



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

RÔMULO SAMPAIO DA SILVA

**ESPECTROSCOPIA RAMAN DE CRISTAIS DE DL-NORLEUCINA EM ALTAS
PRESSÕES.**

FORTALEZA

2022

RÔMULO SAMPAIO DA SILVA

ESPECTROSCOPIA RAMAN DE CRISTAIS DE DL-NORLEUCINA EM ALTAS PRESSÕES.

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior

FORTALEZA

2022

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)

- S583e Silva, Rômulo Sampaio da.
Espectroscopia Raman de cristais de DL-norleucina em altas pressões / Rômulo Sampaio da Silva. – 2022.
78 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2022.
Orientação: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior.
1. Aminoácidos. 2. Norleucina. 3. Espectroscopia Raman. 4. Altas pressões. 5. Baixas Temperaturas. I.
Título.

CDD 530

RÔMULO SAMPAIO DA SILVA

ESPECTROSCOPIA RAMAN DE CRISTAIS DE DL-NORLEUCINA EM ALTAS PRESSÕES.

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Cristiano Balbino da Silva
Secretaria de Educação do Estado do Ceará (SEDUC)

Dr. Daniel Linhares Militão Vasconcelos
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ricardo e Antônia, pelo apoio durante todo o caminho que percorri até aqui. Quero agradecer também ao meu irmão (Robson) e minhas irmãs (Katiane, Keitiane e Marília), que são uma das partes mais importantes da minha vida.

Ao Hugo e a Bárbara, por serem quem são na minha vida. Saber que vocês fazem parte dela, tornou tudo mais fácil.

Aos meus amigos, Alehff, Gabriel, Victor, Edinaldo, Tanaka, Dudu, Lara, Higor, Israel e muitos outros que estiveram comigo nos últimos anos. Vocês me apresentaram uma nova forma de ver o mundo e, de certa forma, isso me trouxe até aqui. Quero agradecer também a Ísis por todas as conversas legais que me ajudaram em muitos momentos.

Ao meu orientador, professor Dr. José Alves de Lima Júnior, pelo apoio e paciência durante todos esses anos.

Aos membros da banca, por participarem da defesa.

À Daniel Militão e Luciano Aguiar pelo auxílio durante a realização das medidas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro através da manutenção da bolsa de fomento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Maybe someday this roof will cave in You’ll
find me on the floor looking at the stars ...
I’m still here growing so old”

(Crumb - Locket, 2017)

RESUMO

Os aminoácidos são as unidades básicas formadoras das proteínas, que são indispensáveis para a vida. No estado sólido a estabilidade da estrutura dos aminoácidos é mantida principalmente por ligações de hidrogênio que ocorrem entre o nitrogênio do grupo amino e o oxigênio do grupo carboxílico. Graças, principalmente, à versatilidade de suas estruturas os aminoácidos podem formar estruturas polimórficas, se ligar a outros aminoácidos formando dipeptídeos ou ainda a outras moléculas e átomos como: metais, ácidos, moléculas orgânicas e inorgânicas, formando sais e complexos metálicos, criando novos materiais com propriedades distintas dos aminoácidos puros e inclusive em alguns casos com potencial aplicações tecnológicas, principalmente propriedades de ótica não linear com potencial aplicabilidade em dispositivo eletrônicos e indústria farmacêutica. Inúmeros trabalhos têm sido publicados reportando o estudo da estabilidade da estrutura dos aminoácidos, tanto em função da pressão quanto da temperatura. Diversas transições de fase têm sido reportadas. Neste trabalho apresentamos um estudo por espectroscopia Raman do cristal de DL-norleucina em função da pressão hidrostática variando desde a pressão ambiente até 2,87 GPa. Durante o processo de compressão, foram observadas modificações no comportamento dos modos vibracionais que levantam suspeitas de duas possíveis transições conformacionais por volta de 0,67 GPa e 2,09 GPa. Este trabalho também apresenta uma análise dos modos vibracionais em função da temperatura, onde medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no intervalo de 13 a 295 K. Durante o processo de resfriamento, foram verificadas alterações que sugerem duas possíveis transições de fase em 175 e 70 K.

Palavras-chave: aminoácidos; norleucina; espectroscopia Raman; altas pressões; baixas temperaturas.

ABSTRACT

Amino acids are the basic building blocks of proteins, which are indispensable for life. In the solid state, the stability of the structure is mainly maintained by hydrogen bonding that occurs between the nitrogen of the amino group and the oxygen of the carboxylic group. Mainly due to the versatility of their structures, amino acids can form polymorphic structures, bind to other amino acids forming dipeptides or even to other molecules and atoms such as: metals, organic and inorganic molecules, forming salts and metallics creating new materials with properties different from those of pure amino acids and even in some cases with potential technological applications mainly non-linear optical properties with potential applicability in electronic devices and pharmaceutical industry. Numerous works have been described in the study of the stability of the structure of amino acids both as a function of pressure and temperature. Several phase transitions have been reported. In this work we present a study by Raman spectroscopy of the DL-norleucine crystal as a function of the hydrostatic pressure varying from ambient pressure to 2.87 GPa. During the compression process, changes were observed in the behavior of the vibrational modes that raise suspicion of two possible conformational transitions around 0.67 GPa and 2.09 GPa. This work also presents an analysis of the vibrational modes as a function of temperature, where Raman spectroscopy measurements were performed in the range from 13 to 295 K. During the cooling process, changes were observed that suggest two possible phase transitions at 175 and 70 K.

Keywords: amino acids; norleucine; Raman spectroscopy; high pressure; low temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Projeção da estrutura dos polimorfos (a) α , (b) β e (c) γ da glicina obtidos em CNPT	16
Figura 2 – Projeção da estrutura cristalina da L-cisteína antes e depois de sofrer uma transição de fase em 1,8 GPa.	16
Figura 3 – Estrutura geral de um aminoácido	18
Figura 4 – Representação dos 20 aminoácidos proteicos	19
Figura 5 – (a) Forma neutra e (b) forma zwitterion.	20
Figura 6 – Comparação entre as formas DL dos aminoácidos Isoleucina, Leucina e Norleucina	20
Figura 7 – Estrutura cristalina das formas α , β e γ da DL-norleucina vista ao longo do eixo b, onde a cor azul representa os enantiômeros D e a cor amarela representa os enantiômeros L	21
Figura 8 – Termograma da DL-Norleucina no intervalo entre 340 e 440 K	21
Figura 9 – Termograma da DL-Norleucina no intervalo entre 230 e 380 K	22
Figura 10 – Deslocamento de um íon em torno do ponto de equilíbrio	23
Figura 11 – Relação entre $\mathbf{r}(R_i)$ e $\mathbf{u}(R_i)$	24
Figura 12 – Cadeia linear monoatômica	25
Figura 13 – Relação de dispersão para uma cadeia monoatômica	26
Figura 14 – Cadeia linear diatômica	27
Figura 15 – Relação de dispersão para uma cadeia diatômica	28
Figura 16 – Modos normais de vibração	29
Figura 17 – Esquema dos mecanismos de espalhamento Raman	31
Figura 18 – Estruturas cristalinas sob efeito de altas pressões registradas no CSD	32
Figura 19 – Representação de uma célula de bigorna de diamante	33
Figura 20 – I: Zona de insaturação - II: Zona metaestável - III: Zona lábil	34
Figura 21 – Cristais obtidos por evaporação lenta.	35
Figura 22 – Espectrômetro T64000, CCD e microscópio utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman à temperatura ambiente e em baixas temperaturas	36
Figura 23 – Espectrômetro LabRAM HR utilizado para as medidas sob altas pressões	37
Figura 24 – Difratoograma do Refinamento de policristais de DL-norleucina.	39
Figura 25 – Célula unitária da forma α da DL-norleucina	40

Figura 26 – Espectro Raman na faixa espectral entre 100-750 cm^{-1}	42
Figura 27 – Espectro Raman na faixa espectral entre 735-1330 cm^{-1}	45
Figura 28 – Espectro Raman na faixa espectral entre 1330-1700 cm^{-1}	47
Figura 29 – Espectro Raman na faixa espectral entre 2700-3000 cm^{-1}	48
Figura 30 – Espectros Raman das regiões entre 100 e 300 cm^{-1} e 300 750 cm^{-1} , com diversos valores de temperatura.	51
Figura 31 – Desenvolvimento dos modos normais com o aumento da temperatura na região entre 100 e 750 cm^{-1}	52
Figura 32 – Espectro Raman da região entre 750 e 1330 cm^{-1} com diversos valores de temperatura.	53
Figura 33 – Desenvolvimento dos modos normais com o aumento da temperatura na região entre 750 e 1330 cm^{-1}	54
Figura 34 – Espectros Raman das regiões entre 1330-1500 cm^{-1} e 1500-1700 cm^{-1} , com diversos valores de temperatura.	56
Figura 35 – Desenvolvimento dos modos normais com o aumento da temperatura na região entre 1330 e 1700 cm^{-1}	57
Figura 36 – Espectro Raman da região entre 2700 e 3000 cm^{-1} com diversos valores de temperatura.	58
Figura 37 – Desenvolvimento dos modos normais com o aumento da temperatura na região entre 2700 e 3000 cm^{-1}	59
Figura 38 – Espectro Raman da região entre 40 e 300 cm^{-1} com diversos valores de pressão.	62
Figura 39 – Desenvolvimento dos modos normais com o aumento da pressão na região entre 40 e 300 cm^{-1}	63
Figura 40 – Espectro Raman da região entre 300 e 600 cm^{-1} com diversos valores de pressão.	65
Figura 41 – Desenvolvimento dos modos normais com o aumento da pressão na região entre 300 e 600 cm^{-1}	66
Figura 42 – Espectro Raman da região entre 600 e 1200 cm^{-1} com diversos valores de pressão.	67
Figura 43 – Desenvolvimento dos modos normais com o aumento da pressão na região entre 600 e 1200 cm^{-1}	68

Figura 44 – Espectro Raman da região entre 2800 e 3050 cm^{-1} com diversos valores de pressão.	69
Figura 45 – Desenvolvimento dos modos normais com o aumento da pressão na região entre 2800 e 3000 cm^{-1}	70
Figura 46 – Espectro Raman da DL-norleucina para pressões acima de 2,87 GPa	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela de caracteres do grupo 2/m da referência (ROUSSEAU <i>et al.</i> , 1981) .	41
Tabela 2 – Identificação dos modos normais de vibração da DL-norleucina na região entre 100-735 cm^{-1}	44
Tabela 3 – Identificação dos modos normais de vibração da DL-norleucina na região entre 735-1330 cm^{-1}	46
Tabela 4 – Identificação dos modos normais de vibração da DL-norleucina na região entre 1330-1700 cm^{-1}	47
Tabela 5 – Identificação dos modos normais de vibração da DL-norleucina na região entre 2700-3000 cm^{-1}	49
Tabela 6 – Coeficientes dos ajustes lineares e parabólicos ($A = a_0 + a_1x + a_2x^2$) para os modos Raman em função da temperatura para o cristal de DL-norleucina nas regiões espectrais entre 100 cm^{-1} e 750 cm^{-1}	52
Tabela 7 – Coeficientes dos ajustes lineares e parabólicos ($A = a_0 + a_1x + a_2x^2$) para os modos Raman em função da temperatura para o cristal de DL-norleucina nas regiões espectrais entre 750 cm^{-1} e 1330 cm^{-1}	55
Tabela 8 – Coeficientes dos ajustes lineares e parabólicos ($A = a_0 + a_1x + a_2x^2$) para os modos Raman em função da temperatura para o cristal de DL-norleucina nas regiões espectrais entre 1330 cm^{-1} e 1700 cm^{-1}	57
Tabela 9 – Coeficientes dos ajustes lineares e parabólicos ($A = a_0 + a_1x + a_2x^2$) para os modos Raman em função da temperatura para o cristal de DL-norleucina nas regiões espectrais entre 2700 cm^{-1} e 3000 cm^{-1}	60
Tabela 10 – Coeficientes dos ajustes lineares e parabólicos ($A = a_0 + a_1x + a_2x^2$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal de DL-norleucina nas regiões espectrais entre 40 cm^{-1} e 235 cm^{-1}	64
Tabela 11 – Coeficientes dos ajustes lineares e parabólicos ($A = a_0 + a_1x + a_2x^2$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal de DL-norleucina nas regiões espectrais entre 235 cm^{-1} e 600 cm^{-1}	66
Tabela 12 – Coeficientes dos ajustes lineares ($A = a_0 + a_1x$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal de DL-norleucina nas regiões espectrais entre 600 cm^{-1} e 1200 cm^{-1}	68

Tabela 13 – Coeficientes dos ajustes lineares ($A = a_0 + a_1x$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal de DL-norleucina nas regiões espectrais entre 2800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} 71

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	ASPECTOS TEÓRICOS	18
2.1	Aminoácidos	18
2.1.1	<i>DL-norleucina</i>	20
2.2	Teoria clássica do cristal harmônico	22
2.3	Modos Normais de vibração	28
2.4	Espectroscopia Raman	29
2.4.1	<i>Espectroscopia Raman com variação de pressão</i>	32
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
3.1	Crescimento de cristais	34
3.2	Experimento de Espectroscopia Raman em condições ambiente e em função da temperatura	36
3.3	Experimento de espectroscopia Raman à altas pressões	37
4	RESULTADOS	39
4.1	Amostra	39
4.2	Resultados obtidos à pressão ambiente	40
4.2.1	<i>Teoria de grupos</i>	40
4.2.2	<i>Espectroscopia Raman em condições ambiente</i>	42
4.2.2.1	<i>Região 1: 100 cm⁻¹ a 700 cm⁻¹</i>	42
4.2.2.2	<i>Região 2: 735 cm⁻¹ a 1330 cm⁻¹</i>	43
4.2.2.3	<i>Região 3: 1330 cm⁻¹ a 1700 cm⁻¹</i>	46
4.2.2.4	<i>Região 4: 2700 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹</i>	48
4.3	Resultados obtidos sob variação de temperatura	50
4.3.1	<i>Região 1: 100 a 735 cm⁻¹</i>	50
4.3.2	<i>Região 2: 735 a 1330cm⁻¹</i>	53
4.3.3	<i>Região 3: 1330 a 1700cm⁻¹</i>	55
4.3.4	<i>Região 4: 2700 a 3000 cm⁻¹</i>	58
4.3.5	<i>Discussão dos resultados</i>	59
4.4	Resultados obtidos sob variação de pressão	62
4.4.1	<i>Região 1: 40 cm⁻¹ a 235 cm⁻¹</i>	62

4.4.2	<i>Região 2: 235 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹</i>	64
4.4.3	<i>Região 3: 600 cm⁻¹ a 1200 cm⁻¹</i>	66
4.4.4	<i>Região 4: 2800 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹</i>	69
4.4.5	<i>Discussão dos resultados</i>	71
4.4.6	<i>Pressões maiores que 2,87 GPa</i>	72
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVA	73
	REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

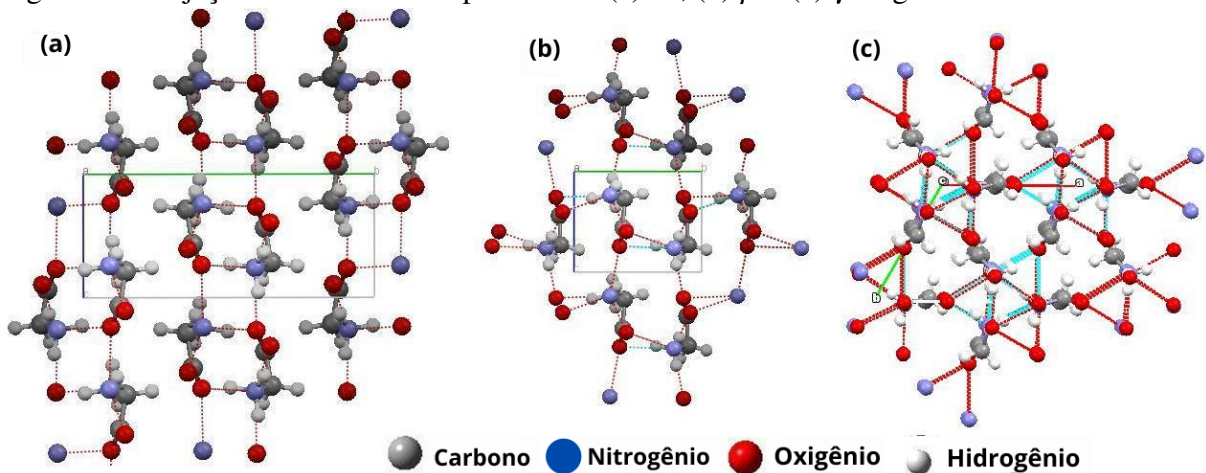
Os aminoácidos formam a base de construção das proteínas e, como consequência, desempenham um papel essencial na construção biológica dos seres vivos. Graças à versatilidade de suas estruturas, os aminoácidos podem formar estruturas polimórficas, se ligar a outros aminoácidos formando dipeptídeos ou ainda com outras moléculas e átomos formando sais e complexos metálicos criando novos materiais com propriedades distintas dos aminoácidos puros. Na forma cristalina os aminoácidos ficam estabilizados principalmente por causa das ligações de hidrogênio que são bastante estudadas, não só por físicos, mas também por pesquisadores de outras áreas. O estudo dos aminoácidos e de seus complexos é importante não só pelo aspecto biológico das amostras ou por ter importância na física básica, pela busca de maior entendimento acerca das ligações de hidrogênio, mas também porque estas matérias apresentam algumas propriedades interessantes como piezoelectricidade (IITAKA, 1958; LEMANOV *et al.*, 2011; LEMANOV *et al.*, 2002), ferroelectricidade (HEREDIA *et al.*, 2012) e efeitos de ótica não linear (KUMAR *et al.*, 2008; VIMALAN; SAGAYARAJ, 2007; VIMALAN *et al.*, 2007; BHAT; DHARMAPRAKASH, 2002).

A glicina (aminoácido mais simples, onde seu radical é formado apenas pelo átomo de hidrogênio) apresenta, pelo que se conhece até agora, o maior número de polimorfos. Em condições normais de pressão e temperatura (CNPT) temos as formas α , β e γ (Suas projeções estão representadas na Figura 1). As formas α e β cristalizam-se na simetria monoclinica P21/n (ALBRECHT; COREY, 1939) e P21 (IITAKA, 1960) e a forma γ na simetria trigonal (P31) (IITAKA, 1958). Na forma α os íons estão ligados em camadas duplas antiparalelas por ligações de hidrogênio e a interação entre as camadas é puramente de van der Waals. Já na forma β as camadas são simples e estão ligadas entre si por ligações de hidrogênio tridimensionais. No último conformero γ os zwitterions formam um arranjo tridimensional tipo hélices.

Como ressaltamos anteriormente o polimorfismo é uma propriedade muito interessante e que deve ser bem estudada, uma vez que as diferentes formas podem apresentar comportamentos bem distintos. Ainda continuando com o caso da glicina, sabemos que medidas de espectroscopia Raman mostraram que a forma α é estável até 23 GPa (MURLI *et al.*, 2003). A fase β , por sua vez sofre uma transição de fase em 0,76 GPa (GORYAINOV *et al.*, 2005). A forma δ é obtida em 1,9 GPa na compressão da fase γ e a fase ϵ é obtida na descompressão da fase γ (GORYAINOV *et al.*, 2006).

A L-cisteína é outro aminoácido que apresenta polimorfismo. Medidas de difração

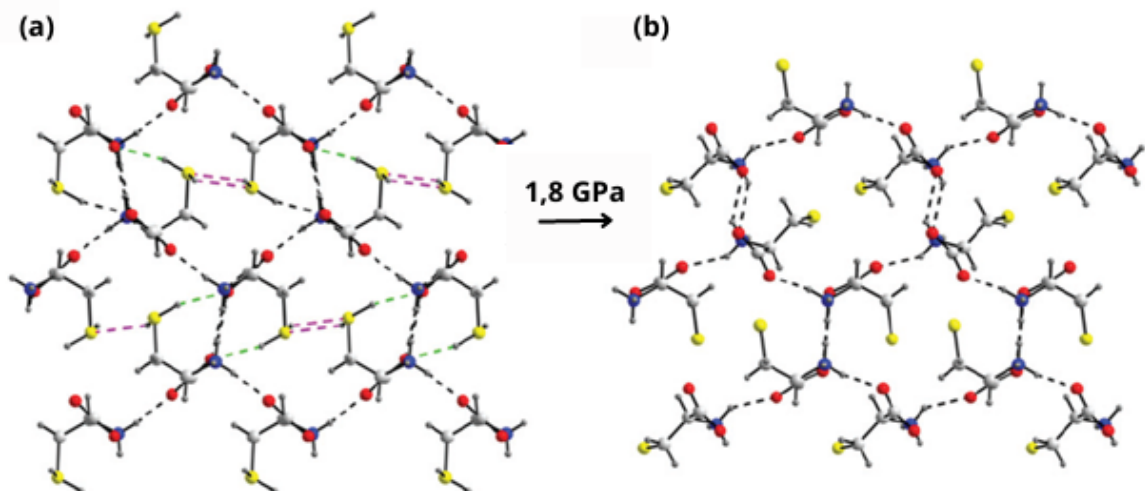
Figura 1 – Projeção da estrutura dos polimorfos (a) α , (b) β e (c) γ da glicina obtidos em CNPT



Fonte: Produzida pelo autor.

de raios-X com variação de pressão foram realizadas em cristais de L-cisteína e uma transição de fase foi observada em 1,8 GPa no processo de compressão. Já na descompressão foi observada que a fase de alta pressão passa para uma fase diferente da fase ambiente em aproximadamente 1,7 GPa (MOGGACH *et al.*, 2006). Medidas de espalhamento Raman neste aminoácido confirmaram a transição de fase observada na compressão, mas com uma coexistência entre as fase no intervalo de 1,1 à 3,0 GPa (KOLESOV *et al.*, 2008). A Figura 2 mostra uma projeção da estrutura da L-cistina antes e depois da transição de fase em 1,8 GPa.

Figura 2 – Projeção da estrutura cristalina da L-cisteína antes e depois de sofrer uma transição de fase em 1,8 GPa.



Fonte: Produzida pelo autor.

