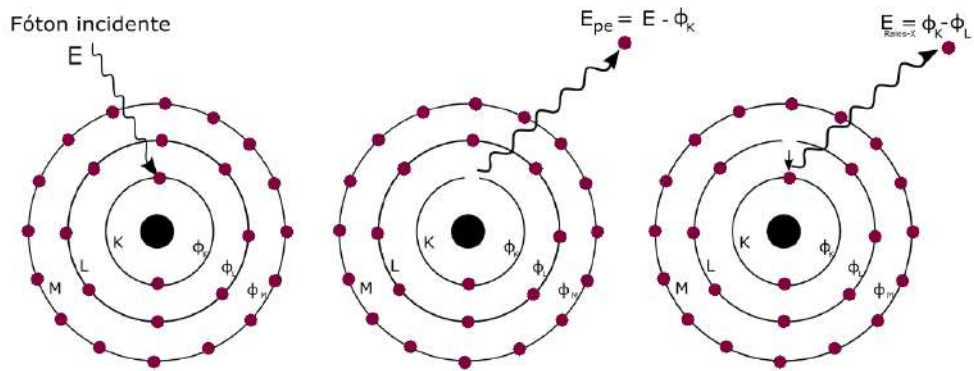


Fonte: Extraída da referência [51]

A banda contínua é gerada pelos elétrons de alta energia quando são desacelerados pela nuvem de elétrons do elemento [52]. Enquanto as linhas estreitas sobrepostas ao espectro contínuo correspondem aos comprimentos de onda característicos de cada elemento. A radiação característica é produzida pelas interações do elemento alvo e as partículas incidentes (elétrons, raios-X, raios- $\gamma$  ou prótons). Cada uma das partículas

produz efeitos similares se a energia da partícula é maior que a energia que liga o elétron ao núcleo. Então quando uma partícula, por exemplo, um fóton chega ao átomo alvo pode remover um elétron do seu estado original e deixar o átomo em um estado ionizado. O elétron que é removido é conhecido como elétron livre, e deixa o átomo com uma energia equivalente à diferença de energia do fóton incidente e a energia da ligação ( $\phi_K$ ). A vaga que é deixada pelo elétron livre pode ser preenchida movimentando um elétron de um orbital maior gerando uma redução da energia ionizada do átomo e produzindo um fóton de raios-X com energia  $E_{\text{raios-X}}$  equivalente a  $\phi_K - \phi_L$ , conhecido como fóton  $K_\alpha$ . A figura 45 representa os diferentes passos do processo descrito anteriormente.

Figura 45: Processos básicos na difração de raios-X.



Fonte: Produzida pelo autor.

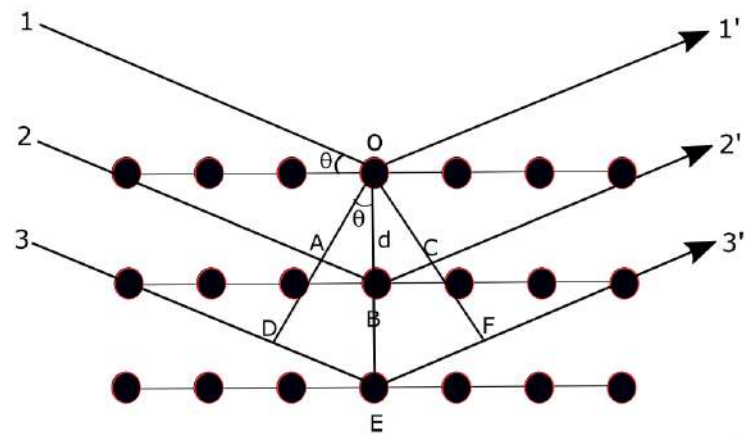
Devido a que os cristais têm muitas relações periódica entre os átomos que os compõem, um cristal pode difratar uma onda monocromática em várias direções no espaço tridimensional. Para entender os fenômenos de difração William Henry Bragg e William Lawrence Bragg desenvolveram uma alternativa para compreender a difração em um cristal [52].