Um estudo de espectroscopia Raman em função da pressão na L-valina mostrou que

este aminoácido sofre uma transição de fase em 3,0 GPa e outra em 5,3 GPa (SILVA *et al.*, 2009b). Em baixas temperaturas este mesmo aminoácido exibe uma transição em aproximadamente 120 K (JR *et al.*, 2005) e nenhuma modificação foi observada quando é submetido a altas temperaturas (SILVA *et al.*, 2009a). Já a forma DL deste aminoácido não apresentou modificações em baixas temperaturas e apenas uma transição em função da pressão (RÊGO, 2015).

Alguns estudos sobre polimorfismos na alanina também podem ser encontrados pela literatura. Estudos submetendo a alanina à pressões de até 4,3 GPa foram realizados inicialmente (TEIXEIRA *et al.*, 2000; FREIRE P.T.C.; MELO, 2007) e foram observadas mudanças de intensidade em bandas de baixa energia, que foram vistas como uma mudança de fase (TEIXEIRA *et al.*, 2000). Procedimentos com pressões maiores foram realizados depois (OLSEN *et al.*, 2006; OLSEN *et al.*, 2008; BELO *et al.*, 2010) e resultados mais completos foram apresentados. Duas mudanças de fase estruturais foram observadas em estudos do cristal de L-alanina, uma por volta de 2,1 GPa e outra por volta de 9,0 GPa (OLSEN *et al.*, 2006; OLSEN *et al.*, 2008). Já a forma DL da alanina foi submetida a pressões de até 18 GPa e foram observadas alterações atribuídas a transições de fase e mudanças conformacionais (BELO *et al.*, 2010).

Seguindo por esse caminho, esse trabalho tem como objetivo estudar a forma DL do aminoácido norleucina quando submetido a condições extremas de temperatura e pressão. Na introdução, foi apresentado o cenário atual dos estudos de aminoácidos em condições extremas através de uma visão geral em torno de estudos já realizados nos últimos anos que serviram de motivação para o presente trabalho. O capítulo 2, trará a base teórica que sustenta trabalhos desse tipo. Já o capítulo 3 apresentará os detalhes de como o estudo foi realizado, desde o processo de crescimento do cristal até os detalhes dos procedimentos experimentais que levaram a caracterização da estrutura cristalina nas condições estudadas. O capítulo 4 apresentará os resultados, enquanto no capítulo 5 discutiremos um pouco sobre eles.

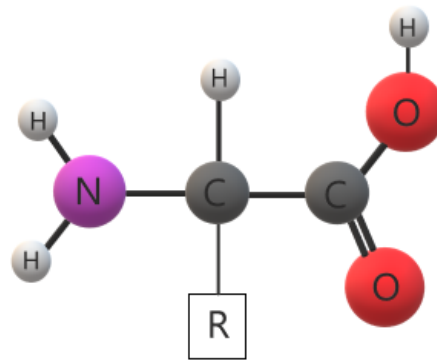
2 ASPECTOS TEÓRICOS

O objetivo deste capítulo é apresentar os fundamentos teóricos envolvidos no desenvolvimento deste trabalho. Para isso, foram utilizados trabalhos anteriores, disponíveis na literatura.

2.1 Aminoácidos

Aminoácidos são moléculas orgânicas, geralmente constituídas por um grupo amina e um grupo carboxila, ligados a um mesmo átomo de carbono e diferenciados por um radical R. A Figura 3 apresenta a estrutura geral de um aminoácido.

Figura 3 – Estrutura geral de um aminoácido

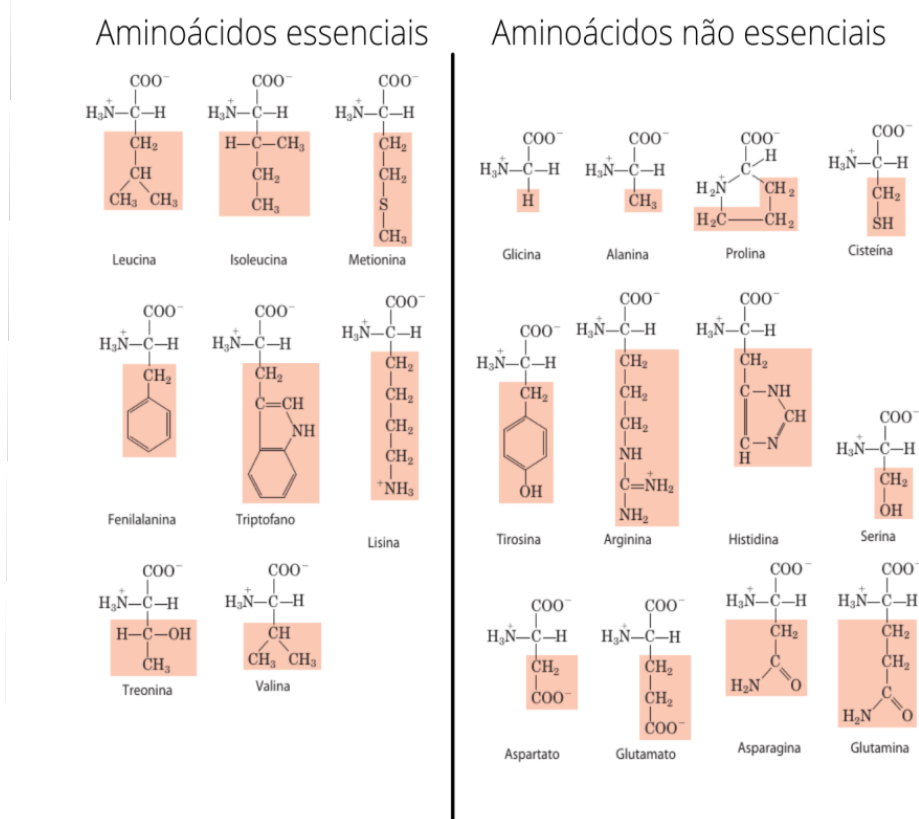


Fonte: Produzida pelo autor.

Apesar de existirem centenas de aminoácidos na natureza, um grupo de vinte deles ganham destaque em diversos livros de química e biologia, por serem a base da formação das proteínas, que são de grande importância para os seres vivos. Eles podem ser divididos em dois grupos: essenciais e não essenciais (NELSON; COX, 2014). Os aminoácidos essenciais são aqueles que o ser humano não consegue produzir sozinho e devem ser consumidos durante as refeições diárias. Já o segundo grupo, também conhecidos como aminoácidos não essenciais, são produzidos pelo corpo humano naturalmente. Na Figura 4 são apresentados os aminoácidos que compõem cada um desses grupos. Uma característica interessante presente em todos os aminoácidos apresentados é o fato de que eles são α -aminoácidos, ou seja, o grupo amina vai estar ligado ao carbono dois, contados a partir da carboxila.

Como foi mencionado anteriormente, além dos aminoácidos usados para formar as proteínas, existem muitos outros que possuem papéis importantes na bioquímica. Vários ocorrem

Figura 4 – Representação dos 20 aminoácidos proteicos



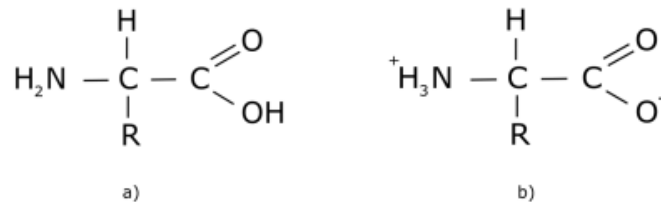
Fonte: Adaptado da referencia (NELSON; COX, 2014).

em corpos livres ou estados combinados e exercem funções especiais que os tornam interessante para estudos, como a citrulina e a ortônina que participam do ciclo da ureia (NELSON; COX, 2014). O ácido γ -aminobutírico é um outro bom exemplo de aminoácido fora do grupo mais conhecido, por ser o principal neurotransmissor inibidor dos mamíferos (FLECK; PETROSYAN, 2014).

Com exceção da glicina, todos os outros aminoácidos representados na Figura 4 são quirais, ou seja, um mesmo átomo de carbono está ligado a 4 diferentes elementos, resultando na existência de enantiômeros. Um fato intrigante sobre isso é que quase todos os sistemas biológicos estão na forma L, mas nas últimas décadas algumas exceções foram encontradas em estudos que mostram D-aminoácidos exercendo funções em corpos vivos (TORRES *et al.*, 2002; SNYDER; KIM, 2000; CAVA *et al.*, 2011). Outras características que vem da quiralidade são os modos oticamente ativos.

Na sua forma cristalina, os aminoácidos passam para uma forma de íon bipolar, onde o grupo carboxila perde um átomo de hidrogênio para o grupo amina. Essa forma é conhecida como zwitterion e está representada na Figura 5.

Figura 5 – (a) Forma neutra e (b) forma zwitterion.

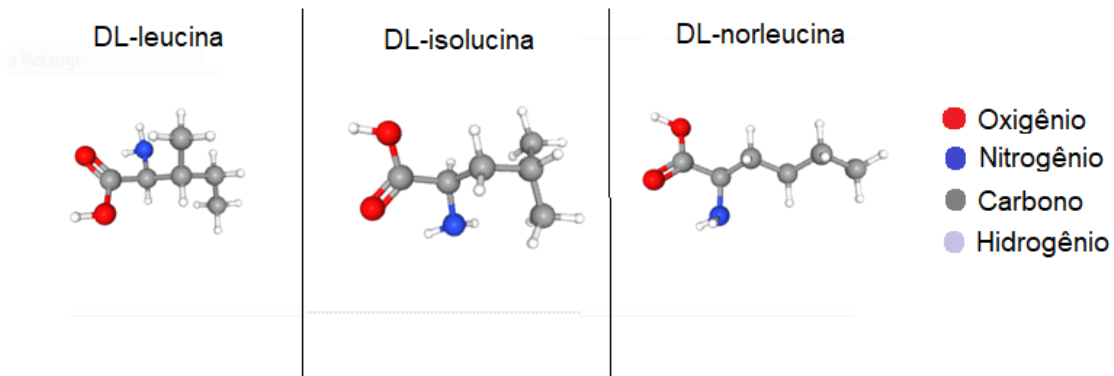


Fonte: Produzida pelo autor.

2.1.1 DL-norleucina

A DL-norleucina ($C_6H_{13}NO_2$) não figura entre os 20 aminoácidos mais comuns encontrados nas proteínas, mas chama a atenção de muitos pesquisadores por ser um isômero da isoleucina e da leucina, ou seja, os três aminoácidos possuem a mesma fórmula química, porém diferentes fórmulas estruturais, como é possível observar na Figura 6. A sua semelhança com a metionina também chama a atenção, visto que se diferenciam apenas pela substituição do quinto carbono da norleucina por um átomo de enxofre na metionina. Em 2003, por exemplo, foi publicado um trabalho em que resíduos de metionina em uma proteína foram substituídos por norleucina, com o objetivo de estudar a função da metionina na proteína (CIRINO *et al.*, 2003)

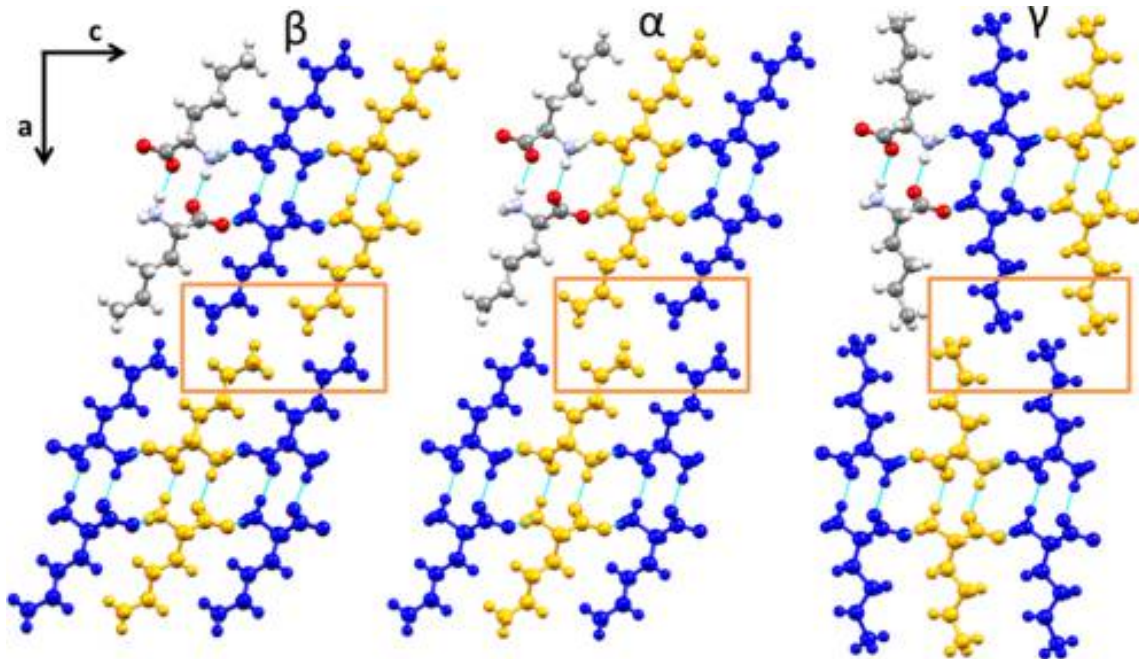
Figura 6 – Comparação entre as formas DL dos aminoácidos Isoleucina, Leucina e Norleucina



Fonte: Produzida pelo autor

Desde meados do século passado vários pesquisadores desenvolveram trabalhos sobre a estrutura cristalina da DL-norleucina. Pode-se dizer que o início de tudo aconteceu com o estudo publicado em 1951, em que vários α -aminoácidos tiveram suas estruturas examinadas, sendo um desses aminoácidos a DL-norleucina (DAWSON; MATHIESON, 1951). Em trabalhos posteriores foi observado que a DL-norleucina pode cristalizar em três fases diferentes (Figura 7), constatando assim a existência de polimorfismo (MATHIESON, 1953; MNYUKH *et al.*, 1975; COLES *et al.*, 2009). Vale observar que todas as formas polimórficas são zwitteriônicas.

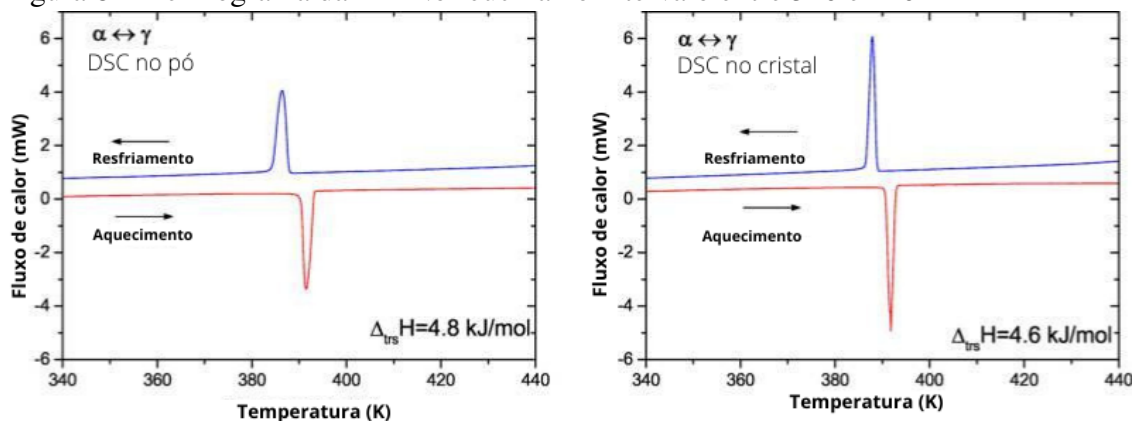
Figura 7 – Estrutura cristalina das formas α , β e γ da DL-norleucina vista ao longo do eixo b, onde a cor azul representa os enantiômeros D e a cor amarela representa os enantiômeros L



Fonte: Retirada da referência (SMETS *et al.*, 2015)

Estudos envolvendo temperatura vieram para revelar como ocorrem as transições de fase ao submeter a amostra a essas mudanças. Com o aumento da temperatura foi possível notar duas transições de fase reversíveis $\beta \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \gamma$. A transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ ocorre por volta de 391 K com pequena histerese e grande entalpia (COLES *et al.*, 2009), como podemos observar na Figura 8, que mostra a análise de DSC publicada em 2015 (SMETS *et al.*, 2015).

Figura 8 – Termograma da DL-Norleucina no intervalo entre 340 e 440 K

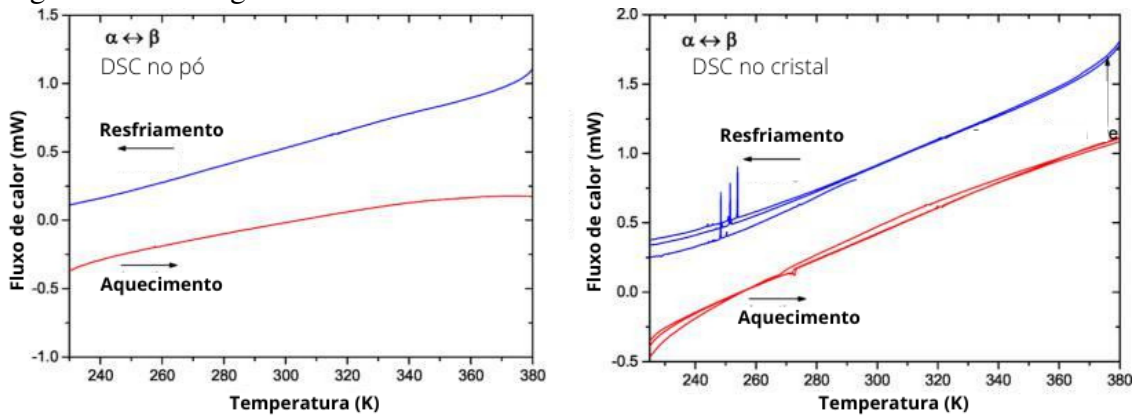


Fonte: Retirada e adaptada da referência (SMETS *et al.*, 2015)

A transição da fase $\beta \rightleftharpoons \alpha$, mostrou-se bastante instável. A temperatura de transição se mostrou extremamente variável, visto que ela ocorre no intervalo de 120-373 K. Uma amostra

dessa dificuldade pode ser vista na Figura 9, retirada da mesma publicação mencionada há pouco e que apresenta o resultado da análise de DSC no intervalo de 230 K a 380 K. Enquanto a análise no pó não apresenta picos, o procedimento no cristal apresenta picos relativamente grandes entre 260 K e 240 K durante o resfriamento e um pequeno pico por volta de 270 K durante o aquecimento, indicando a mudança de fase. Isto se dá, provavelmente, devido ao fato que diferentes domínios no cristal de dl-norleucina se transformam em diferentes temperaturas e a inclusão do solvente, junto de outros fatores, parecem levar a variações na barreira energética e alterar fortemente a velocidade de transição (SMETS *et al.*, 2015).

Figura 9 – Termograma da DL-Norleucina no intervalo entre 230 e 380 K



Fonte: Retirada e adaptada da referência (SMETS *et al.*, 2015)

2.2 Teoria clássica do cristal harmônico

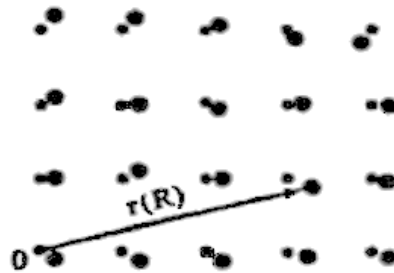
Em busca de um maior entendimento sobre o comportamento vibracional dos íons em uma estrutura cristalina, é de grande importância o domínio da teoria clássica do cristal harmônico. Segundo o livro *Solid state physics* do Ashcroft (ASHCROFT *et al.*, 1976), que será usado como referência nesse tópico, para desenvolver a teoria deve-se assumir os sítios da rede de Bravais como os pontos de equilíbrio dos íons, de forma que cada íon i permanece oscilando sobre o mesmo sítio R_i (Figura 10). Dessa forma, considerando que o deslocamento em torno do ponto de equilíbrio seja $\mathbf{u}(R_i)$, a posição do íon pode ser escrita como;

$$\mathbf{r}(R_i) = \mathbf{R}_i + \mathbf{u}(R_i), \quad (2.1)$$

e a hamiltoniana desse problema terá a forma;

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + U. \quad (2.2)$$

Figura 10 – Deslocamento de um íon em torno do ponto de equilíbrio



Fonte: Adaptada da referência (ASHCROFT *et al.*, 1976)

O potencial de interação entre os íons é o elemento que produz maior dificuldade para resolver esse problema, então é interessante fazer algumas considerações, a fim de simplificar um pouco o processo. Assumindo que o potencial depende apenas da separação entre os íons e que cada par de íons separados por $\mathbf{r}(R_i)$ contribui com $\phi(r)$ para a energia potencial total, então realizando a soma de todas as contribuições e eliminando os termos dobrados, obtém-se que a energia potencial dependerá apenas da variável dinâmica \mathbf{u} ;

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi[\mathbf{r}(R_i) - \mathbf{r}(R_j)]. \quad (2.3)$$

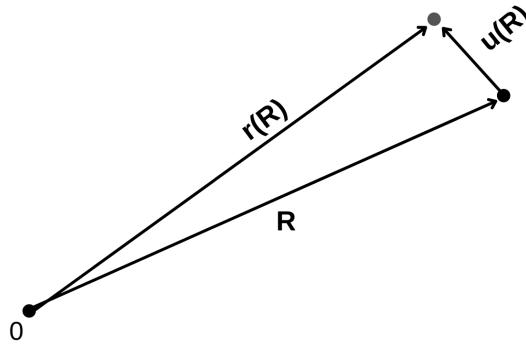
assim, usando a equação 2.1, a energia potencial fica;

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi[\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j + \mathbf{u}(R_i) - \mathbf{u}(R_j)]. \quad (2.4)$$

Agora, em posse da energia potencial do cristal, uma outra consideração pode ser feita. A oscilação de cada íon ao redor do ponto de equilíbrio será pequena, se comparada ao distanciamento interatômico (Figura 11) e com isso, a equação 2.4 pode ser expandida em uma série de Taylor em torno do ponto de equilíbrio;

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} [\mathbf{u}(R_i) - \mathbf{u}(R_j)] \cdot \nabla \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \frac{1}{4} \sum_{i \neq j} [[\mathbf{u}(R_i) - \mathbf{u}(R_j)] \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \dots \quad (2.5)$$

Analisando termo a termo, percebe-se que o primeiro é o potencial de interação dos íons no equilíbrio. Já, partindo para o segundo, observa-se o termo $\nabla \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$, que é uma força quando os íons estão em sua posição de equilíbrio, que deve ser zero. Agora, como o objetivo

Figura 11 – Relação entre $\mathbf{r}(R_i)$ e $\mathbf{u}(R_i)$ 

Fonte: Adaptada da referência (ASHCROFT *et al.*, 1976)

é desenvolver a teoria harmônica os termos de ordem maior que dois podem ser ignorados, restando apenas;

$$U = U^{Eq} + U^{Harm}, \quad (2.6)$$

onde;

$$U^{Harm} = \frac{1}{4} \sum_{i \neq j} [[\mathbf{u}(R_i) - \mathbf{u}(R_j)] \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j). \quad (2.7)$$

Como U^{Eq} é uma constante e não influencia nas equações de movimento, ele pode ser ignorado. Continuando a trabalhar no potencial, é possível reescrevê-lo usando;

$$[[\mathbf{u}(R_i) - \mathbf{u}(R_j)] \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = (\mathbf{u}_\mu(R_i) - \mathbf{u}_\mu(R_j)) \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_\mu \partial \mathbf{u}_\nu} \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) (\mathbf{u}_\nu(R_i) - \mathbf{u}_\nu(R_j)). \quad (2.8)$$

Assim, a equação 2.7, fica;

$$U^{Harm} = \frac{1}{4} \sum_{i \neq j} (\mathbf{u}_\mu(R_i) - \mathbf{u}_\mu(R_j)) \phi_{\mu,\nu}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) (\mathbf{u}_\nu(R_i) - \mathbf{u}_\nu(R_j)), \quad (2.9)$$

que é uma forma que mostra as vibrações moleculares como algo semelhante a osciladores harmônicos, onde $\phi_{\mu,\nu}$, podem ser considerados uma constante de força. Assim, substituindo a equação 2.9 na equação 2.2;

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + \frac{1}{4} \sum_{i \neq j} (\mathbf{u}_\mu(R_i) - \mathbf{u}_\mu(R_j)) \phi_{\mu,\nu}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) (\mathbf{u}_\nu(R_i) - \mathbf{u}_\nu(R_j)). \quad (2.10)$$

Ao considerar que as únicas interações significante ocorrem entre os vizinhos mais próximos, esse resultado pode ser reescrito como

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} k(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)^2, \quad (2.11)$$

onde $\phi_{\mu,\nu} = k$ e $\frac{1}{2}$ foi absorvido na constante de força. Assim, o problema se aproxima de um sistema massa-mola.