Consideremos a figura 46, que apresenta três planos cristalográficos os quais podem ser descritos com ajuda dos índices de Miller ( $hkl$ ). Os raios-x incidem desde a esquerda refletindo em cada um dos planos da família assumindo que as ondas refletem em cada plano da família. Cada uma das ondas refletidas do segundo plano, percorre uma distância  $ABC$  mais que a onda do plano superior. Então todas as ondas de planos mais baixos vão experimentar retardos gerando interferência. Com ajuda de geometria plana e fazendo uma análise do triângulo  $OAB$  é possível encontrar a equação [B.1].

$$AB = d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{B.1})$$

O fenômeno de difração acontece quando  $ABC = \lambda$ , então a equação [B.1] pode ser reescrita como:

Figura 46: Analogia ótica de planos cristalográficos refletindo raios-X.



Fonte: Extraída da referência [\[51\]](#)

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{B.2})$$

Esta equação é conhecida como a lei de Bragg. No desenvolvimento apresentado é considerado que os raios-X incidentes estão em fase e refletem a partir de planos imaginários.

## APÊNDICE C – TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE DFT

O formalismo da Teoria do Funcional de Densidade em inglês *Density Functional Theory* DFT foi concebido inicialmente por Thomas e Fermi, após da fundação da mecânica quântica em 1927 [53]. Em 1964 foi publicado um artigo titulado "*Inhomogeneous Electron Gas*" que apresentava dois teoremas fundamentais para o desenvolvimento da teoria do funcional de densidade DFT. No ano 1998 Walter Kohn foi reconhecido com Nobel de química. Os teoremas apresentados naquele artigo são:

**Teorema 1:** O potencial externo  $v(\vec{r})$  sentido pelos elétrons é, a menos de uma constante trivial aditiva, um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ .

**Teorema 2:** A energia do estado fundamental  $E_0(\rho(\vec{r}))$  é mínima para a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , exata.

Hohenberg e Kohn provaram que todas as grandezas físicas que podem ser medidas em um sistema, são determinadas a partir da densidade eletrônica dos sistemas, finalidade do método consiste em encontrar esta quantidade  $\rho(\vec{r})$  da configuração nuclear que minimiza a energia do sistema [54]. E como a energia é um observável, ela pode ser descrita como  $E(\rho)$ , ao minimizar este funcional, é encontrado o estado fundamental do sistema e a sua correspondente densidade, e com isto é possível calcular qualquer outra propriedade [55].

A aplicação dos cálculos que foram baseados nos teoremas de Hohenberg-Kohn hoje conhecidos como cálculos de DFT são uma ferramenta de grande importância para a modelagem de materiais em diferentes áreas como a física, a química e a engenharia. Nos últimos anos este tipo de cálculo tem apresentado uma maior popularidade por apresentar vantagens computacionais em comparação com outras técnicas com precisão similar. A principal vantagem do DFT é que como trabalha com a densidade eletrônica as integrais de repulsão de Coulomb são feitas sob este parâmetro, que só depende das 2 coordenadas de posição, enquanto a função de onda depende de  $3N_e$  variáveis e é uma função de onda para cada elétron.