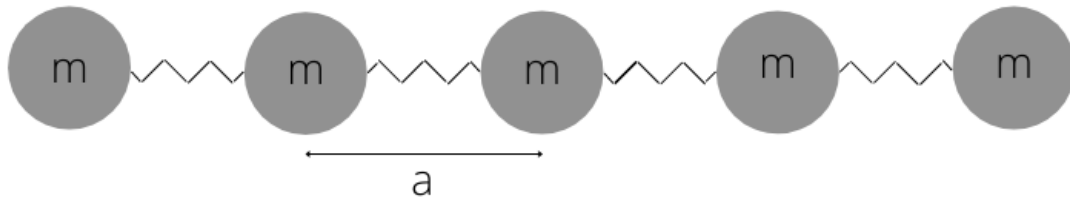
Rede monoatômica unidimensional

A cadeia linear monoatômica é um bom primeiro exemplo para trabalhar o resultado 2.11. Para isso, seja uma conjunto de íons de massa m e separados por uma distância a , como representado na Figura 12. Assumindo que apenas íons vizinhos interagem, o potencial harmônico ganha a forma:

$$U^{Harm} = \frac{1}{2}k \sum [u(na) - u([n-1]a)]^2, \quad (2.12)$$

onde k representa a constante elástica do sistema. Assim, ao resolver a equação de movimento

Figura 12 – Cadeia linear monoatômica



Fonte: Produzida pelo autor

se obtém:

$$m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = -\frac{\partial U^{Harm}}{\partial u(na)} = -k[2u(na) - u([n-1]a) - u([n+1]a)]. \quad (2.13)$$

A equação 2.13 apresenta os íons em um sistema similar ao sistema massa-mola. Considerando a natureza periódica de um cristal e evitando a discussão sobre o que acontece na sua superfície, é interessante utilizar a condição de contorno $u(0) = u(Na)$, onde N é o número de íons na cadeia trabalhada. Dessa forma, a solução da equação de movimento tem a forma (ASHCROFT *et al.*, 1976);

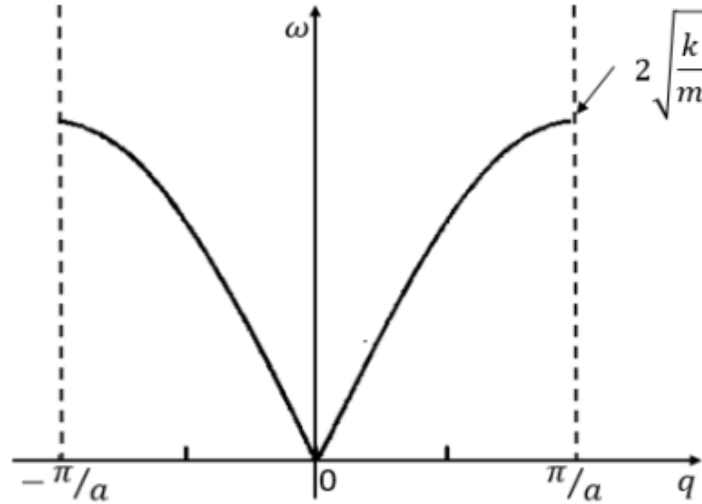
$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)}, \quad (2.14)$$

e, como resultado da solução de contorno imposta, $e^{ikNa} = 1$. Isso implica que $k = \frac{2\pi n}{Na}$. Substituindo esse resultado na equação 2.13, é possível conhecer a frequência dos modos vibracionais da rede em questão.

$$-m\omega^2 = 4k(\cos ka - 1) \rightarrow \omega = 2\sqrt{\frac{k}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|. \quad (2.15)$$

Desse resultado, nota-se que não há uma dependência temporal na forma que os átomos vibram. A Figura 13, mostra a relação de dispersão para uma cadeia monoatômica.

Figura 13 – Relação de dispersão para uma cadeia monoatômica



Fonte: Adaptada da referência (AGUIAR, 2019)

Rede diatômica unidimensional

Um segundo exemplo que fornece resultados interessantes para o estudo das vibrações moleculares é o da rede diatômica unidimensional. Representado na Figura 14, a rede possui dois átomos por célula unitária, um de massa M e outro de massa m , com posições de equilíbrio na e $na+d$. Assumindo as mesmas condições do caso monoatômico, a interação entre os íons dependerá apenas da separação entre eles, d e $a-d$. Assim, a energia potencial de interação, será:

$$U^{Harm} = \frac{1}{2}K \sum [u_1(na) - u_2([na])]^2 + \frac{1}{2}G \sum [u_2(na) - u_1([n+1]a)]^2. \quad (2.16)$$

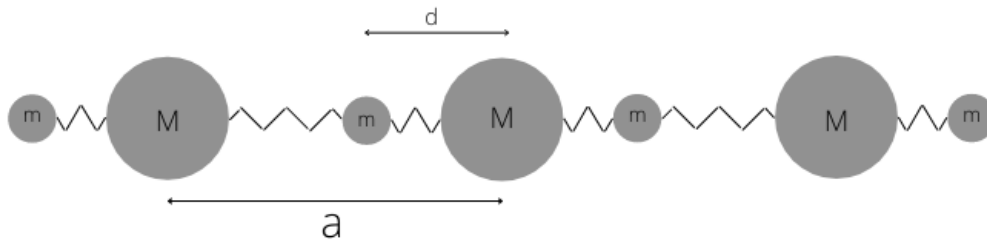
Resolvendo agora a equação 2.11, utilizando esse potencial, obtém-se;

$$\begin{cases} M \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = -\frac{\partial U^{Harm}}{\partial u_1(na)} = -K[u_1(na) - u_2(na)] - G[u_1(na) - u_2([n-1]a)]; \\ m \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = -\frac{\partial U^{Harm}}{\partial u_2(na)} = -K[u_2(na) - u_1(na)] - G[u_2(na) - u_1([n+1]a)]. \end{cases} \quad (2.17)$$

Dessa forma, seguindo os passos apresentados no exemplo anterior, a solução de 2.17 fornece ondas de frequência w e vetor de onda k :

$$\begin{cases} u_1(na) = \varepsilon_1 e^{i(kna-wt)}; \\ u_2(na) = \varepsilon_2 e^{i(kna-wt)}, \end{cases} \quad (2.18)$$

Figura 14 – Cadeia linear diatômica



Fonte: Produzida pelo autor

sendo ε_1 e ε_2 constantes. Ao substituir esses valores em 2.17 e cancelando os termos semelhantes, será encontrado o sistema de equações acopladas que segue;

$$\begin{cases} [Mw^2 - (K + G)]\varepsilon_1 + (K + Ge^{-ika})\varepsilon_2 = 0; \\ (K + Ge^{ika})\varepsilon_1 + [mw^2 - (K + G)]\varepsilon_2 = 0. \end{cases} \quad (2.19)$$

Equações desse tipo tem solução quando o determinante dos seus coeficientes é zero. Assim, escrevendo equação secular;

$$\begin{vmatrix} Mw^2 - (K + G) & K + Ge^{-ika} \\ K + Ge^{ika} & mw^2 - (K + G) \end{vmatrix} = 0, \quad (2.20)$$

e calculando o seu determinante é possível encontrar a relação de dispersão da cadeia diatômica. A fim de facilitar a visualização do resultado é vantajoso considerar as massas iguais. Assim, sendo $m = M$, o cálculo do determinante fica;

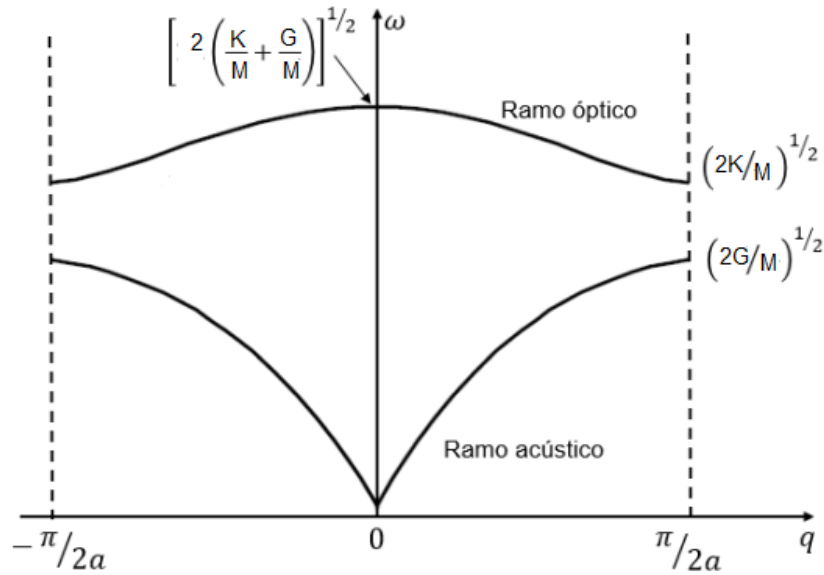
$$\begin{vmatrix} Mw^2 - (K + G) & K + Ge^{-ika} \\ K + Ge^{ika} & Mw^2 - (K + G) \end{vmatrix} = [Mw^2 - (K + G)]^2 - |K + Ge^{-ka}| = 0. \quad (2.21)$$

Ou seja, resolvendo para w , a equação 2.21 produz como solução:

$$w^2 = \frac{K + G}{M} + \frac{1}{M} \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos(ka)} \quad (2.22)$$

Esse resultado mostra que para cada valor de k , existem duas soluções, ou seja, o sistema resultará em $2N$ modos normais. Esse resultado fica mais claro ao observar o gráfico de dispersão, que está representado na Figura 15. O ramo inferior tem a mesma estrutura do caso de uma cadeia monoatômica, em que w desaparece linearmente quando k é pequeno. Esse fato, característicos de ondas sonoras, fez esse ramo ser conhecido como ramo acústico. Já a curva superior é o ramo óptico, visto que são responsáveis por muitos das características do comportamento ótico do cristal. Entre as duas curvas, esta uma área onde não existe solução para k real, essa faixa é conhecida na física do estado sólido como band gap.

Figura 15 – Relação de dispersão para uma cadeia diatômica



Fonte: Adaptada da referência (AGUIAR, 2019)

2.3 Modos Normais de vibração

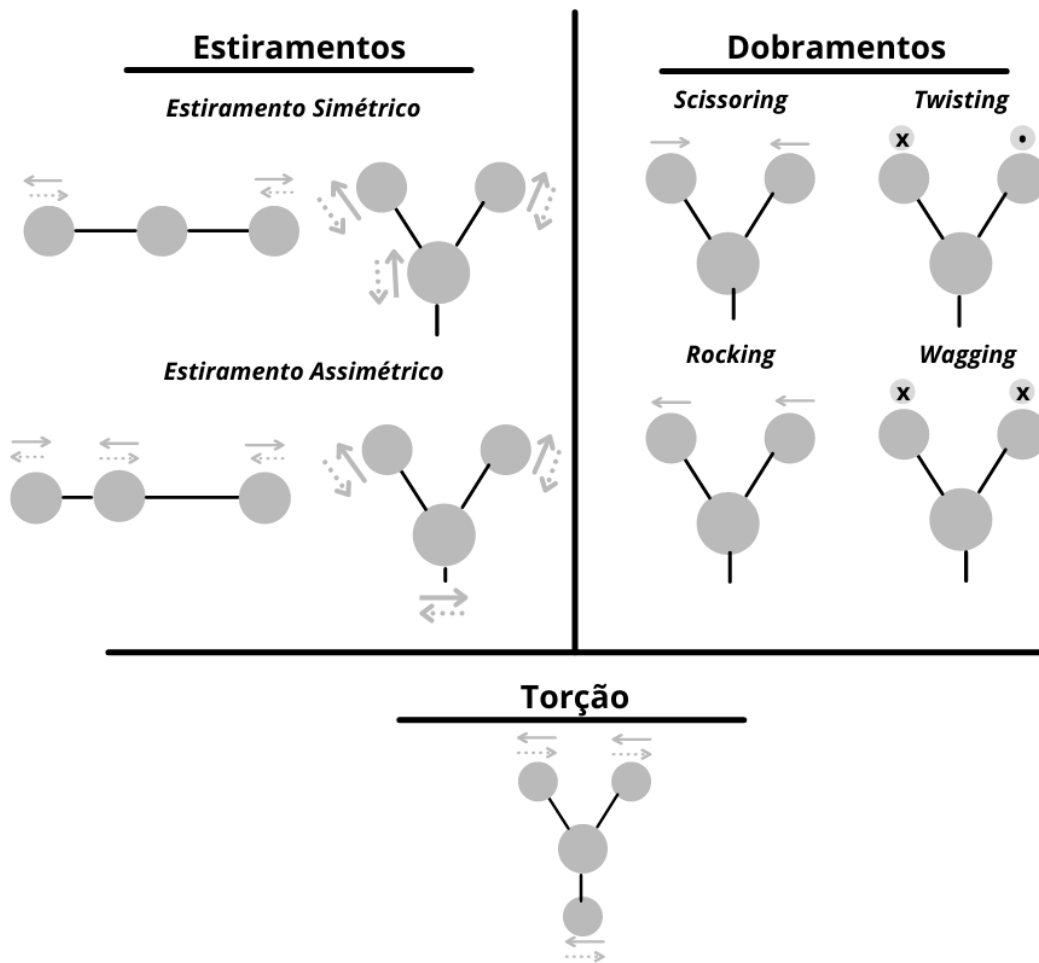
Como visto na última seção, as forças interatômicas que atuam em uma molécula fazem o sistema oscilar com uma frequência $\omega(\mathbf{k})$ e esse movimento vibracional é conhecido como modo normal. O número de graus de liberdade de uma molécula diz as maneiras que ela pode vibrar e, portanto, o número de modos normais que aquela configuração possui. Esse é um resultado valioso para estudos relacionados a natureza estrutural e vibracional de sistemas cristalinos, visto que, sabendo que seu movimento é uma superposição desses modos normais, os pesquisadores ganham uma prévia importante do que esperar ao realizar seu experimento.

O uso de técnicas espectroscópicas são necessárias para identificar os modos normais de vibração. Com os resultados em mãos, a classificação pode ser feita por meio de simulações computacionais e análises do que já se conhece da literatura (SANTIAGO, 2018). É interessante então conhecer como esses modos podem ocorrer num sistema e, para isso, uma descrição geral será feita a seguir.

A geometria em que os átomos estão distribuídos são determinantes para o tipo de vibração que estarão sujeitos. Nesse sentido, os modos normais podem ser divididos em *stretching* (estiramentos), *bending* (dobramentos) e *torsion* (torção). Esse três tipos estão representados na Figura 16 e descritos logo em seguida.

→ *Stretching* (v): Movimentos mais simples, em que os átomos aproximam-se e afastam-se um do outro periodicamente. Esse tipo de movimento pode acontecer de maneira simétrica ou

Figura 16 – Modos normais de vibração



Fonte: Produzida pelo autor

anti-simétrica;

→ *Bending* (δ): Movimentos em que os ângulos das ligações são alterados pela sua vibração e, portanto, ocorrem apenas em moléculas com mais de dois átomos.

→ *Torsion* (τ): Movimentos em que os átomos giram em torno de um eixo. Aqui os ângulos e as distâncias interatômicas permanecem praticamente inalterados.

2.4 Espectroscopia Raman

Técnicas de espectroscopia vibracional são peças chave para o estudo estrutural de moléculas. Visto que cada molécula possui uma característica vibracional única, a espectroscopia vibracional oferece uma espécie de impressão digital que fornece diversas informações interessantes para o pesquisador. Existem vários tipos diferentes de técnicas de espectroscopia, mas ao analisar os estudos já realizados e disponíveis na literatura é possível notar que a espectroscopia Raman e a infravermelho (IR) se destacam bastante. Elas são normalmente utilizadas como

técnicas complementares, pois mesmo que algumas bandas vibracionais estejam ativas em ambos os métodos, eles tem processos e regras de seleção diferentes. Enquanto o Raman é melhor em análises de vibrações simétricas de grupos não-polares, a espectroscopia IR é melhor em vibrações assimétricas de grupos polares (LARKIN, 2017).

O objetivo dessa seção é aprofundar um pouco os conhecimentos sobre espectroscopia Raman, que foi o método escolhido para os estudos desse trabalho. A descoberta do efeito Raman rendeu o prêmio nobel de física de 1930 ao físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman. O campo elétrico produzido pela radiação que incide na molécula induz um momento de dipolo oscilante, que é representado pela equação

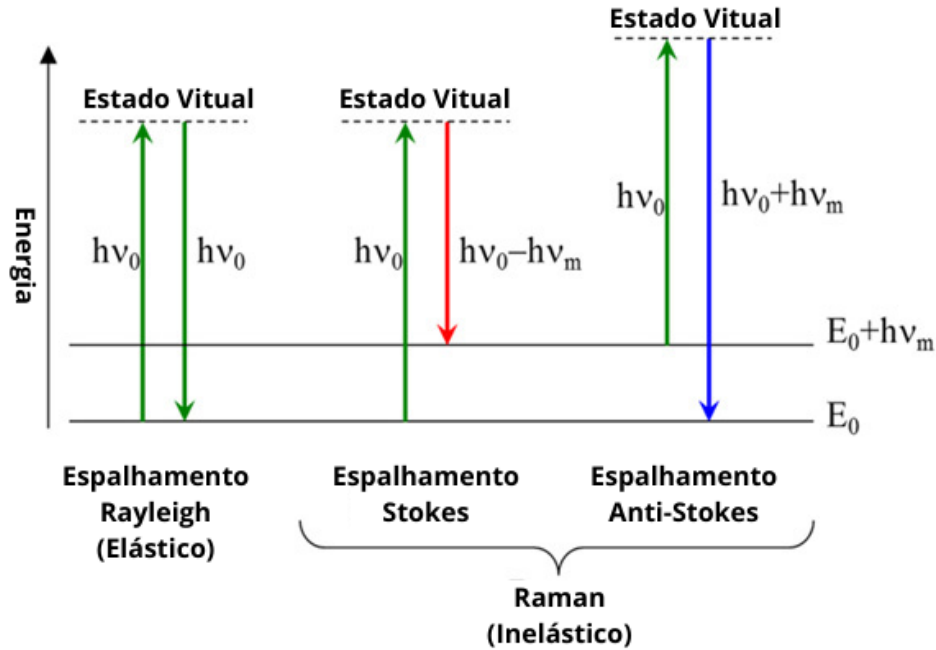
$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}; \quad (2.23)$$

sendo \mathbf{P} o vetor momento de dipolo induzido e α a polarizabilidade molecular, que pode ser vista como a capacidade de deformação da nuvem de elétrons devido ao campo elétrico externo \mathbf{E} (moléculas leves são melhores dispersores de Raman que moléculas pesadas).

No efeito Raman são observados nos espalhamentos inelásticos e pode ser visto como um evento inesperado, visto que, a grande maioria dos fótons são espalhados elasticamente, em processos conhecidos como espalhamento Rayleigh. Apesar disso, alguns fótons podem acabar por excitar modos de vibração da molécula, fazendo com que a mesma passe a vibrar e resultando numa radiação espalhada com frequência diferente. Essa variação da frequência da radiação espalhada pode ser vista de duas maneiras diferentes. A primeira delas é quando o fóton espalhado apresenta energia menor que o fóton incidente e o deslocamento da frequência tem valores menores que a frequência inicial ν_0 . Esse processo é chamado de espalhamento Stokes. Já a segunda forma são os processos conhecidos como anti-Stokes, em que os deslocamentos dos valores da frequência são maiores que o valor inicial (SALA, 1996). Esses processos estão representados na Figura 17. Considerando que em uma amostra a temperatura ambiente há um maior número de moléculas no seu estado fundamental, processos do tipo Stokes são predominantes em relação aos processos anti-Stokes.

Como cada molécula possui uma assinatura vibracional única que é resultado dos átomos e das características das ligações, conhecer essas medidas vibracionais são um ponto importante do processo e, por isso, é interessante trabalhar a equação 2.23, visto que a abordagem matemática do efeito Raman já é bastante discutida na literatura. Como a polarização é uma função da coordenada interna q , sendo q pequeno, é possível expandir α em série de Taylor e

Figura 17 – Esquema dos mecanismos de espalhamento Raman



Fonte: Adaptada da referência (BWTEK,)

escrevê-lo da forma:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 + \dots, \quad (2.24)$$

onde os termos de maior ordem foram desconsiderados. Sendo então o campo elétrico e coordenada q igual a:

$$\begin{cases} q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \\ \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \end{cases}, \quad (2.25)$$

a equação 2.23 poder ser reescrita como;

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_m t). \quad (2.26)$$

Observando esse resultado é possível encontrar os dois processos de espalhamentos que foram mencionados. O primeiro termo representa o espalhamento Rayleigh, onde a frequência permanece inalterada e como já era de se esperar, é o efeito dominante. O segundo termo é o que representa o efeito Raman e para uma maior clareza é interessante reescrevê-lo separando os processos Stokes e anti-Stokes;

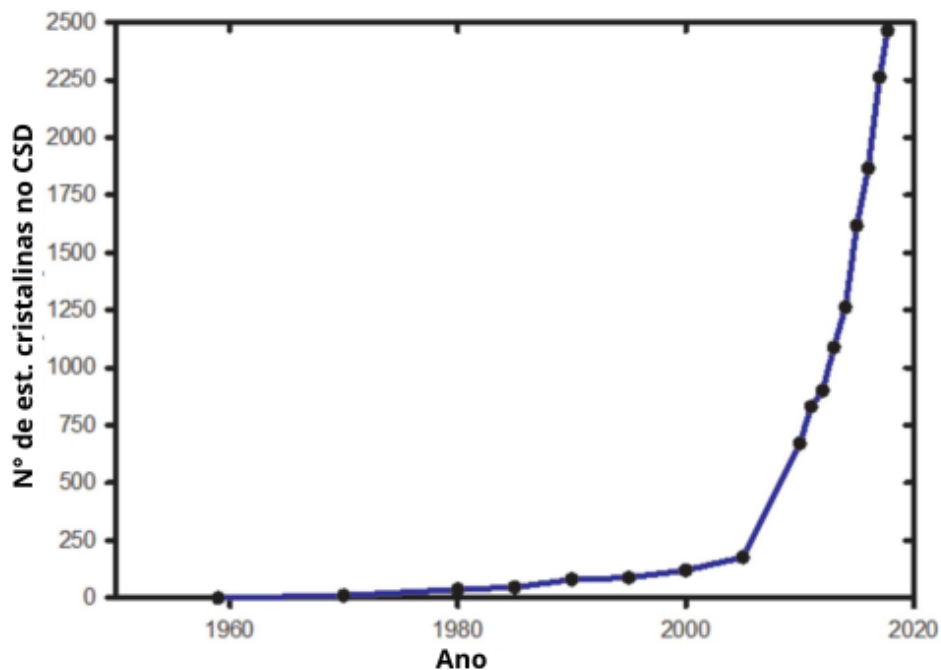
$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_m) + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_m)], \quad (2.27)$$

onde a adição das frequências no termo referente ao espalhamento Raman está relacionado ao processo anti-Stokes e a subtração esta relacionada ao processo Stokes. O termo $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0$ deve ser diferente de zero para ser observado o espalhamento Raman.

2.4.1 Espectroscopia Raman com variação de pressão

Nas últimas décadas, tem crescido consideravelmente o número de pesquisas onde determinado material é submetido a uma variação de pressão. Um bom indicativo disso pode ser visto através do banco de dados estrutural de Cambridge(CSD), onde estão armazenadas boa parte das estruturas cristalinas que foram publicadas desde metade do século passado (GROOM *et al.*, 2016). Esse aumento está representado na Figura 18. Um dos principais responsáveis para esse aumento está no desenvolvimento da célula de bigorna de diamante(DAC), que foi desenvolvida no final da década de 1950 (JAMIESON *et al.*, 1959; WEIR *et al.*, 1959) para abrir a porta que faltava para iniciar, de maneira mais efetiva, os estudos dos efeitos da pressão sobre materiais, visto que a célula pode ser montada diretamente nos dispositivos convencionais de estudos de estruturas cristalinas.

Figura 18 – Estruturas cristalinas sob efeito de altas pressões registradas no CSD

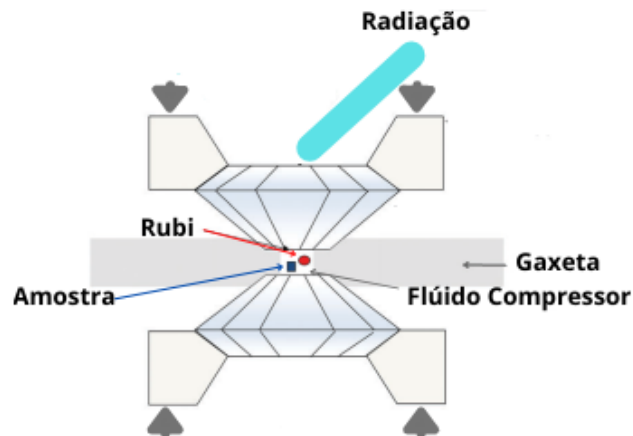


Fonte: Adaptada da referência (KATRUSIAK, 2019)

O DAC está representado na Figura 19 e nela é possível observar que são utilizados dois diamantes lapidados numa forma cônica no interior da célula. Entre os diamantes deve estar a gaxeta, que recebe em um pequeno orifício em seu centro a amostra e um pedaço de rubi, que ficam imersos em um fluido transmissor de pressão. O fluido é utilizado de forma a garantir um meio hidrostático e assim, quando os diamantes são pressionados um contra o outro,

a amostra e o rubi são submetidos ao mesmo valor de pressão. Para finalizar, por meio da técnica de luminescência do rubi, a calibração pode ser feita (PIERMARINI *et al.*, 1975).

Figura 19 – Representação de uma célula de bigorna de diamante



Fonte: Adaptada da referência (LEE *et al.*, 2014)

Os trabalhos desenvolvidos envolvendo altas pressões são realizados em diversos laboratórios do mundo e com os interesses mais diversos, sendo um dos mais comuns, a investigação das interações moleculares em busca de polimorfismos e transições de fase de moléculas orgânicos, como os aminoácidos, que é um dos objetivos desse trabalho.

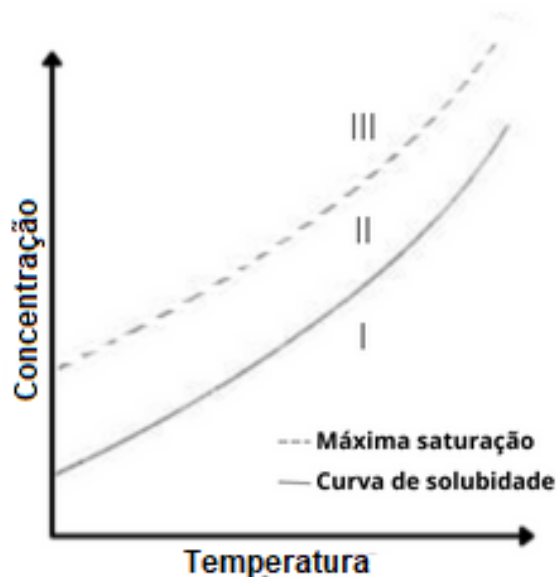
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Crescimento de cristais

Para ocorrer o processo de cristalização, alguns passos devem ser seguidos e todos eles devem ser feitos com bastante atenção, visto que as impurezas podem alterar a forma e as características física do cristal. No caso dos aminoácidos, que é o material de estudo desse trabalho, essa sensibilidade ficou evidente no estudo publicado em 2008 por Boldyreva, Crystalline amino acids, que mostrou que variações pequenas nas condições em que o processo é conduzido é o suficiente para afetar o resultado final (BOLDYREVA, 2008).

Para produzir a solução que dará início ao processo de cristalização é necessário um conhecimento prévio sobre a natureza química do material. A solubidade do soluto é um dos pontos chaves do processo, visto que a separação do soluto na forma cristalina se dá a partir de uma solução supersaturada. A solubidade é um função da temperatura, mas a forma dessa dependência vai variar de acordo com o soluto. Alguns são mais sensíveis que outros e isso vai influenciar na escolha do método de crescimento. A Figura 20 apresenta a curva de solubidade de um material qualquer e é possível notar que o gráfico está dividido em três zonas. Na primeira, abaixo da curva de solubidade, esta retratada a zona de insaturação. Nela os cristais do soluto se dissolvem por completo e não é possível o processo de crescimento. Já acima da curva de

Figura 20 – I: Zona de insaturação - II: Zona metaestável - III: Zona lábil

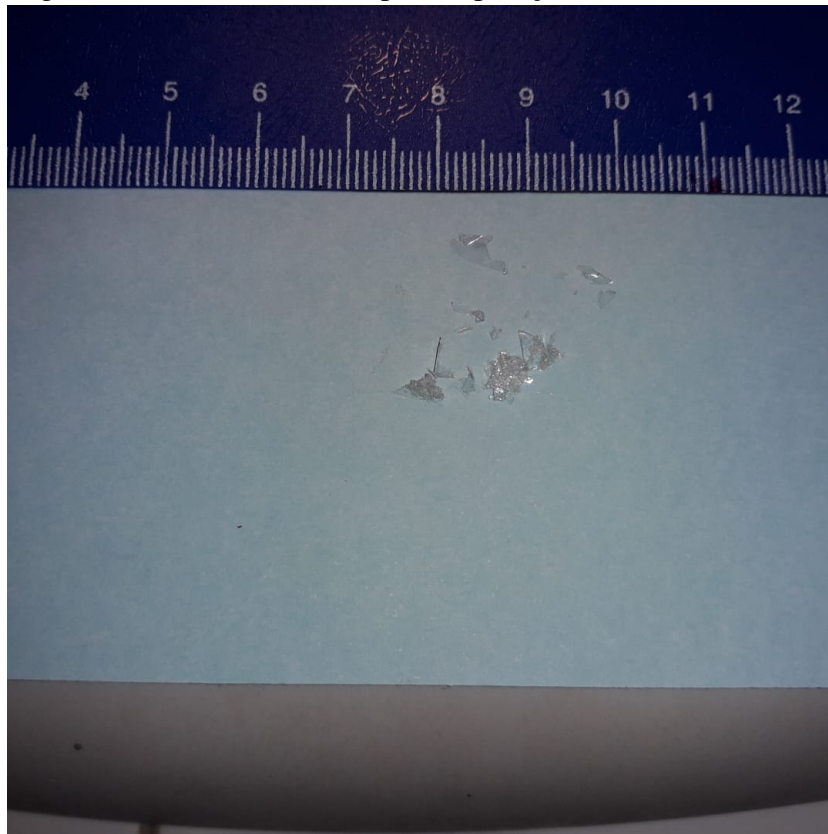


Fonte: Produzida pelo autor

solubidade é possível observar outras duas zonas, a metaestável e a lábil. Na zona metaestável é possível observar o crescimento dos cristais já existentes. O limite entre as zona metaestável e a lábil delimita o ponto de saturação máxima, onde ocorre nucleação espontânea e novos cristais são criados. Ao atingir esse limite a concentração começa a cair e, por consequência, a zona lábil não pode ser atingida na prática (COSTA; GIULIETTI, 2010). Sendo a nucleação a primeira etapa do processo, que é alcançada com a preparação da solução, resta agora partir para segunda etapa que é a de crescimento do cristal. Um dos métodos mais utilizados nessa etapa é o método de evaporação lenta, em que a solução é coberta por um plástico PVC, com alguns buracos que permitem a evaporação da água destilada utilizada como solvente, e deixado em um ambiente de temperatura controlada. Durante o processo é necessário o acompanhamento constante para se observar as primeiras mudanças e o processo de crescimento até todo o solvente ser evaporado.

Neste trabalho, para formar a solução foram dissolvidos 0,408 g do reagente da indústria Sigma Aldrich em 25,5 ml de água destilada. Foi utilizado então o método de crescimento por evaporação lenta. Após 15 semanas em repouso a 25 °C, toda a solução havia evaporado, restando apenas os cristais que estão representados na Figura 21.

Figura 21 – Cristais obtidos por evaporação lenta.



Fonte: Produzida pelo autor

3.2 Experimento de Espectroscopia Raman em condições ambiente e em função da temperatura

Os espectros Raman em condições normais de temperatura e pressão foram obtidos no intervalo de 100 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} , através do espectrômetro T64000 monocromador da Jobin Ivon, com detector CDC (Charge Coupled Device) com resolução 2 cm^{-1} resfriado a nitrogênio líquido que está disponível nos laboratórios do departamento de Física da Universidade Federal do Ceara (Figura 22). A visualização de superfície foi feita através de um microscópio da marca Olympus, com uma câmera de video acoplada.

Figura 22 – Espectrômetro T64000, CCD e microscópio utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman à temperatura ambiente e em baixas temperaturas



Fonte: Retirada da referência (PAIVA, 2017)

Os espectros sob baixas temperaturas foram obtidos por meio do mesmo espectrômetro utilizado nas medidas sob condições normais de temperatura e pressão. As medidas foram iniciadas com a amostra em temperatura ambiente e com o auxílio de um criostato modelo DE202S da Air Products and Chemicals Inc. acoplado a um sistema de alto vácuo modelo E2M8 da Edwards Vacuum Ltda, foi possível resfriá-la para as demais medidas. O criostato

foi refrigerado utilizando um sistema de ciclo fechado a hélio, da Air Products and Chemicals Inc. modelo 0-10000 HR que bombeia este gás para a ponta do dedo frio onde é colocada a amostra. Para o controle da temperatura, foi utilizado um controlador da Lakeshore 330, que possui uma precisão de ± 1 . A amostra foi resfriada a um de passo de 15 K entre as medidas, que iniciaram a 295 K e enceraram-se em 13 K. Para cada medida, foram utilizadas 3 acumulações de 90 segundos cada.

3.3 Experimento de espectroscopia Raman à altas pressões

Os espectros Raman sob altas pressões foram obtidos no intervalo de 20 cm^{-1} a 3100 cm^{-1} , através do espectrômetro LabRAM HR (Figura 23) com sistema de detecção CDC com resolução de $1,5\text{ cm}^{-1}$ e resfriado com nitrogênio líquido. Para gerar a pressão na amostra, foi utilizada uma célula de bigorna de diamante do tipo membrana, MDAC (membrane diamond anvill cell). Para conter a amostra e oferecer sustentação lateral para as bigornas de diamantes foi utilizada uma gaxeta de aço inoxidável de $200\text{ }\mu\text{m}$ de espessura, com um orifícios de cerca de $150\text{ }\mu\text{m}$ já pré indentada.

Figura 23 – Espectrômetro LabRAM HR utilizado para as medidas sob altas pressões



Fonte: Retirada da referência (AGUIAR, 2019)

A amostra e um pequeno cristal de Rubi, foram inseridos no orifício da gaxeta, onde ficaram imerso no óleo mineral (Nujol) utilizado de como meio transmissor de pressão. O Rubi é utilizado como um sensor de pressão, permitindo que a pressão aplicada na amostra possa ser determinada pelo método de deslocamento das linhas de luminescência do Rubi (FORMAN *et al.*,

1972). Usando o fato de que as linhas de luminescência R_1 e R_2 apresentam um comportamento linear até aproximadamente 30 GPa, a pressão exata no interior da célula pode ser calculada por:

$$P(\omega) = \frac{\omega_{R_i} - \omega_{R_0}}{7,535} \quad (3.1)$$

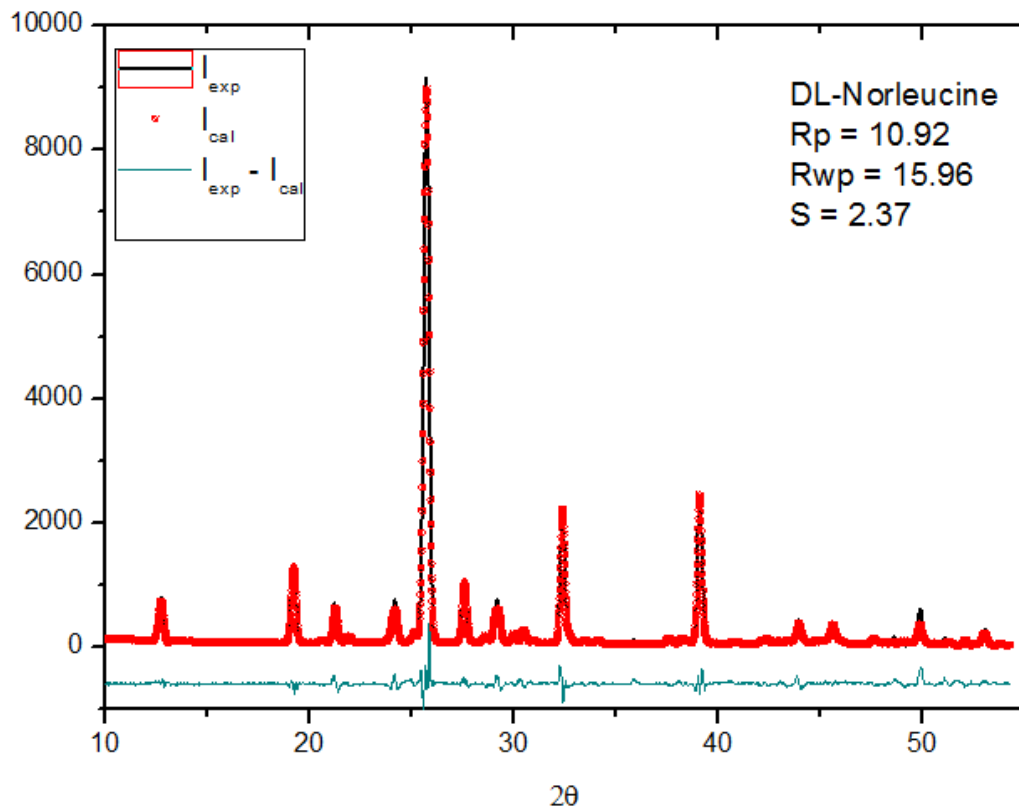
onde ω_{R_i} é o número de onda da linha R_i em uma pressão P_i e ω_{R_0} é o número de onda desta mesma linha em pressão ambiente.

4 RESULTADOS

4.1 Amostra

Para confirmar a estrutura da amostra que seria utilizada no trabalho foi realizada o estudo da amostra policristalina na forma como obtida da indústria Sigma, através de medidas de difração de raio-X no pó do reagente. As medidas foram realizadas no laboratório de raio-X da universidade utilizando o difratômetro Advanced D8 da Bruker e através do refinamento Rietveld (Observar Figura 24) foi possível confirmar sua estrutura.

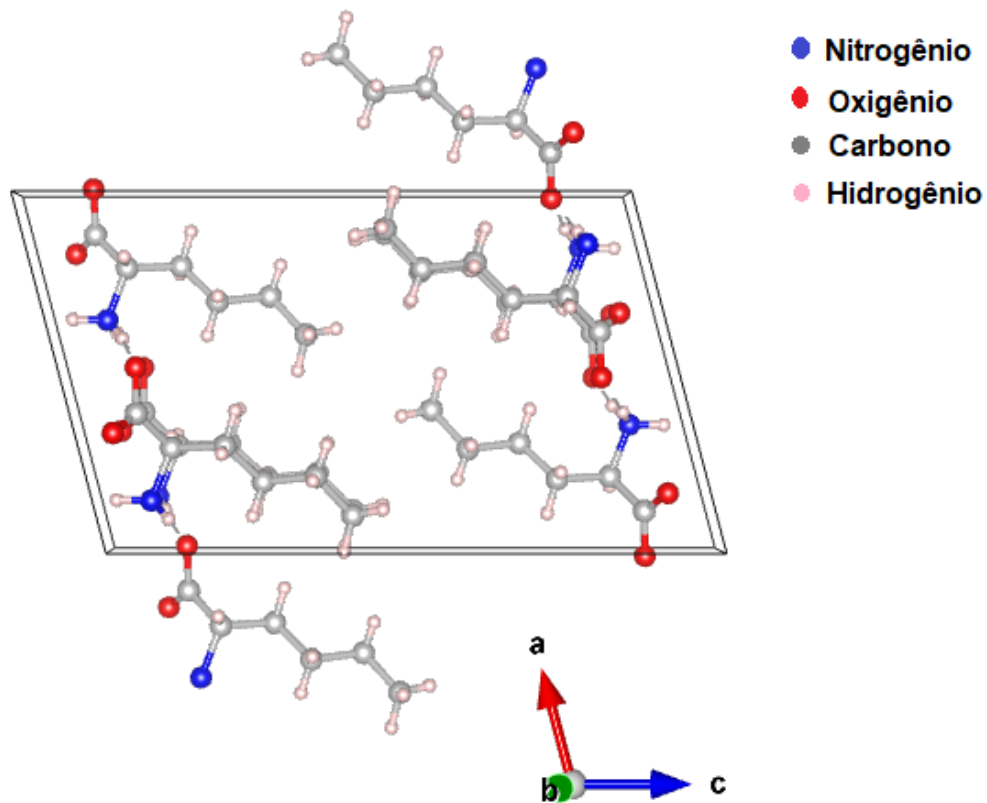
Figura 24 – Difractograma do Refinamento de policristais de DL-norleucina.



Fonte: Produzida pelo autor

A forma α da DL-norleucina e sua célula unitária estão representadas na figura 25. Sua estrutura molecular é composta por 20 átomos e célula unitária composta por quatro moléculas e parâmetros de rede $a=8,84\text{Å}$, $b=4,79\text{Å}$, $c=16,56\text{Å}$ e $\beta = 104,5^\circ$. Em posse do conhecimento a respeito da sua estrutura e estudos desenvolvidos por meio de espectroscopia Raman, esse capítulo apresentará a seguir os resultados obtidos até o momento nesse trabalho.