**APÊNDICE D – CLASSIFICAÇÃO DOS MODOS VIBRACIONAIS DO  
CRISTAL DE DM COM PED [%]**

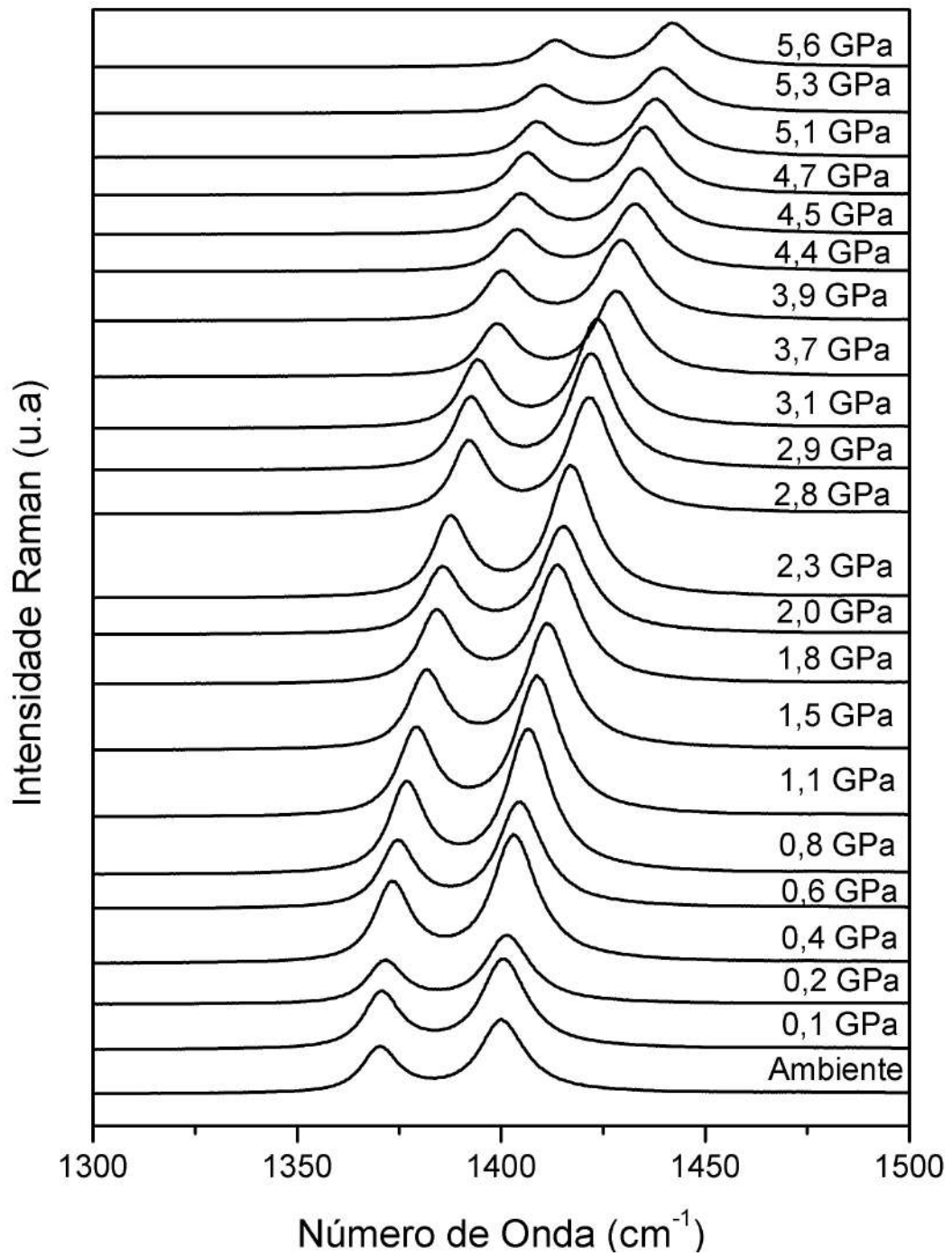
Calculado B3LYP		Experimental Cristal DM		Classificação dos modos normais de vibração com PED(%)
$\omega_{calc}$	$\omega_{escal}$	$\omega_{IR}$	$\omega_{Raman}$	
27	27			$\nu[N_{26}C_8](19)$
46	45			$\delta_s[C_8N_{26}C_6](14)$
55	54		51	$\delta_s[N_{30}C_{17}N_{15}](12)$
			64	
			75	
			85	
93	91		100	$\nu[C_{17}C_{15}](11) + \delta_s[C_{17}C_{15}O_{27}](10) + \delta_s[O_{27}C_8C_{10}](14)$
125	122	129	116	$\nu[O_{28}C_{13}](16)$
141	138	135	134	$\delta_s[O_{30}C_{17}C_{15}](16)$
			150	
161	157		164	$\nu[N_{20}C_1](11) + \delta_s[C_{13}C_{10}C_8](10)$
		187	181	
216	211	200	206	$\delta_s[C_{15}O_{27}C_8](19) + \delta_s[O_{30}C_{17}C_{15}](13)$
235	229	233	233	$\nu[N_{25}C_6](14) + \nu[N_{24}C_4](25) + \delta_s[C_2N_{25}C_6](10)$
247	241			$\nu_{as}[O_{30}H_{31}](50) + \delta_{as}[H_{31}O_{30}C_{17}](12) + \tau[H_{31}O_{30}C_{17}C_{15}](24)$
280	274	281	282	$\nu[O_{30}C_{17}](16)$
294	287			$\nu_s[N_{25}C_2](12) + \delta_{as}[N_{24}C_3C_2](15) + \delta_{as}[C_2N_{25}C_6](10)$
299	292	293	294	$\delta_{as}[H_{29}O_{28}C_{13}](24)$
			314	
333	325	331	329	$\nu_{as}[C_{17}C_{15}](20)$
			333	
352	344	346	348	$\nu_{as}[O_{27}C_8](10) + \nu[O_{28}C_{13}](14) + \delta_{as}[O_{28}C_{13}C_{10}](17) \$$