Figura 25 – Célula unitária da forma α da DL-norleucina



Fonte: Produzida pelo autor

4.2 Resultados obtidos à pressão ambiente

4.2.1 Teoria de grupos

A DL-norleucina cristaliza com estrutura monoclinica e pertence ao grupo espacial $P2_1/a$ (C_{2h}^5). Levando isso em consideração e utilizando o trabalho da referência (ROUSSEAU *et al.*, 1981) como auxílio para o desenvolvimento da teoria de grupos, obtém-se que os possíveis sítios de simetria ocupados são:

$$\infty[eC_1(4)] + (d + c + b + a)C_1(2), \quad (4.1)$$

onde o símbolo ∞ indica infinitos sítios não equivalentes de simetria C_1 e multiplicidade 4. Agora utilizado a tabela 5B da mesma referência, é possível obter a representação irreduzível para o sítio C_1 :

$$\Gamma = 3A_g \oplus 3B_g \oplus 3A_u \oplus 3B_u, \quad (4.2)$$

que indica que os 4 átomos de cada sítio C_1 , contribuem com 12 modos de vibração. Dessa forma, como a célula unitária possui 80 átomos, serão 22 sítios ocupados, e com isso:

$$\Gamma = 22(3A_g \oplus 3B_g \oplus 3A_u \oplus 3B_u). \quad (4.3)$$

A tabela de caracteres dos grupo de ponto $2/m$ (C_{2h}) esta representada na tabela 1 e revela informações acerca dos modos ativos Raman e IR. Os modos acústicos estão relacionados

Tabela 1 – Tabela de caracteres do grupo $2/m$ da referência (ROUSSEAU *et al.*, 1981)

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}$
A_u	1	1	-1	-1	T_z	
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	σ_{xz}, σ_{yz}
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y	

as translações da célula unitária, ou seja:

$$\Gamma_{acusticos} = A_u \oplus 2B_u, \quad (4.4)$$

e dessa forma, tem-se 261 modos ópticos de vibração, sendo 132 modos ativos no Raman e 129 modos ativos no IR.

$$\Gamma_{opticos} = 66A_g \oplus 66B_g \oplus 65A_u \oplus 64B_u. \quad (4.5)$$

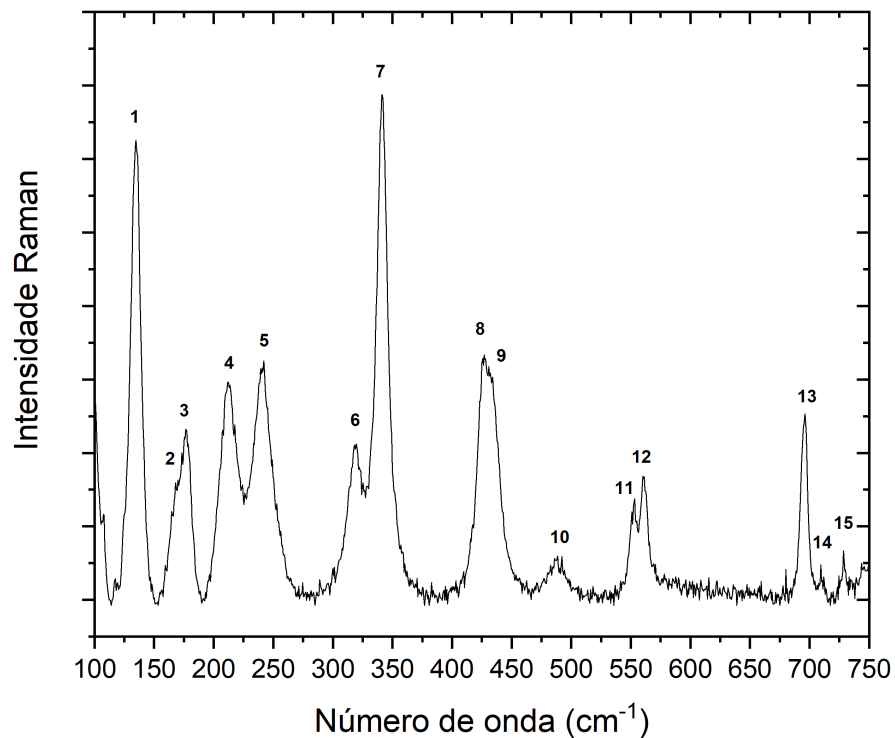
4.2.2 Espectroscopia Raman em condições ambiente

Aqui serão apresentados os resultados encontrados ao realizar procedimento de espectroscopia Raman na amostra de DL-norleucina. Com os resultados, uma tentativa de identificar os tipos de vibração encontradas foi feita comparando-os a modos semelhantes vistos em outros aminoácidos.

4.2.2.1 Região 1: 100 cm^{-1} a 700 cm^{-1}

Essa primeira região está representada no gráfico da Figura 26 e nela foi observada a existência de 15 modos normais de vibração. Nos aminoácidos, geralmente, as vibrações na região abaixo de 200 cm^{-1} são atribuídas a movimentos da rede cristalina como um todo e recebem o nome de modo de rede, ou modos externos. Para essa região é necessário um certo cuidado, já que ela não é bem delimitada e pode ser considerada maior ou menor em outros trabalhos, mas devido a falta de informação sobre, esse trabalho vai considerar os 3 modos que aparecem nessa área como modo de rede.

Figura 26 – Espectro Raman na faixa espectral entre $100\text{-}750\text{ cm}^{-1}$



Fonte: Produzida pelo autor

Os outros 12 modos que foram observados entre 200 e 735 cm^{-1} e suas classificações foram atribuídas, predominantemente, com base em modos similares encontrados nos aminoácidos isoleucina e leucina. O modo centrado por volta de 212 cm^{-1} foi relacionado a uma torção da unidade CH($\tau(\text{CH})$), de acordo com modo semelhante observado na DL-leucina (ABAGARO, 2012) e na DL-isoleucina (RÊGO *et al.*, 2019). De acordo com um modo observado na DL-isoleucina por volta de 238 cm^{-1} , a vibração localizada por volta de 240 cm^{-1} foi atribuída a uma combinação de deformações do esqueleto e torção da ligação CHN($\tau(\text{CHN})$). Logo a frente, duas outras bandas são observadas por volta de 319 e 342 cm^{-1} e ambas foram atribuídas a deformações da unidade CCN($\delta(\text{CCN})$) devido a vibrações semelhantes na DL-leucina. Na região entre 400 e 500 cm^{-1} foram encontrados 3 modos, sendo os dois primeiro juntos em uma banda larga entre 400 e 450 cm^{-1} , enquanto o terceiro esta localizado por volta de 489 cm^{-1} . Essa configuração é muito semelhante a encontrada na L-isoleucina (ALMEIDA, 2005), onde os modos foram classificadas como deformações da ligação CCC($\delta(\text{CCN})$), levando assim a igual classificação dos modos encontrados na DL-norleucina. Já os modos 11 e 12 que aparecem centrados por volta de 551 e 561 cm^{-1} tiveram suas classificações feitas com base em modos encontrados na DL-isoleucina (RÊGO *et al.*, 2019) e foram relacionados a uma combinação de deformações e estiramentos das unidades CC, CN e CO.

Para finalizar essa região, entramos na área tida como "impressão digital" da molécula, visto que é constantemente usada para identificar unicamente um material (JENKINS *et al.*, 2005). O modo 13 foi classificado como *wagging* da unidade de CO_2^- ($\omega(\text{CO}_2^-)$), de acordo com a vibração observada por volta de 683 cm^{-1} na DL-leucina (ABAGARO, 2012). Os modos seguintes, encontrados por volta de 709 e 728 possuem uma certa semelhança com modos encontrados na L-isoleucina (SABINO, 2010) e foram classificados, respectivamente, como *wagging* e deformações da unidade de CO_2^- . Assim, encerramos essa primeira região e todos os modos classificados até aqui estão dispostos na Tabela 2.

4.2.2.2 Região 2: 735 cm^{-1} a 1330 cm^{-1}

A segunda região, que varre de 735 cm^{-1} a 1330 cm^{-1} apresentou 19 modos, que estão representados na Figura 27. O primeiro modo é encontrado em torno de 771 cm^{-1} e foi classificado de acordo com a DL-isoleucina (RÊGO *et al.*, 2019), que possui em uma região próxima, modos compostos de uma combinação de estiramentos da unidade CC, $\nu(\text{CC})$, deformações do CO_2^- , $\delta(\text{CO}_2^-)$, e torções do CH, $\tau(\text{CH})$. A vibração do tipo $\delta(\text{CO}_2^-)$, também

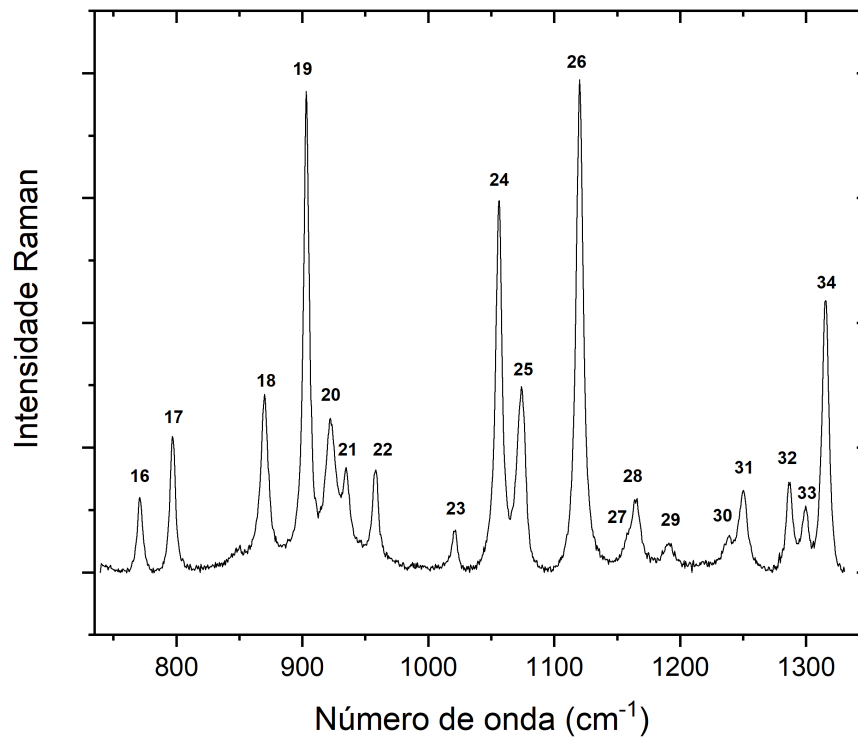
Tabela 2 – Identificação dos modos normais de vibração da DL-norleucina na região entre 100-735 cm^{-1}

	Localização de banda(cm^{-1})	Tipo de vibração
1	134,40	Rede
2	166,47	Rede
3	176,99	Rede
4	212,01	$\tau(CH)$
5	240,75	$\tau(CHN)$ + Deformações do esqueleto
6	319,04	$\delta(CCN)$
7	342,00	$\delta(CHN)$
8	424,72	$\delta(CCN)$
9	430,60	$\delta(CCN)$
10	489,20	$\delta(CCN)$
11	551,30	$\nu(CC) + \nu(NC) + \delta(OCC) + \delta(CCN)$
12	561,24	$\nu(CC) + \nu(NC) + \delta(OCC) + \delta(CCN)$
13	665,34	$\omega(CO_2^-)$
14	709,40	$\omega(CO_2^-)$
15	728,3	$\delta(CO_2^-)$

foi observada em torno de 802 cm^{-1} , fato que levou o modo em torno de 797 cm^{-1} observado na DL-norleucina a ser classificada também do tipo $\delta(CO_2^-)$. Continuando, a forma como os modos 18, 19, 20 e 21 apareceram no espectro da Figura 27 possui uma grande semelhança com modos que apareceram na DL-isoleucina (RÊGO *et al.*, 2019) e devido a isso, as classificações dos mesmo aconteceram em cima desses modos já conhecidos. As vibrações localizadas por volta de 869 e 903 foram classificadas como estiramentos da ligação CC($\nu(CC)$). Já os modos 20 e 21, centrados em 922 e 935, foram classificado como uma combinação de estiramentos das unidades de CC($\nu(CC)$) e CN($\nu(CN)$). O modo 22 foi classificado como estiramento de CC($\nu(CC)$), visto que uma sequencia de modos desse tipo foram observadas na DL-leucina no intervalo entre 950 e 1000 cm^{-1} (ABAGARO, 2012). Os três próximos modos também foram classificadas de acordo com modos encontrados na DL-leucina. O modo 23, foi associado a estiramentos da unidade CC($\nu(CC)$), o 24 como uma combinação de esticamentos de CC($\nu(CC)$) e CN($\nu(CN)$) e o 25 foi classificado como estiramentos da unidade CN($\nu(CN)$). Dessa forma, foi possível notar que todas as vibrações encontradas entre 800 cm^{-1} à 1100 cm^{-1} estão relacionadas a estiramentos das unidades CC e CN. Essa é uma característica comum nos aminoácidos em geral.

Analisando agora a região entre 1100 e 1200 cm^{-1} são observados 4 modos de vibração, semelhante ao que acontece com a DL-isoleucina. Novamente trabalhando em cima da referência (RÊGO *et al.*, 2019), foi atribuída ao modo localizada em 1120 cm^{-1} a combinação de deformação do CH, $\delta(CH)$, e torção do CNH, $\tau(CNH)$. Os outros 2 modos foram associados a

Figura 27 – Espectro Raman na faixa espectral entre 735-1330 cm^{-1}



Fonte: Produzida pelo autor

deformação da ligação CC , $\nu(CC)$, e ao balanço do NH_3^+ , $r(NH_3^+)$, respectivamente em 1164 e 1190 cm^{-1} . O modo 27, aparece como um "ombro" do modo centrado em 1164 e será classificado da mesma forma.

Encerrando a análise dessa última região, no intervalo entre 1200 e 1330 cm^{-1} encontram-se os últimos 5 modos. Os dois primeiros aparecem próximos um do outro. É possível notar que o modo 30 se apresenta como um "ombro" do modo 31, dificultando assim suas classificações. Na L-metionina uma vibração por volta de 1246 foi observada e classificado como do tipo $\delta(CH)$ (JÚNIOR, 2008) e, com isso, será atribuída a mesma classificação a ambos. Também devido a L-metionina, o modo 32 recebeu a mesma classificação, $\delta(CH)$, enquanto os dois últimos foram classificados como *wagging* do (CH) . Todos os modos desta região estão registrados na Tabela 3.

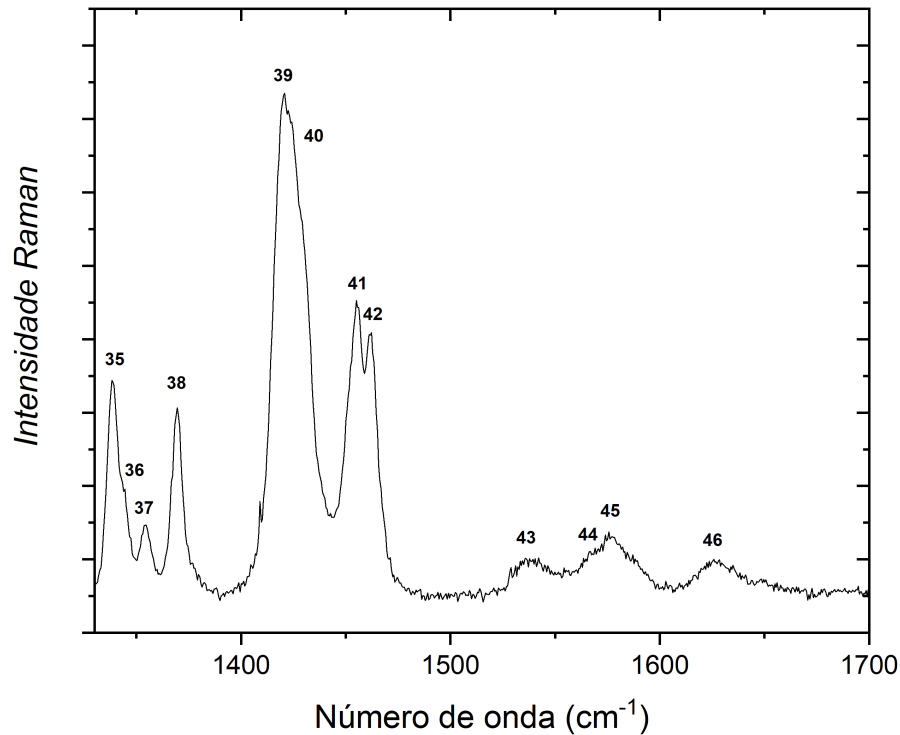
Tabela 3 – Identificação dos modos normais de vibração da DL-norleucina na região entre 735-1330 cm^{-1}

	Localização de banda(cm^{-1})	Tipo de vibração
16	771,14	$\nu(CC) + \delta(CO_2^-) + \tau(CH)$
17	797,03	$\delta(CO_2^-)$
18	869,88	$\nu(CC)$
19	903,22	$\nu(CC)$
20	922,48	$\nu(CC) + \nu(CN)$
21	935,03	$\nu(CC) + \nu(CN)$
22	957,99	$\nu(CC)$
23	1020,82	$\nu(CC)$
24	1056,02	$\nu(CC) + \nu(CN)$
25	1073,26	$\nu(CN)$
26	1120,20	$\gamma(CH) + \tau(CNH)$
27	1157,45	$\nu(CC)$
28	1164,79	$\nu(CC)$
29	1190,76	$r(NH_3^+)$
30	1238,34	$\delta(CH)$
31	1250,01	$\delta(CH)$
32	1286,57	$\delta(CH)$
33	1299,37	$\omega(CH)$
34	1338,86	$\omega(CH)$

4.2.2.3 Região 3: 1330 cm^{-1} a 1700 cm^{-1}

A terceira região oferece uma análise do intervalo de 1330 a 1700 cm^{-1} , onde foram observados 12 modos vibracionais. Estes modos estão representados na Figura 28. A região inicia com a observação de 4 modos muito próximos, sendo os dois primeiros praticamente sobrepostos. O modo 36 aparece como um "ombro" do modo centrado em 1338 cm^{-1} . Essa configuração converge com a encontrada na L-metionina (JÚNIOR, 2008) e foram atribuídas a ondulações do CH.

Chegando na região de 1400 cm^{-1} são observados dois modos vibracionais, 39 e 40, quase sobrepostos em um banda de alta intensidade seguidos de outra banda com dois modos logo acima de 1450 cm^{-1} . Na DL-isoleucina é observada essa mesma sequência, onde o primeiro modo foi atribuído a uma combinação de deformação do CH e de estiramento do CO, enquanto os demais foram atrelados a combinações de deformações dos grupos CH (RÊGO *et al.*, 2019). Assim, a classificação dos modos 39, 40, 41 e 42 foi realizada da mesma forma. Após essa sequência de 4 modos de intensidades elevadas, observam-se os últimos 4 modos da região, sendo todos eles de baixa intensidade. A L-metionina apresentou uma sequência muito similar a entrada entre 1500 e 1600 cm^{-1} (JÚNIOR, 2008), levando a classificação dos modos 43, 44 e 45

Figura 28 – Espectro Raman na faixa espectral entre 1330-1700 cm^{-1} 

Fonte: Produzida pelo autor

como deformações do NH_3^+ . Para finalizar, o modo 46 foi atrelado a estiramentos da unidade CO_2^- , de acordo com modo semelhante observado na l-leucina (SILVA *et al.*, 2020). Todas essas classificações estão registrados na tabela 4.

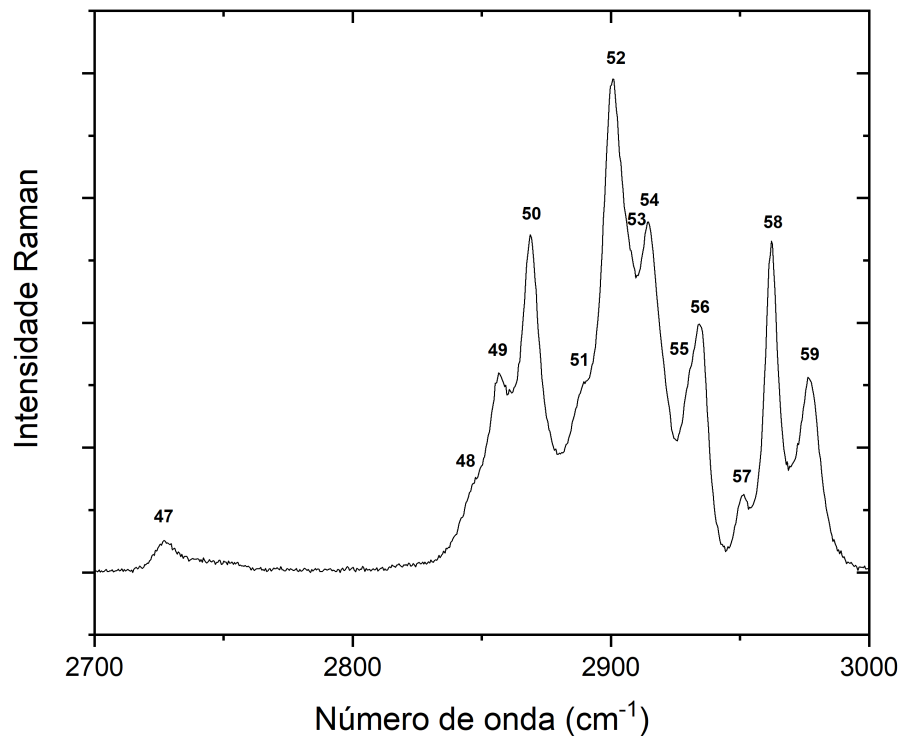
Tabela 4 – Identificação dos modos normais de vibração da DL-norleucina na região entre 1330-1700 cm^{-1}

	Localização da banda(cm^{-1})	Tipo de Vibração
35	1338,60	$\omega(CH)$
36	1344,90	$\omega(CH)$
37	1354,23	$\omega(CH)$
38	1369,46	$\omega(CH)$
39	1418,73	$\delta(CH)$
40	1424,76	$\nu(CO)$
41	1456,61	$\delta(CH)$
42	1463,68	$\delta(CH)$
43	1536,35	$\delta(NH_3^+)$
44	1566,31	$\delta(NH_3^+)$
45	1576,51	$\delta(NH_3^+)$
46	1629,2	$\nu(CO_2^-)$

4.2.2.4 Região 4: 2700 cm^{-1} a 3000 cm^{-1}

O espectro referente a região entre 2800 a 3000 cm^{-1} esta representado no gráfico da Figura 29. Nesta região foram observados 13 modos. O primeiro modo dessa região aparece isolado por volta de 2726 cm^{-1} . Ele não foi classificado, devido a falta de dados sobre ele na literatura. Uma característica que chama bastante atenção nesta região é o sistema de bandas altamente sobrepostas. Isso se deve ao alongamento da unidade de CH (JENKINS *et al.*, 2005) e é a característica mais intensa de um espectro Raman orgânico.

Figura 29 – Espectro Raman na faixa espectral entre 2700 - 3000 cm^{-1}



Fonte: Produzida pelo autor

As vibrações nesta região, normalmente estão relacionadas a estiramentos das unidade de CH, CH_2 e CH_3 . Bandas semelhantes foram encontradas em estudos prévios com a L-metionina (JÚNIOR, 2008) e com a DL-isoleucina (RÊGO *et al.*, 2019) e com isso, elas foram usadas com base pra classificar as bandas dessa ultima região. Os modos 48, 49 e 50 foram classificados igualmente como estiramentos da unidade de CH($\nu(\text{CH})$) devido a semelhança com modos observados da DL-isoleucina (RÊGO *et al.*, 2019). Para o modo centrado em 2889 cm^{-1} foi adotada a mesma classificação da DL-leucina, que apresentou um modo atribuído a

estiramentos das unidade de $CH_3(v(CH_3))$ nesse mesmo local (ABAGARO, 2012) . Seguindo, observa-se por volta de 2900 cm^{-1} o modo mais intenso desta região seguido de um modo centrado em 2906, que é observado como um "ombro" dele. Ambos foram classificados neste trabalho como estiramentos das unidades de $CH_3(v(CH_3))$ devido, novamente, a sua semelhança com resultados encontrados na DL-leucina. Agora, de acordo com um modo similar visto na L-metionina, o modo 54 foi classificado como estiramentos da unidade de $CH_2(v(CH_2))$.

Partindo para os últimos modos da região, foram observados estiramentos da unidade $CH_3(v(CH_3))$ por volta de 2935 cm^{-1} e estiramentos de $CH(v(CH))$ por volta de 2950, 2962 e 2976 cm^{-1} . Todas as classificações feitas foram listadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Identificação dos modos normais de vibração da DL-norleucina na região entre $2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$

	Localização da banda(cm^{-1})	Tipo de Vibração
47	2726,97	-
48	2845,90	$v(CH)$
49	2856,14	$v(CH)$
50	2869,03	$v(CH)$
51	2889,24	$v(CH_3)$
52	2900,64	$v(CH_3)$
53	2906,78	$v(CH_3)$
54	2914,23	$v(CH_2)$
55	2928,86	$v(CH_2)$
56	2935,26	$v(CH_3)$
57	2952,69	$v(CH)$
58	2962,17	$v(CH)$
59	2976,28	$v(CH)$

4.3 Resultados obtidos sob variação de temperatura

Nesta seção, serão apresentados os resultados relativos a variação de temperatura no espectro vibracional da DL-norleucina. As medidas foram iniciadas com a amostra em condições ambientes de temperatura e pressão e encerradas após seu resfriamento a 13 K, onde novas medidas eram realizadas a cada 15 K. Como foi mencionado na seção 2.1.1, medidas de DSC apresentaram que uma mudança de fase, $\alpha \rightarrow \beta$, ocorre a baixas temperatura, mas sua temperatura de transição ainda não está bem definida, visto que após algumas medidas utilizando diferente monocristais, ela se apresentou em diferentes temperaturas.

4.3.1 Região 1: 100 a 735 cm^{-1}

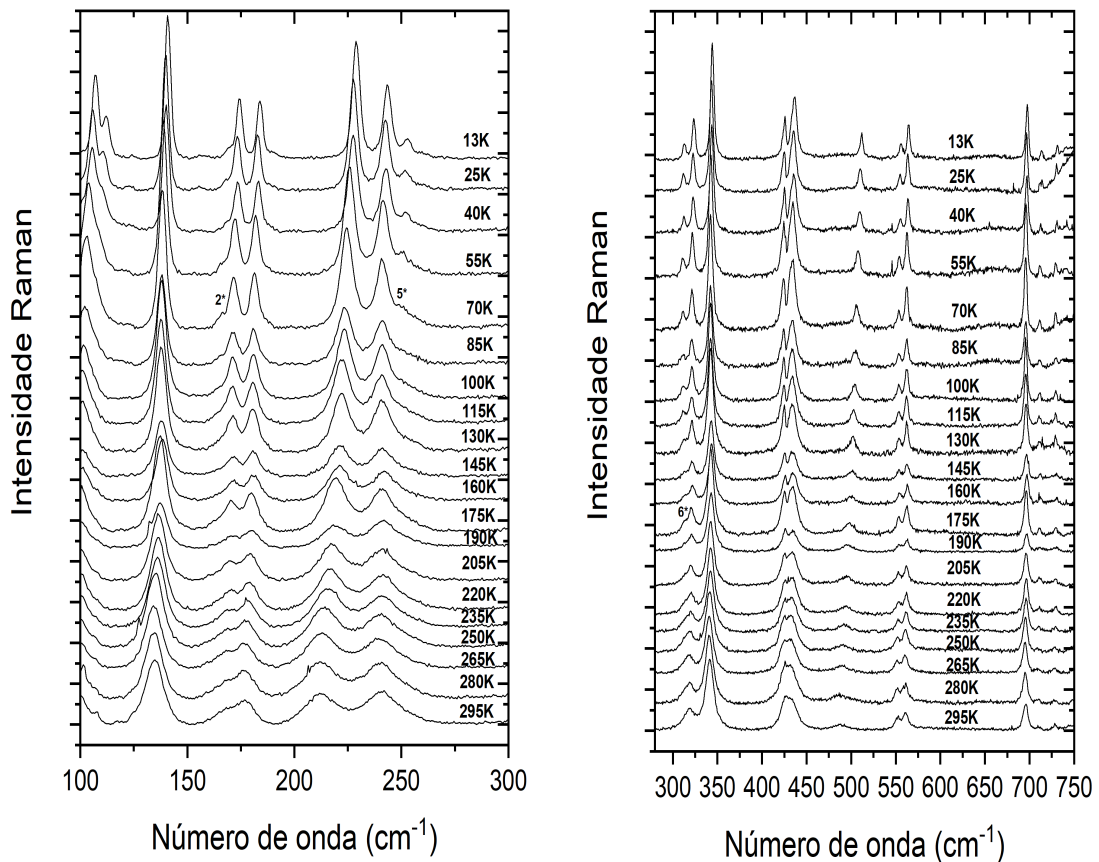
Esse região foi dividida em duas partes na Figura 30 para facilitar a visualização dos modos e como eles evoluem ao diminuir a temperatura. O primeiro modo aparece por volta de 134 cm^{-1} , inicialmente com uma aparência mais larga, mas nas medidas seguintes com a temperatura mais baixa, ele torna-se mais estreito e ganha intensidade.

Os dois modos seguintes, são encontrados numa banda larga antissimétrica e foram numeramos como 2 e 3 na sessão anterior. Ambos ganham intensidade e se tornam modos estreitos e bem definidos com a diminuição da temperatura. Em 175 K, os dois já estão completamente separados e praticamente com a mesma intensidade. Quando a temperatura chega a 70 K, é possível notar que o segundo modo se torna assimétrico e com isso acredita-se que um novo modo aparece a sua esquerda. Essa característica permanece até o final, onde temos um modo assimétrico centrado por volta de 174 e seguido a sua direita pelo modo 3 simétrico e totalmente separado do segundo.

Encerrando essa primeira parte, tem-se mais dois modos largos que ao diminuir a temperatura tornam-se estreitos e mais intensos, sendo que o ultimo deles ganha um aspecto assimétrico por volta de 70 K e aos 55 K, um modo diferente de baixa intensidade já esta praticamente separado do seu antecessor.

Agora observando o segundo gráfico da Figura 30, encontram-se os espectros da região entre 300 e 750 cm^{-1} . Esta região inicia com dois modos, centrados por volta de 319 e 342 cm^{-1} , sendo que a segunda ganha intensidade e fica mais estreita a medida que a temperatura diminui. O primeiro modo ganha um "ombro" em 175 K e em 70 K já é possível notar os dois modos completamente divididos.

Figura 30 – Espectros Raman das regiões entre 100 e 300 cm^{-1} e 300 750 cm^{-1} , com diversos valores de temperatura.

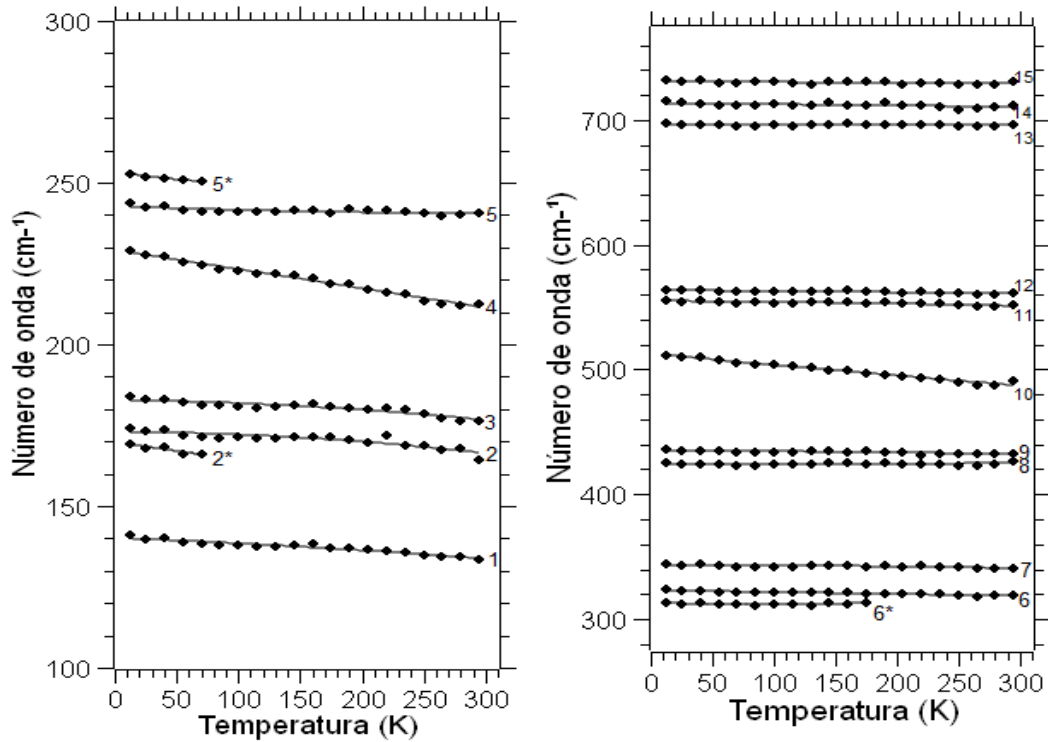


Fonte: Produzida pelo autor

Entre 400 e 450 cm^{-1} é observado uma banda larga que foi ajustada com dois picos. A medida que temperatura diminui, é possível notar esses dois picos se separando e a 13 K, eles estão praticamente separados. Entre eles também é possível observar uma inversão de intensidade em 175 K. Seguindo nesta região, o modo de baixa intensidade localizado por volta de 489 cm^{-1} ganha intensidade a medida que a temperatura diminui e com isso passa a se destacar na região. Outra característica que pode ser mencionada nessa região, são nos modos seguintes, que estão centradas entre 550 e 575 cm^{-1} . Os dois modos estão muito próximos e com intensidades semelhantes em condições ambientes, mas a medida que novas medidas são realizadas com temperaturas mais baixas, é possível notar o aumento da intensidade do modo centrado por volta de 561 cm^{-1} , enquanto o seu vizinho permanece com a intensidade sem grandes alterações.

Os últimos 3 modos dessa região não sofreram grandes alterações com a modificação da temperatura. Com isso, a evolução da frequência com a diminuição da temperatura nestas duas regiões esta representada na Figura 31 e os coeficientes dos ajustes estão listados na Tabela 6.

Figura 31 – Desenvolvimento dos modos normais com o aumento da temperatura na região entre 100 e 750 cm^{-1} .



Fonte: Produzida pelo autor

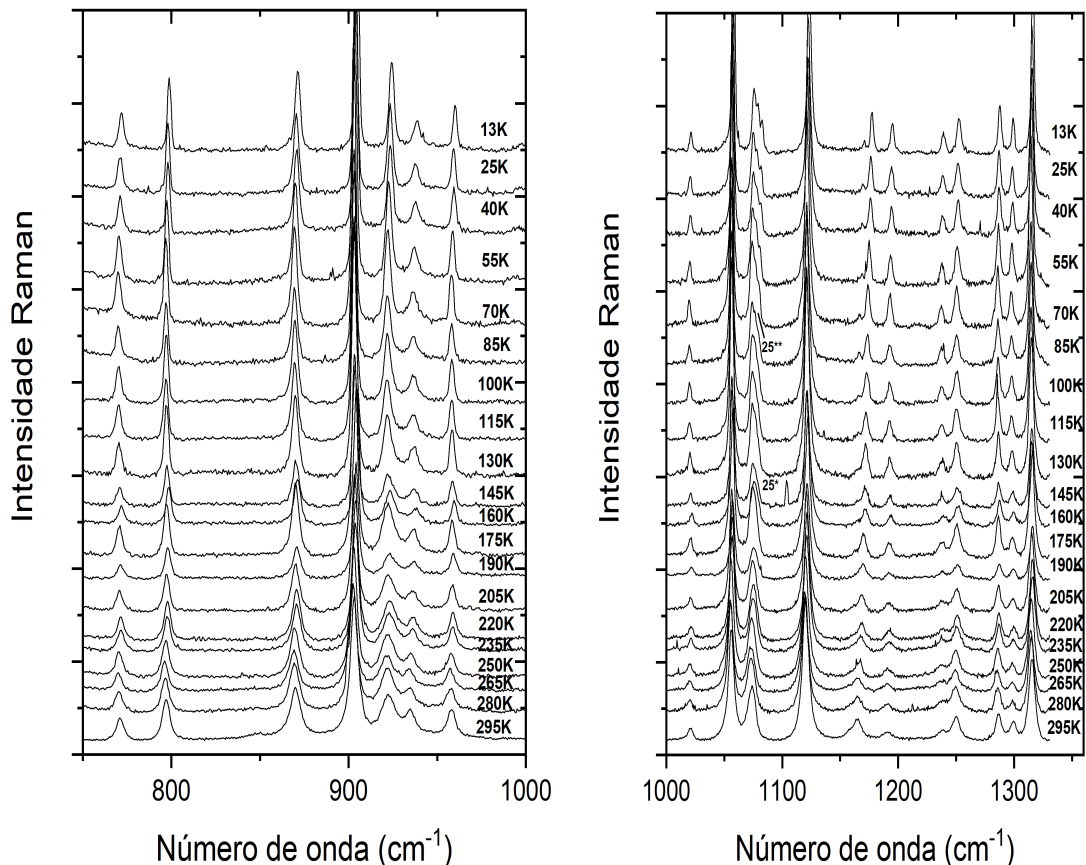
Tabela 6 – Coeficientes dos ajustes lineares e parabólicos ($A = a_0 + a_1x + a_2x^2$) para os modos Raman em função da temperatura para o cristal de DL-norleucina nas regiões espectrais entre 100 cm^{-1} e 750 cm^{-1} .

-	a_0	a_1	a_2
1	140,18	-0,01495	-
2*	169,76	-0,05530	-
2	172,92	-0,00138	-
3	182,86	-0,00531	-
4	229,12	-0,05846	-
5	242,76	-0,01414	-
5*	253,64	-0,07299	0,0004
6*	313,40	-0,03683	0,00019
6	323,23	-0,01712	-
7	343,27	-0,00054	-
8	424,52	-0,00705	-
9	435,43	-0,00774	-
10	512,75	-0,09404	-
11	555,05	-0,00646	-
12	563,65	-0,00876	-
13	696,60	-0,00533	-
14	713,63	-0,01051	-
15	731,66	-0,01461	-

4.3.2 Região 2: 735 a 1330cm^{-1}

A segunda região a ser analisada compreende o intervalo entre 735 e 1330cm^{-1} . Essa é uma região do espectro que apresenta um grande número de modos, então, como foi feito anteriormente, ela foi dividida em outros dois intervalos para facilitar a sua análise. A Figura 32 apresenta os espectros que serão analisados nesta seção. Os dois primeiros modos aparecem logo no início, antes dos 800cm^{-1} e estão um pouco isolados dos outros. Ambos ganham intensidade e ficam mais estreitos a medida que diminui-se a temperatura da amostra. O modo seguinte, por volta de 870cm^{-1} segue a mesma tendência.

Figura 32 – Espectro Raman da região entre 750 e 1330cm^{-1} com diversos valores de temperatura.



Fonte: Produzida pelo autor

A partir de 900cm^{-1} , inicia-se uma sequência de modos, todos muito próximos, que fazem parte região de estiramentos das unidades de CN e CC. Todos evoluem seguindo a mesma tendência, onde tem-se pouco variação na frequência, um aumento na intensidade e um estreitamento da largura dos modos.

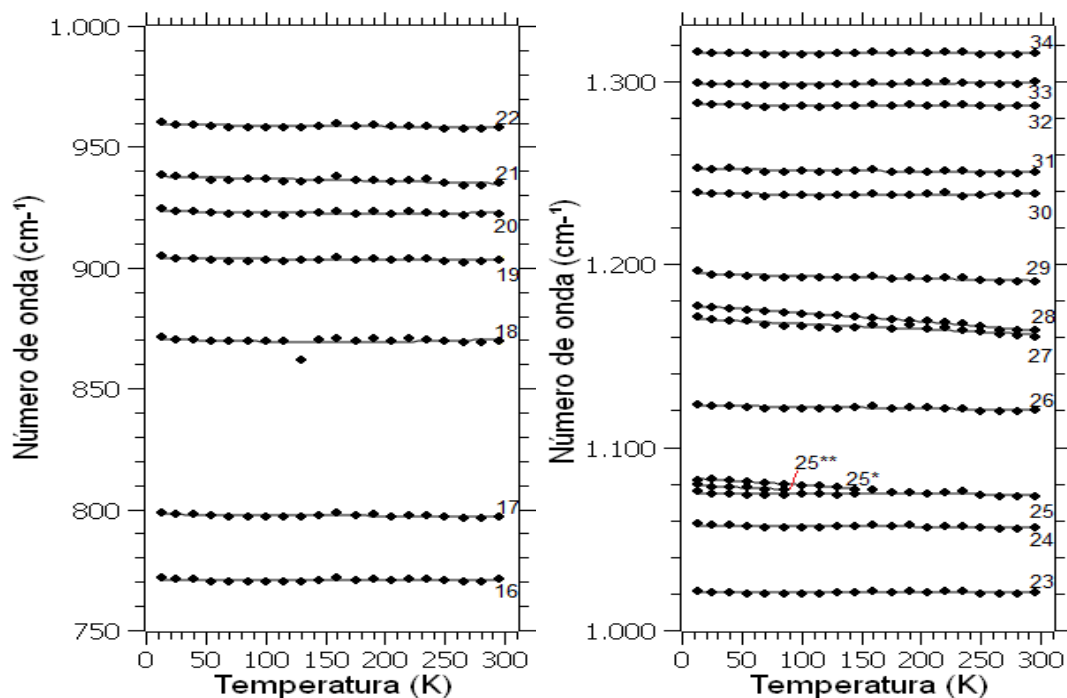
Iniciando agora a análise dos modos observados na região entre 1000 e 1330cm^{-1} ,

continua-se na região dos estiramentos das unidade de CN e CC, que vai até 1100 cm^{-1} , onde encontram-se 3 modos, sendo que os dois primeiros seguem a tendência dos anteriores. A primeira modificação observada foi no modo centrado por volta de 1074 cm^{-1} . Na medida realizada a 145 K é possível notar uma assimetria no modo, indicando um segundo pico a direita, que fica mais nítido nas medidas seguintes com temperaturas menores. Em 85 K, um terceiro modo foi notado junto com os dois anteriores. Os 3 modos ficam nítidos na última medida. É possível que os os dois modos que apareceram já estivessem presentes na medida inicial com menor intensidade, sobrepostos pelo de maior intensidade.

Seguindo nesta região, encontra-se um modo intenso que praticamente não sofre modificação com a variação da temperatura. Na sequência, observa-se uma banda de baixa intensidade entre 1150 e 1700 cm^{-1} , que foi ajustada com dois modos. O modo mais intenso, localizado a esquerda da banda ganha intensidade e fica mais estreito, separando-se do outro. Em 85 K os dois modos já estão totalmente separados.

Os demais modos dessa região não sofreram grandes modificações, como é possível observar no gráfico de frequência por temperatura, representado na Figura 33. Os coeficientes dos ajustes estão listados na Tabela 7

Figura 33 – Desenvolvimento dos modos normais com o aumento da temperatura na região entre 750 e 1330 cm^{-1} .



Fonte: Produzida pelo autor

Tabela 7 – Coeficientes dos ajustes lineares e parabólicos ($A = a_0 + a_1x + a_2x^2$) para os modos Raman em função da temperatura para o cristal de DL-norleucina nas regiões espectrais entre 750 cm^{-1} e 1330 cm^{-1} .