394	385	374	381	$\nu[N_{26}C_8](11) + \nu[O_{30}C_{17}](13)$
		408	412	
		423	420	
450	440	450		$\nu[N_{26}C_8](20) + \nu[O_{28}C_{13}](12)$
		459		
		482	484	
517	505			$\delta[H_{29}O_{28}C_{13}](13)$
528	516		526	$\nu[N_{23}C_1](12) + \tau[C_4N_{24}C_3C_{26}](15)$
560	548	547	536	$\nu_{as}[N_{20}H_{21}](31) + \delta_{as}[H_{22}N_{20}C_1](55)$
			562	
615	601	590	594	$\nu[N_{13}C_4](23)$
636	622		634	$\delta_s[C_{10}C_8N_{26}](22)$
663	648	640	644	$\delta_s[C_2N_{25}C_6](14) + \delta_{as}[C_8N_{26}C_6](13)$
664	649	663	664	$\nu_{as}[N_{25}C_6](23)$
687	671		697	$\nu_s[N_{20}C_1](14) + \delta_s[C_1N_{23}C_4](19) + \delta_s[C_3N_{26}C_6](10)$
				$\delta_s[C_4N_{24}C_3](12)$
734	717		737	$\delta_s[C_{15}O_{27}C_8](16)$
765	747		755	$\nu_{as}[O_{27}C_8](21) + \nu_{as}[C_{10}C_8](11)$
804	786		795	$\tau[C_{10}C_8N_{26}C_6](10)$
812	793	791	810	$\delta_s[C_1N_{23}C_4](18) + \delta_s[N_{24}C_3C_2](10) + \delta_{as}[C_2N_{25}C_6](22)$
864	845	845	848	$\delta_s[C_{17}C_{15}O_{27}](15) + \tau_{out}[O_{27}C_{10}N_{26}C_8](10)$
878	858	861	862	$\nu_{as}[C_{10}H_{12}](13) + \delta_{as}[O_{28}C_{13}C_{10}](10) + \tau[H_{11}C_{10}C_{13}C_{15}](10)$
				$\tau_{out}[O_{28}C_{15}C_{10}C_{13}](13)$
901	880			$\nu_{as}[C_6H_7](21) + \delta_{as}[H_7C_6N_{25}](51)$
907	886		907	$\nu[O_{27}C_{15}](16)$