-	a_0	a_1	a_2
16	770,97	-0,00328	-
17	797,95	-0,00421	-
18	870,71	-0,01978	-
19	903,81	-0,00287	-
20	923,43	-0,00965	-
21	937,83	-0,01042	-
22	959,17	-0,00382	-
23	1020,41	0,00267	-
24	1057,23	-0,00248	-
25	1074,32	0,01	-
25*	1079,78	-0,04715	0,00016
25**	1083,03	-0,03317	-
26	1122,68	-0,00705	-
27	1170,085	-0,02825	-
28	1177,40	-0,03948	-
29	1194,95	-0,01732	-
30	1238,63	-0,01068	-
31	1251,95	-0,00897	-
32	1287,06	-0,00537	-
33	1298,29	-0,00261	-
34	1315,32	-0,00187	-

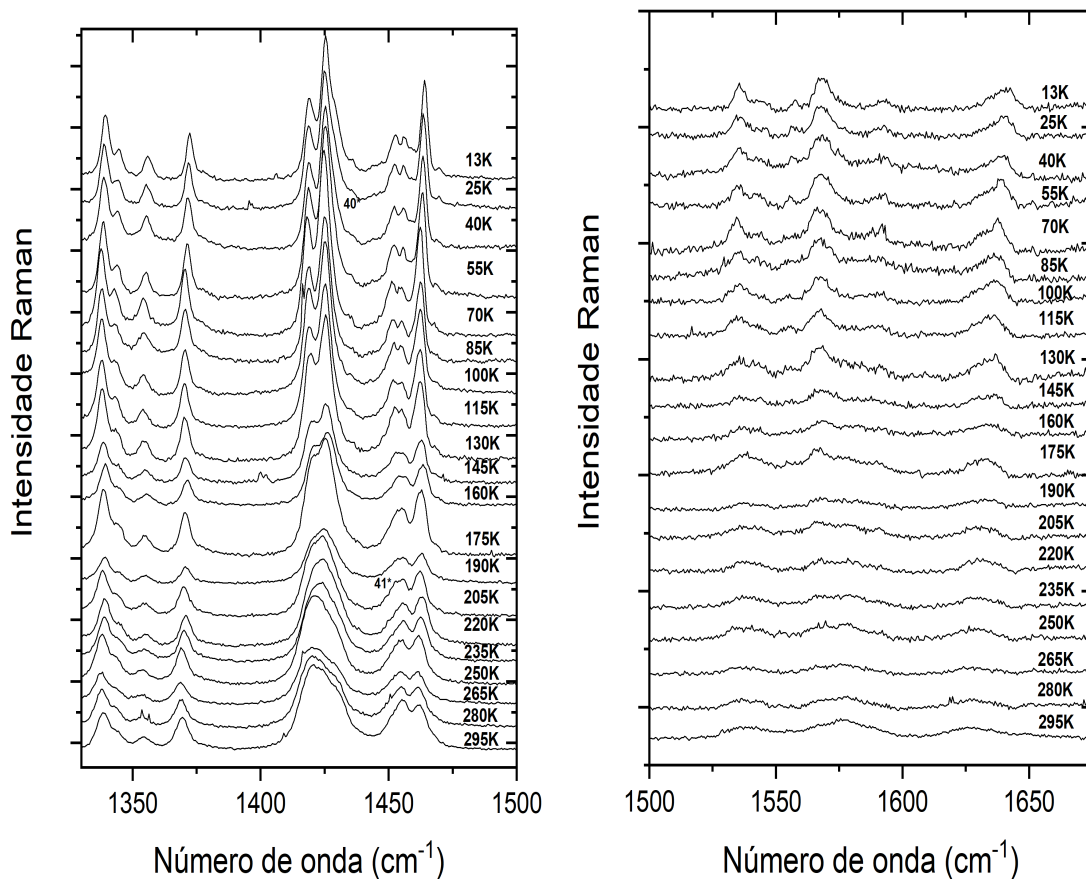
4.3.3 Região 3: $1330 \text{ a } 1700 \text{ cm}^{-1}$

Na Figura 34 estão representados os espectros da região entre $1330 \text{ a } 1700 \text{ cm}^{-1}$. Os dois primeiros modos estão numa banda larga. Com a diminuição da temperatura, os dois modos permanecem próximos, porém a banda fica mais intensa e estreita. Na sequência, por volta de 1354 cm^{-1} um modo de baixa intensidade em temperatura ambiente, ganha intensidade e começa a se destacar no espectro ao diminuir a temperatura da amostra. O mesmo acontece com o modo seguinte.

Continuando a análise do espectro, chega-se a banda mais larga e intensa desse região, que foi ajustada com dois modos entre $1400 \text{ e } 1450 \text{ cm}^{-1}$. Ao diminuir a temperatura observa-se uma inversão de intensidade na medida em 220 K, que se mantém até o final, e um "ombro" ao lado direito do modo de maior intensidade na medida de 40 K, que trás a suspeita do surgimento de um novo modo naquele local. O "ombro" ganha forma nas medidas seguinte e torna-se mais claro na medida de 13 K.

Os últimos modos desta primeira parte, aparecem próximos, quase sobrepostos entre

Figura 34 – Espectros Raman das regiões entre $1330\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ e $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, com diversos valores de temperatura.

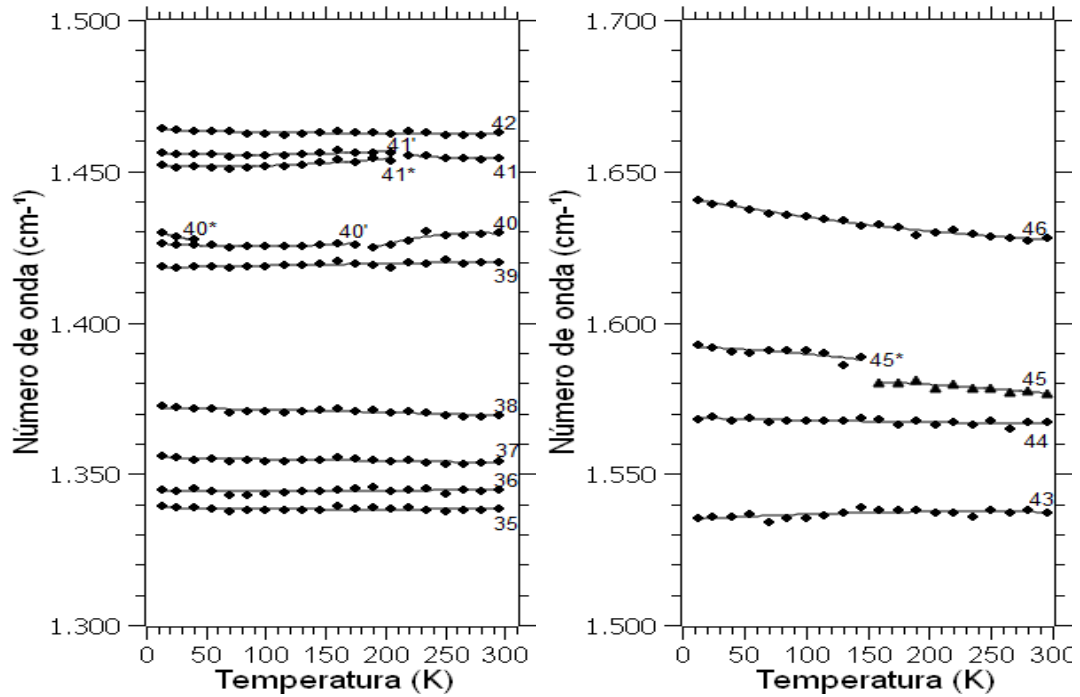


Fonte: Produzida pelo autor

1450 e 1475 cm^{-1} . Na medida a 205 K , é possível notar que o pico do primeiro modo fica reto, sugerindo a divisão do mesmo em dois modos. Fato que fica claro na medida a 130 K . Na última medida, os dois modos já estão bem divididos. O último modo ganha bastante intensidade e fica mais estreito.

Avançando mais um pouco na região espectral, observa-se os modos encontrados entre 1500 e 1700 cm^{-1} . Os modos desta região, são todos de baixa intensidade e devido a essa característica são difíceis de analisar. Na medida em 295 K , foram considerados quatro bandas. Dessa forma, observando o desenvolvimento desses modos, é possível notar que todos ganham intensidade, de forma que a 13 K , todos estão um pouco mais nítidos. Por volta de 1560 e 1600 cm^{-1} , esta localizado uma banda um pouco mais larga que foi ajustada com dois modos. Na medida de 145 K , é possível notar uma mudança de comportamento no segundo modo dessa banda, que desloca-se para a esquerda, separando-se do primeiro modo. Esse comportamento esta representado no gráfico da Figura 35 que contém a evolução dos modos vibracionais com a frequência. Os coeficientes dos ajustes utilizados estão listados na Tabela 8.

Figura 35 – Desenvolvimento dos modos normais com o aumento da temperatura na região entre 1330 e 1700 cm^{-1} .



Fonte: Produzida pelo autor

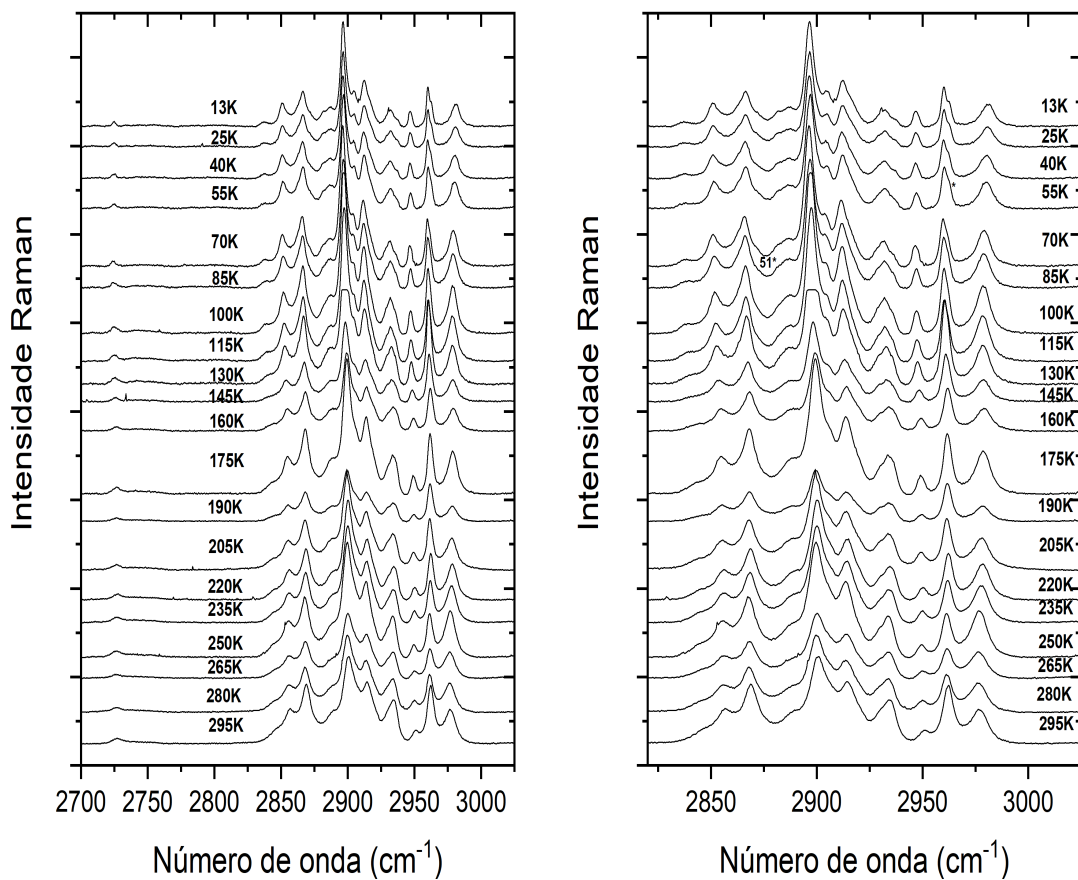
Tabela 8 – Coeficientes dos ajustes lineares e parabólicos ($A = a_0 + a_1x + a_2x^2$) para os modos Raman em função da temperatura para o cristal de DL-norleucina nas regiões espectrais entre 1330 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} .

-	a_0	a_1	a_2
35	1338,85	-0,00668	-
36	1344,21	-0,00170	-
37	1355,37	-0,00588	-
38	1371,76	-0,00502	-
39	1418,09	0,00682	-
40	1380,76	0,35141	-0,00063
40-	1426,31	-0,02441	0,00013
40*	1431,98	-0,19480	0,00201
41	1.482,43	-0,20509	0,00037
41-	1.456,14	-0,01538	-
41*	1.451,84	-0,01237	0,00011
42	1.463,76	-0,01103	-
43	1.534,72	0,02335	-
44	1.568,51	-0,00913	-
45	1.592,05	-0,01386	-0,00011
45*	1.581,97	-0,00042	-
46	1.641,39	-0,07393	-

4.3.4 Região 4: 2700 a 3000 cm^{-1}

Entrando na última região trabalhada, a Figura 36 apresenta os espectros Raman da DL-norleucina para diferentes temperaturas. É possível perceber que o modo isolado, por volta de 2725 cm^{-1} , se mantém sem muita alteração até o final das medidas.

Figura 36 – Espectro Raman da região entre 2700 e 3000 cm^{-1} com diversos valores de temperatura.

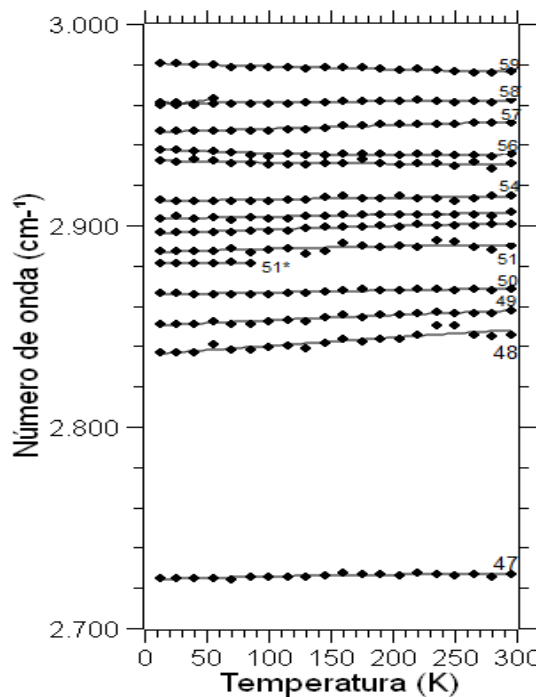


Fonte: Produzida pelo autor

A partir de 2800 cm^{-1} , tem-se o início da região de estiramentos das unidade de CH. O segundo gráfico da Figura 36, mostra com mais detalhe essa região. Por ser uma região com muitos modos sobrepostos, existe a possibilidades de modos que sempre estiveram presentes tornarem-se visíveis ao diminuir a temperatura, devido a tendencia de aumento da intensidade e estreitamento dos modos. Os três primeiros modos que aparecem, se mantém até o final, sem muita alteração. Antecedendo 2900 cm^{-1} , é observado que o modo de baixa intensidade, inicialmente ajustado como um único modo, se divide em dois outros modos quando a medida em 85 K é realizada. Nas medidas seguintes, com temperaturas mais baixas, o aparecimento desse outro modo se confirma com a sua manutenção até o final.

Por volta de 2900 cm^{-1} , encontra-se o modo mais intenso da região. ele esta em uma banda assimétrica que foi ajustada em dois modos, que se mantém até o final. O modo encontrado por volta de 2912 cm^{-1} também permanece até o final das medidas. Na sequência, encontra-se um outro modo mais largo ajustado em dois modos. Eles permanecem muito próximos e não sofrem grandes modificações. Os três últimos modos, com exceção do penúltimo que apresentou um "ombro" nas medidas a 55 K, também permanecem sem grandes modificações. O desenvolvimento da frequência desses modos com a temperatura estão representadas na Figura 37. Os coeficientes dos ajustes utilizados estão listados na Tabela 9.

Figura 37 – Desenvolvimento dos modos normais com o aumento da temperatura na região entre 2700 e 3000 cm^{-1} .



Fonte: Produzida pelo autor

4.3.5 Discussão dos resultados

Observando os resultados das medidas de espalhamento Raman em função da temperatura como um todo, é possível notar as bandas ficando mais intensas e estreitas com a diminuição da temperatura. A frequência da grande maioria dos modos apresentaram um comportamento linear. Ao observar os gráficos do número de onda por temperatura, são observados apenas 3 modos com comportamento não linear (40, 41 e 45). O modo 45 esta numa região de

Tabela 9 – Coeficientes dos ajustes lineares e parabólicos ($A = a_0 + a_1x + a_2x^2$) para os modos Raman em função da temperatura para o cristal de DL-norleucina nas regiões espectrais entre 2700 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} .

-	a_0	a_1	a_2
47	2.723,97	0,01980	-
48	2.835,69	0,04519	-
49	2.849,86	0,03105	-
50	2.865,50	0,01122	-
51*	2.881,19	0,01008	-
51	2.886,30	0,02319	-
52	2.895,72	0,02342	-
53	2.903,07	0,01199	-
54	2.911,84	0,01013	-
55	2.932,20	-0,01270	-
56	2.937,84	-0,02727	-
57	2.946,11	0,01767	-
58	2.960,40	0,00640	-
59	2.980,50	-0,01677	-

baixa intensidade e com isso não fornece informações suficientes para inferir qualquer modificação na estrutura da nossa amostra. Enquanto isso, os modos 40 e 41 estão em bandas largas compostas ajustadas com mais de um modo. Dessa forma, o comportamento não linear nas suas frequências pode estar ligada a imprecisões nos fits. A característica que mais chama a atenção nos resultados em função da temperatura é o aparecimento de alguns modos, que podem indicar modificações na estrutura da molécula. As primeiras modificações a chamar atenção acontecem na medida de 175 K, com o surgimento de um novo modo à esquerda do modo nomeado como 6, que foi atribuído a deformações da unidade de CCN. Nas medidas seguintes, novas modificações foram observadas em 145 K, agora à direita do modo 25, que passa a apresentar uma assimetria na sua forma, indicando um novo modo. Essas mudanças no espectro entre 175 e 145 podem indicar uma possível mudança conformacional nesse intervalo de temperatura. Novas modificações significativas no espectro voltam a surgir nas medidas abaixo de 100 K. Na medida a 70 K, uma nova modificação na banda do modo 25 é observada e ela passa a ser ajustada com 3 modos. Também a 70 K, à direita do modo 5, que está relacionado a uma torção na unidade CHN, passa a ser observado um novo modo, que ganha intensidade nas medidas seguintes. Na medida de 55 K, o modo 58, relacionado a estiramentos CH, passa a apresentar uma característica assimétrica, indicando ali o surgimento de um novo modo. Já na medida seguinte, o modo 40, relacionado a estiramento da unidade CO, também passa a apresentar essa característica assimétrica. Dessa forma, uma mudança conformacional também pode ter acontecido nesse intervalo. Acreditamos

que as modificações observadas em torno de 175 K possam estar associadas a transição da fase α para β reportada na literatura (SMETS *et al.*, 2015), e as modificações observadas em torno de 70 K seria uma nova transição ainda não reportada (na literatura a temperatura mais baixa que fase β foi reportada é 120 K (DALHUS; GÖRBITZ, 1996)). Apesar dos indicativos, tais mudanças só podem ser confirmadas após realizadas medidas de difração de raio-x.

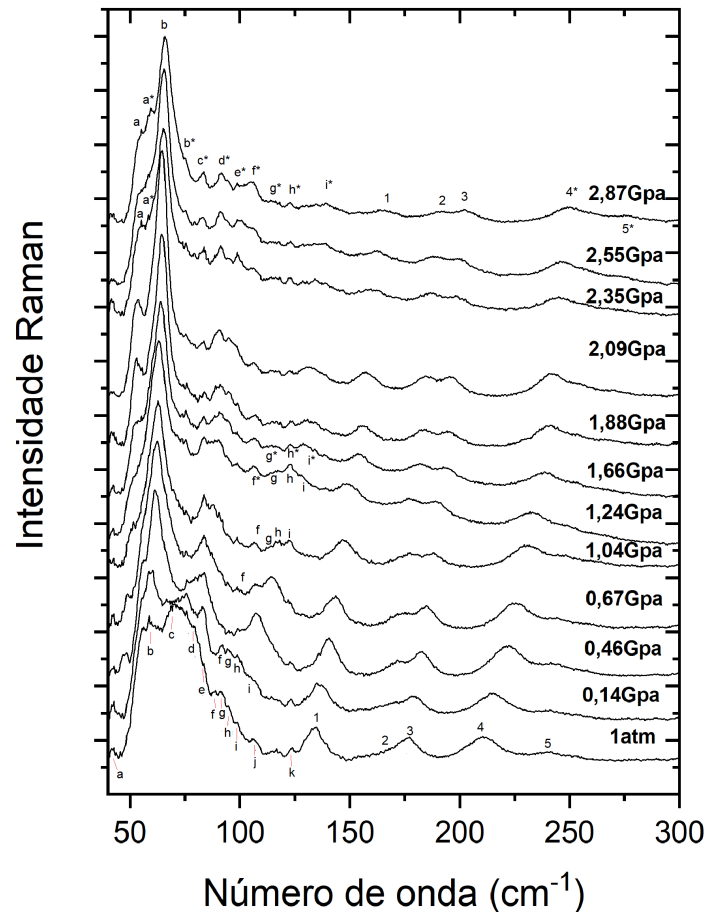
4.4 Resultados obtidos sob variação de pressão

Nesta sessão, serão apresentados os espectros obtidos e uma análise sobre o desenvolvimento dos modos observados a condições ambiente com o aumento da pressão. Inicialmente as medidas foram realizadas até uma pressão de 2,87 GPa.

4.4.1 Região 1: 40 cm^{-1} a 235 cm^{-1}

A Figura 38 apresenta o desenvolvimento das bandas Raman da DL-norleucina com o aumento da pressão. Na análise feita à pressão ambiente, as medidas iniciam a partir dos 100 cm^{-1} , com isso não foi possível observar o espectro abaixo desse valor sem a influencia da célula de pressão. Assim, foi utilizado como referencia para esses modos o trabalho de conclusão de curso do próprio autor (SILVA, 2019). Nesta região serão considerados 17 modos, sendo 11 deles presentes numa banda larga entre 40 e 110 cm^{-1} .

Figura 38 – Espectro Raman da região entre 40 e 300 cm^{-1} com diversos valores de pressão.

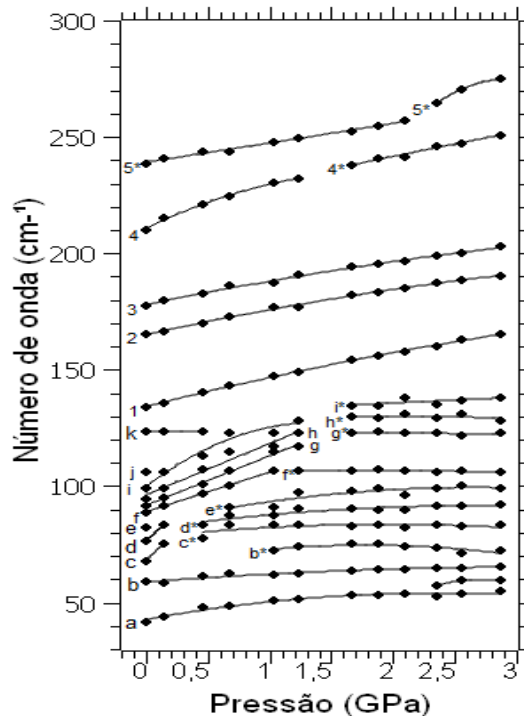


Fonte: Produzida pelo autor

No espectro a pressão ambiente, por volta de 70 cm^{-1} , observa-se o modo de maior intensidade, mas já na medida a $0,14\text{ GPa}$, é observada uma inversão na intensidade relativa com o modo centrado por volta de 58 cm^{-1} , que ganha intensidade e fica mais estreito. Outra característica observada, foi no primeiro modo desta região, que ganha intensidade e se desloca para direita com o aumento da pressão e por volta de $2,35\text{ GPa}$, é possível notar um segundo modo surgindo a sua direita. A principal característica desta banda larga, é que os modos sobrepostos começam deslocar-se para a direita, levando a uma separação dos mesmos. Por volta de $0,44\text{ GPa}$, já é possível nota-lá dividida em 3 bandas, sendo que a terceira está ganhando intensidade até então. Na medida seguinte, à $0,67\text{ GPa}$, essa banda passa então a perder intensidade. Essa tendencia também é seguida pelos dois modos ajustados na banda que esta localizada por volta de 175 cm^{-1} .