Calculado B3LYP		Experimental Cristal DM		Classificação dos modos normais de vibração com PED(%)
$\omega_{calc}$	$\omega_{escal}$	$\omega_{IR}$	$\omega_{Raman}$	
920	899		916 929	$\tau[N_{30}C_4N_{24}C_3](17) + \tau[C_1N_{23}C_4N_{24}](11)$
971	949		951	$\delta_{as}[H_5C_4N_{23}](69)$
987	964			$\tau_{out}[C_{17}C_{13}O_{27}C_{15}](21)$
998	975	973	975	$\nu_{as}[N_{17}H_{22}](10) + \tau[H_{21}N_{20}C_1C_2](10)$
1002	979		996 1014 1027	$\tau[O_{30}C_{17}C_{15}C_{13}](10)$
1064	1039	1023	1027	$\tau[O_{30}C_{17}C_{15}C_{13}](14)$
1076	1051			$\tau[C_3N_{26}C_6N_{25}](10)$
1090	1065			$\tau[C_{15}O_{27}C_8C_{10}](23)$
1093	1068	1070	1067	$\tau[O_{30}C_{17}C_{15}C_{13}](20)$
1110	1085		1096 1109	$\delta_{as}[H_{19}C_{17}O_{30}](12) + \tau[H_{18}C_{17}C_{15}C_{13}](11)$
1176	1149			$\tau[C_3N_{26}C_6N_{25}](17) + \tau[C_2N_{25}C_6N_{26}](10)\$$
1200	1173	1174	1176	$\nu_{as}[O_{30}H_{31}](18) + \nu_s[C_{17}H_{19}](12) + \tau[H_{31}O_{30}C_{17}C_{15}](20)$
1216	1188	1194	1194 1205 1249	$\nu_{as}[O_{28}H_{29}](23) + \delta_{as}[H_{14}C_{13}O_{28}](16) + \tau_{out}[C_{13}C_{10}C_{15}H_{14}](19)$
1293	1263	1260	1261	$\nu[C_{10}H_{12}](13) + \tau_{out}[C_{13}C_{10}C_{15}H_{14}](13)$
1328	1297	1294	1298	$\tau_{out}[C_{13}C_{10}C_{15}H_{14}](11)$
1331	1300		1305	$\delta_{as}[H_{16}C_{15}O_{27}](10) + \tau[H_9C_8O_{27}C_{15}](30)$
1345	1314			$\tau[H_9C_8O_{27}C_{15}](12)$
1364	1332	1322	1326	$\tau[C_1N_{23}C_4N_{24}](22) + \tau[C_2N_{25}C_6N_{26}](12) + \tau_{out}[N_{20}C_2N_{23}C_1](11)$
1368	1336			$\nu_s[C_{15}H_{16}](37)$
1378	1346	1349	1349	$\delta_s[H_{16}C_{15}O_{27}](23)$
1394	1362	1364	1367 1380 1392	$\nu[C_4H_5](21) + \tau_{out}[N_{20}C_2N_{23}C_1](18)$
1426	1393	1391	1392	$\nu[C_{17}H_{19}](13) + \nu_s[N_{24}C_3](12)$
1443	1409			$\nu[O_{28}H_{29}](10) + \nu[C_{13}C_{10}](19)$
1447	1414			$\nu_{as}[C_8H_9](34)$
1452	1419	1419	1420	$\nu_{as}[C_8H_9](24)$
1477	1443	1442	1445	$\nu_{as}[C_{10}H_{12}](12) + \nu_{as}[C_{10}H_{11}](22)$
1498	1464			$\nu_{as}[C_4H_5](12) + \nu[C_{17}H_{18}](16)$
1502	1468	1473		$\nu_s[C_{17}H_{18}](12) + \delta[H_{19}C_{17}O_{30}](10)$
1532	1497		1480	$\delta_{as}[N_{26}C_6N_{14}](13) + \tau[H_7C_6N_{25}C_2](10)$
1543	1508		1509 1516 1571	$\delta[H_{34}O_{32}H_{33}](100)$
1606	1569	1569	1571	$\tau[H_{21}N_{20}C_1C_2](10) + \tau_{out}[N_{24}N_{26}C_2C_3](18)$
1612	1575			$\tau_{out}[N_{24}N_{26}C_2C_3](21)$
1644	1606	1608	1616 1687 2846	$\nu_s[N_{20}H_{22}](28) + \tau[H_{21}N_{20}C_1C_2](20)$
3022	2886	2882	2877	$\nu_s[C_{17}H_{18}](15) + \nu_s[C_{17}H_{19}](15)$
3067	2929	2917	2919	$\nu[C_{13}H_{14}](53) + \nu_{as}[C_{17}H_{18}](12) + \nu_{as}[C_{17}H_{19}](12)$
3076	2938	2933	2938	$\nu[C_{13}H_{14}](35) + \nu_s[C_{10}H_{11}](11) + \nu_s[C_{10}H_{12}](11) + \nu[C_8H_9](14) + \nu[C_{15}H_{16}](11) + \nu[C_{17}H_{19}](13)$
3077	2939			$\nu[C_{13}H_{14}](40) + \nu_s[C_{10}H_{11}](11) + \nu_s[C_{10}H_{12}](11) + \nu[C_8H_9](24) + \nu[C_{15}H_{16}](11)$
3093	2954		2953	$\nu[C_{13}H_{14}](53) + \nu_s[C_{10}H_{11}](11) + \nu_s[C_{10}H_{12}](11) + \nu[C_8H_9](34)$
3095	2956		2971	$\nu_s[C_{10}H_{11}](22) + \nu_s[C_{10}H_{12}](22) + \nu[C_8H_9](34)$
3146	3004		3008	$\nu_{as}[C_{10}H_{11}](44) + \nu_{as}[C_{10}H_{12}](44) + \nu[C_8H_9](11)$
3185	3042	3049	3048	$\nu[C_4H_5](55)$
3260	3113	3126	3128 3165 3217 3260	$\nu[C_6H_7](39)$
3608	3445			$\nu_s[N_{20}H_{21}](50) + \nu_s[N_{20}H_{22}](50)$
3743	3574			$\nu_{as}[N_{20}H_{21}](50) + \nu_{as}[N_{20}H_{22}](50)$
3809	3638			$\nu[H_{29}O_{28}](100)$
3830	3658			$\nu[H_{31}O_{30}](100)$
3860	3686			$\nu_s[H_{34}O_{32}](50)\nu_s[H_{33}O_{32}](50)$
4004	3824			$\nu_{as}[H_{34}O_{32}](50)\nu_{as}[H_{33}O_{32}](50)$

Fonte: Produzida pelo autor com os resultados calculados e experimentais.

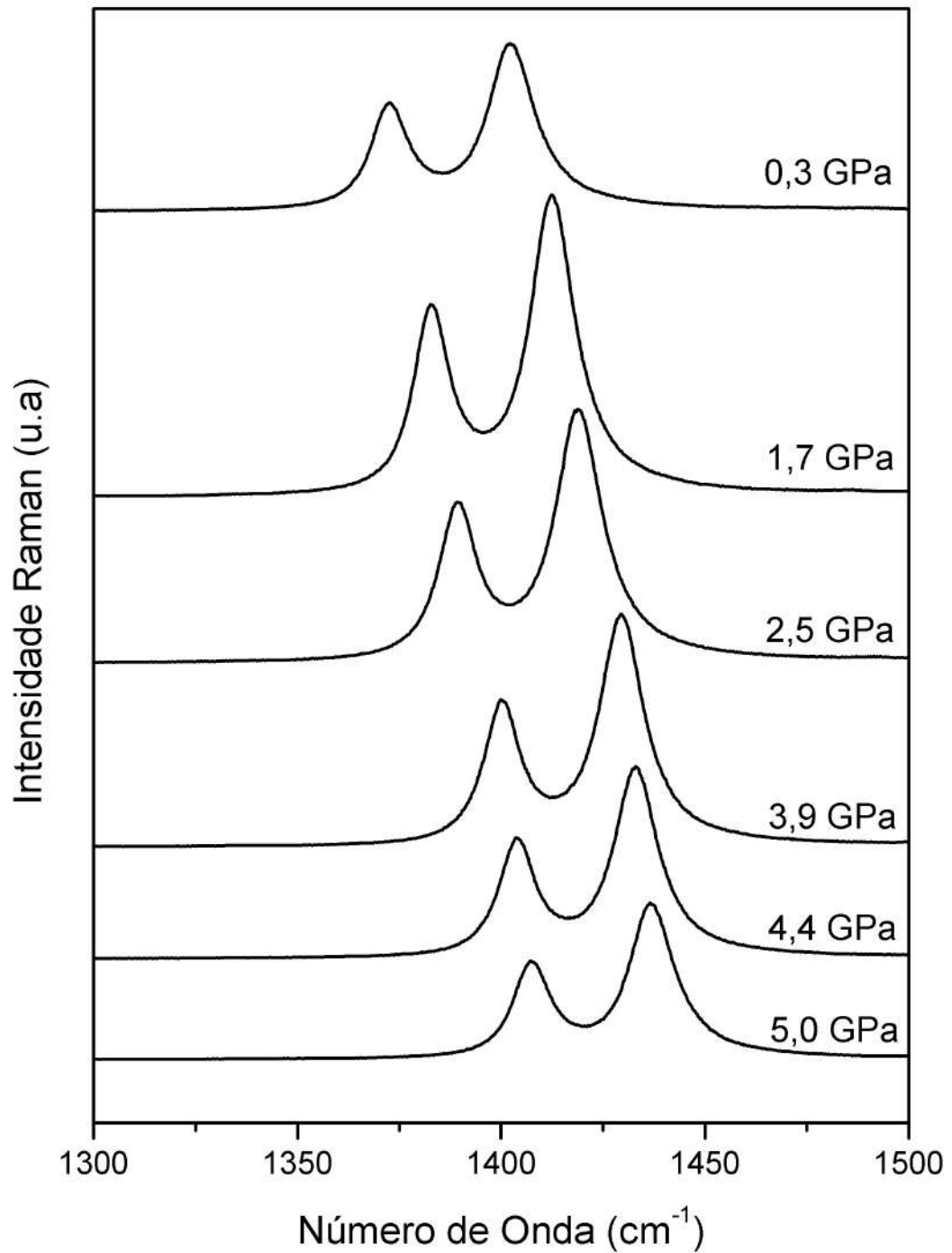
## APÊNDICE E - EVOLUÇÃO DA BANDA DE EMISSÃO DO RUBI.

Figura 47: Evolução da banda de emissão do rubi em função da pressão na compressão.



Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 48: Evolução da banda de emissão do rubi em função da pressão na descompressão.



Fonte: Produzida pelo autor.