O desenvolvimento dos modos com o aumento da pressão estão representados no gráfico da Figura 39, enquanto os coeficientes utilizados nos ajustes estão listados na Tabela 10.

Figura 39 – Desenvolvimento dos modos normais com o aumento da pressão na região entre 40 e 300 cm^{-1} .



Fonte: Produzida pelo autor

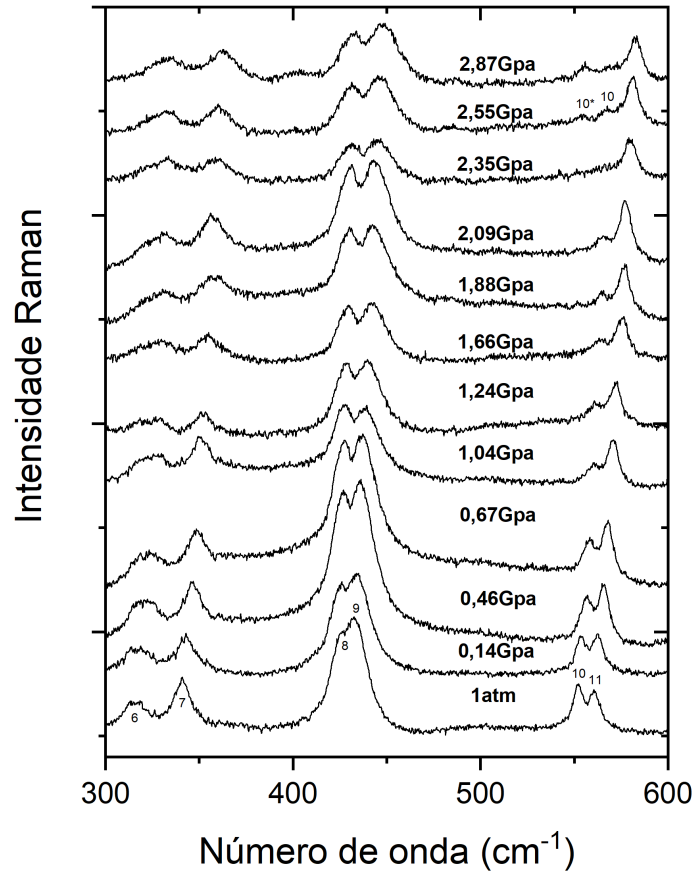
Tabela 10 – Coeficientes dos ajustes lineares e parabólicos ($A = a_0 + a_1x + a_2x^2$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal de DL-norleucina nas regiões espectrais entre 40 cm^{-1} e 235 cm^{-1} .

-	a_0	a_1	a_2
a	42,75	9,55722	-2,01977
a*	-88,01	108,94447	-20,06009
b	58,82	4,02789	-0,62253
b*	65,36	10,37624	-2,90566
c	67,88	53,14285	-
c*	77,78	5,94569	-1,52373
d	76,33	49,64285	-
d*	81,58	7,41720	-1,37270
e	83,55	11,96429	-2,25418
e*	89,03	28,27971	-4,66336
f	88,94	17,00728	-
f*	107,23	-0,35158	-
g	91,68	21,28105	-
g*	123,95	-0,54694	-
h	96,21	22,06008	-
h*	131,07	-0,56466	-
i	99,83	39,79134	-14,38244
i*	130,63	2,52563	-
j	106	-	-
k	123,36	-0,29852	0,60170
1	134,15	13,34492	-0,88510
2	165,05	11,62493	-0,96241
3	177,94	10,84138	-0,80686
4	210,71	25,60355	-6,68547
4*	219,28	11,49766	-0,17436
5	238,75	8,08402	0,11609
5*	14,69	176,89	-30,06009

4.4.2 Região 2: 235 cm^{-1} a 600 cm^{-1}

A Figura 40 mostra os espectros Raman do cristal de DL-norleucina na região espectral entre 300 e 600 cm^{-1} em diversas pressões (desde a pressão ambiente até $2,87 \text{ GPa}$). No espectro em pressão ambiente é possível observar 6 modos que continuam a ser observados até $2,87 \text{ GPa}$. Com o aumento da pressão observa-se uma nítida diminuição da intensidade de todos os modos. É interessante destacar ainda que em $0,46 \text{ GPa}$ ocorre um inversão de intensidade relativa entre os dois modos centrados em torno de 550 cm^{-1} . Com a elevação da pressão os modos se afastam e para valores de pressão superiores a $2,35 \text{ GPa}$ o modo em 551 cm^{-1} (classificado tentativamente como uma combinação de estiramentos e deformações das unidades CC, CO e CN (RÊGO *et al.*, 2019)) praticamente não é mais visto, devido a

Figura 40 – Espectro Raman da região entre 300 e 600 cm^{-1} com diversos valores de pressão.

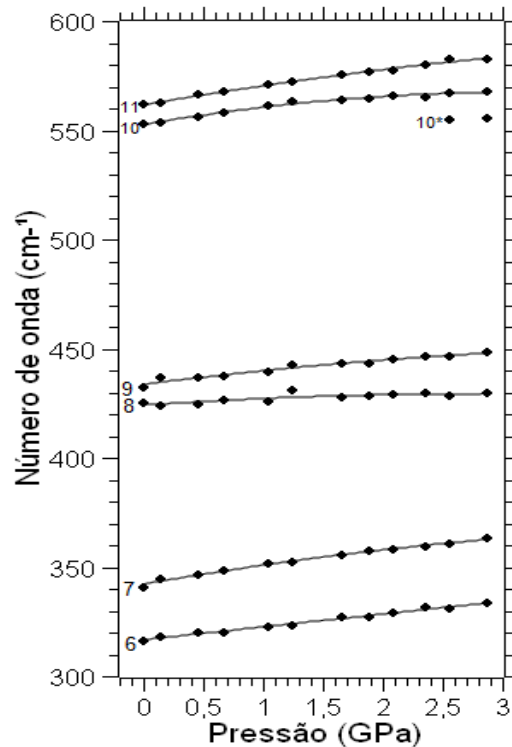


Fonte: Produzida pelo autor

sua intensidade muito baixa. Ao mesmo tempo, é possível notar o surgimento de um modo a esquerda, que antes não era percebido.

Os demais modos dessa região aparentam comportar-se de maneira linear e não sofrem grandes alterações com o aumento da pressão. A Figura 41 mostra o comportamento da frequência dos modos desta região em função da pressão, que evoluíram de maneira contínua com o aumento da pressão. Os coeficientes dos ajustes feitos para construir esse gráfico estão disponíveis na tabela 11.

Figura 41 – Desenvolvimento dos modos normais com o aumento da pressão na região entre 300 e 600 cm^{-1} .



Fonte: Produzida pelo autor

Tabela 11 – Coeficientes dos ajustes lineares e parabólicos ($A = a_0 + a_1x + a_2x^2$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal de DL-norleucina nas regiões espectrais entre 235 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .

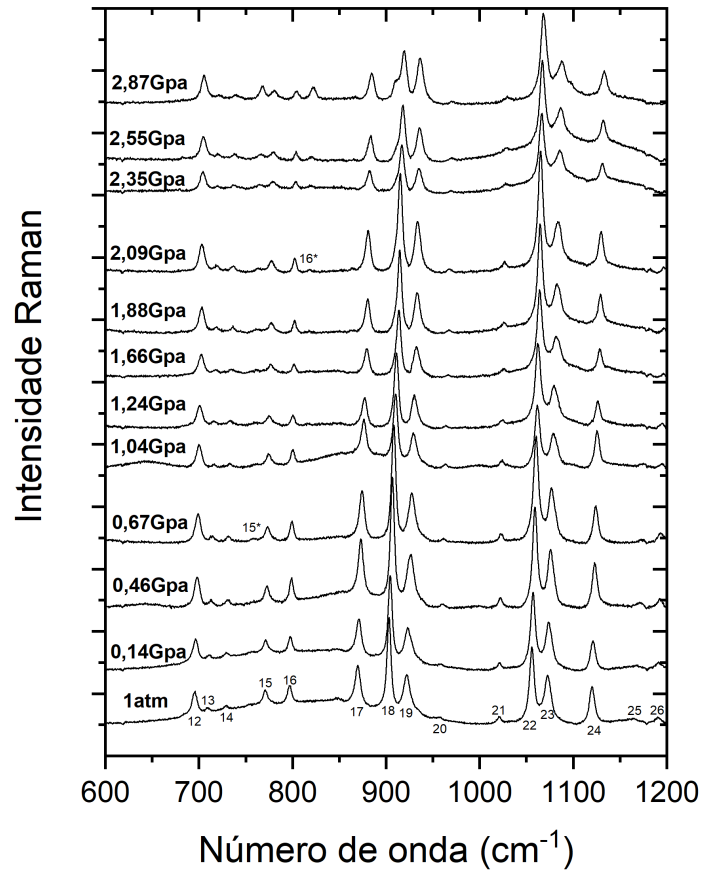
-	a_0	a_1	a_2
6	316,66	5,89474	-0,00371
7	342,14	9,51057	-0,83735
8	424,09	3,66403	-0,63833
9	433,61	6,89275	-0,65998
10	552,57	9,44076	-1,49797
11	561,58	9,44729	-0,68792

4.4.3 Região 3: 600 cm^{-1} a 1200 cm^{-1}

Os espectros Raman obtidos na região que compreende o intervalo entre 600 à 1200 cm^{-1} estão representados na figura 42. Ao expor o cristal da DL-norleucina a um aumento de pressão, foi possível observar uma diminuição da intensidade nos modos centrados entre 750 e 800 cm^{-1} . Os demais modos apresentados à pressão ambiente nesta região não sofreram muitas alterações.

Apesar das poucas mudanças nos modos observados inicialmente, algumas modificações interessantes foram observadas nesta região espectral. A primeira foi notada quando a amostra foi exposta a 0,67 GPa de pressão com o aparecimento de um modo em torno de

Figura 42 – Espectro Raman da região entre 600 e 1200 cm^{-1} com diversos valores de pressão.

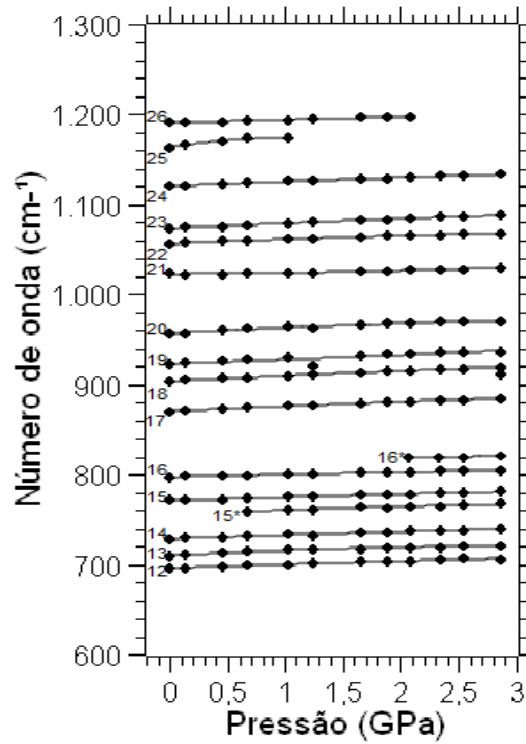


Fonte: Produzida pelo autor

750 cm^{-1} e que permaneceu até a última medida, com 2,87 GPa de pressão. Um outro modo apareceu na medida de 2,09 GPa por volta de 818 cm^{-1} . Uma característica interessante desses 2 modos é que ambos aparentam estar ganhando intensidade, visto que na medida com 2,87 GPa, ambos já estão bastante evidentes. Essas aparições podem indicar uma mudança conformacional.

A Figura 43, deixa claro que os modos nesta região apresentam comportamento linear quando submetidos a uma variação de pressão e não apresentam descontinuidade nesse intervalo de pressão. Os coeficientes usados para fazer os ajustes da construção do gráfico estão listados na tabela 12.

Figura 43 – Desenvolvimento dos modos normais com o aumento da pressão na região entre 600 e 1200 cm^{-1} .



Fonte: Produzida pelo autor

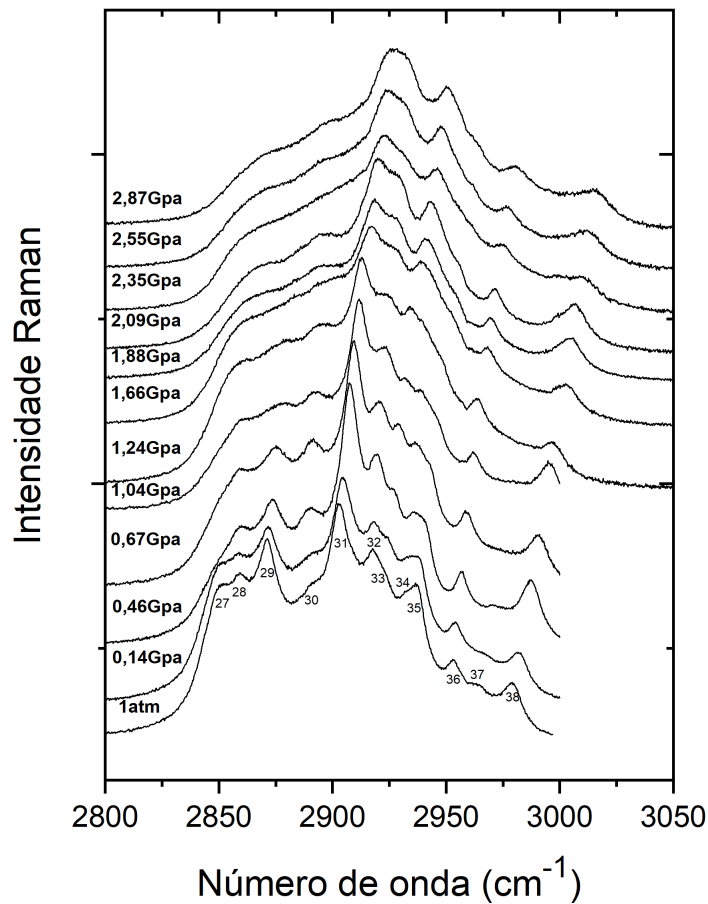
Tabela 12 – Coeficientes dos ajustes lineares ($A = a_0 + a_1 x$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal de DL-norleucina nas regiões espectrais entre 600 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .

A	a_0	a_1
12	695,39	4,54295
13	709,51	6,51312
14	728,39	3,99955
15*	754,08	6,47550
15	770,78	3,80949
16	797,10	3,01936
16*	818,74	5,25349
17	869,82	6,15117
18	903,44	6,27079
19	922,84	4,30221
20	956,72	6,9931
21	1022,36	0,55258
22	1056,18	5,54626
23	1073,43	5,81664
24	1120,427	5,10181
25	1163,10	22,23578
26	1190,48	3,42088

4.4.4 Região 4: 2800 cm^{-1} a 3000 cm^{-1}

A região 4 se mostrou como a que mais sofreu alterações com o aumento da pressão (Figura 44). Praticamente todos os modos observados a pressão ambiente, permanecem na medida de pressão mais alta. Os modos no intervalo entre 2850 e 2950 cm^{-1} perdem intensidade, mas permanecem até a ultima medida. Enquanto isso, o modo que aparece logo a frente, ganha intensidade com o aumento da pressão e também permanece até o final das medidas.

Figura 44 – Espectro Raman da região entre 2800 e 3050 cm^{-1} com diversos valores de pressão.

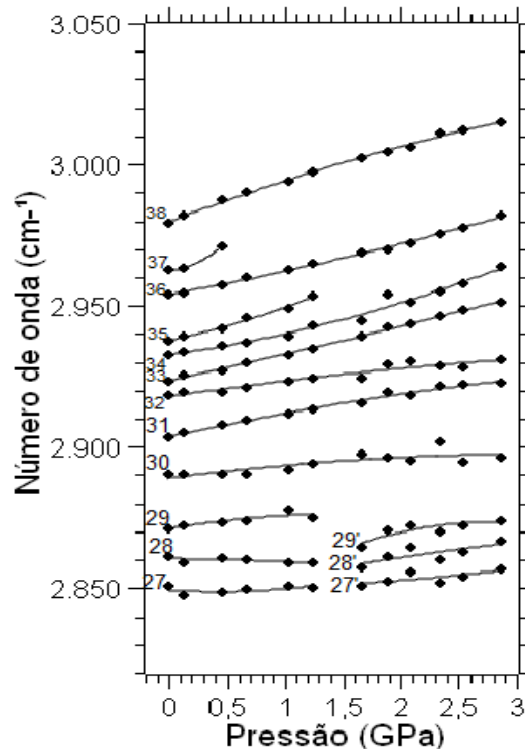


Fonte: Produzida pelo autor

Continuando a análise dos espectros, é possível notar os dois modos ajustados na banda larga por volta de 2920 cm^{-1} se separam com o aumento da pressão, fazendo a da esquerda ir de encontro com o modo centrado por volta de 2900 cm^{-1} , formando assim a banda larga de maior intensidade observada na medida de $2,87\text{ GPa}$. As demais bandas deslocam-se para a direita na região espectral.

A Figura 45 apresenta o ajuste do número de onda pela pressão. Nela é possível notar uma tendência linear no desenvolvimento dos modos a medida que a pressão aumenta. No gráfico é possível notar uma descontinuidade em 1,44 GPa em alguns modos. Os coeficientes dos ajustes aplicados estão listados na tabela 13.

Figura 45 – Desenvolvimento dos modos normais com o aumento da pressão na região entre 2800 e 3000 cm^{-1} .



Fonte: Produzida pelo autor

Tabela 13 – Coeficientes dos ajustes lineares ($A = a_0 + a_1 x$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal de DL-norleucina nas regiões espectrais entre 2800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} .

A	a_0	a_1
27	2849,33	-2,73567
27'	2850,30	-0,79564
28	2860,38	-0,16460
28'	2846,52	8,20207
29	2870,98	6,91191
29'	2827,62	33,01061
30	2885,20	10,07318
31	2903,4	9,12444
32	2917,77	6,05226
33	2923,49	8,96219
34	2932,63	5,59012
35	2937,56	8,88659
36	2953,87	7,50079
37	2962,48	1,55609
38	2979,65	15,58951

4.4.5 Discussão dos resultados

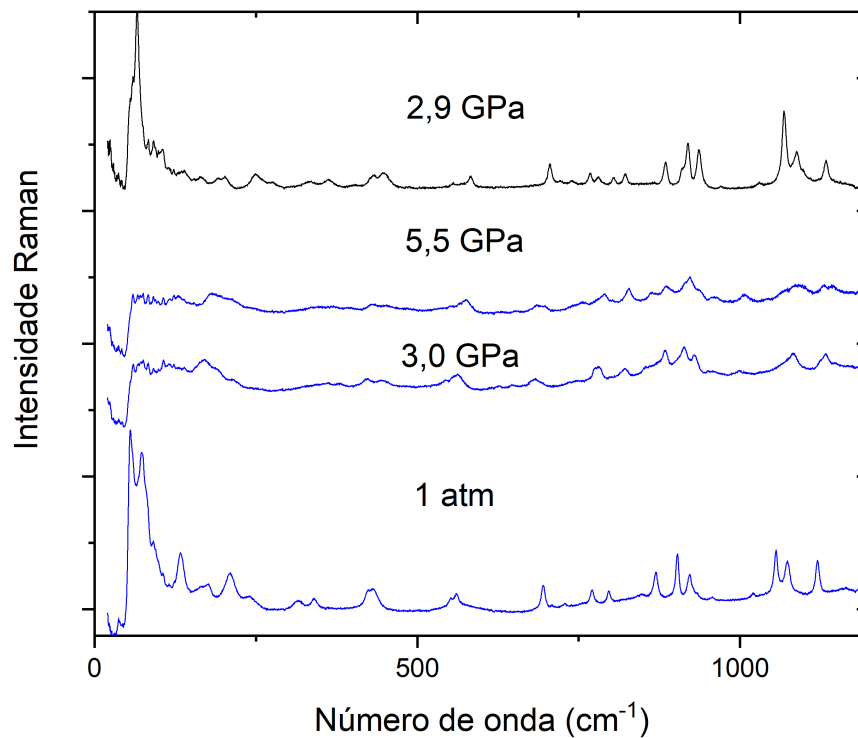
Observando os resultados das medidas de espectroscopia Raman em função da pressão, é possível notar na primeira região a banda larga entre 40 e 100 cm^{-1} , composta de modos da rede cristalina, se dividindo como o aumento da pressão. Em $0,44 \text{ GPa}$ ela já está totalmente dividida em 3 bandas bem definidas, onde a terceira seguia uma tendência de aumento na intensidade. Fato esse que chamou a atenção para a medida seguinte, em $0,67 \text{ GPa}$, onde essa mesma banda passa a perder intensidade. Em $0,67 \text{ GPa}$ também é possível notar o surgimento de um modo a esquerda do modo 15, relacionado a uma combinação de estiramentos do CC, deformações do CO_2^- e torção relacionadas a unidade de CH. Essas duas modificações indicam uma possível mudança estrutural na amostra ao ser submetida a essa pressão. Novas alterações relevantes são notadas em medidas acima de 2 GPa . Na primeira região, um modo a esquerda do primeiro modo surge em $2,35 \text{ GPa}$, enquanto próximo ao décimo modo, que está relacionado a uma combinação de estiramentos e deformações do CC e CN, surge um novo modo a $2,65 \text{ GPa}$. Em $2,09 \text{ GPa}$, surge outro modo próximo ao modo 16, que está relacionado a deformações do CO_2^- . E na última medida é possível notar uma assimetria no modo 18, relacionado a estiramentos do CC. Essas modificações podem indicar uma mudança conformacional em $2,09 \text{ GPa}$. Assim como no caso das medidas em função da temperatura, apesar dos indicativos apresentados, qualquer mudança poderá ser confirmada apenas após medidas de difração de raio x serem realizadas. Vale comentar que a frequência de alguns modos

mostraram uma tendencia não linear com o aumento da pressão nas regiões A e D, mas essa característica pode esta relacionada a falta de precisão na classificação dos modos da banda larga e de alta intensidade na primeira região e na contaminação pelo nujol na ultima região. Dessa forma, essa tendencia não linear não indica, por si só, modificações estruturais.

4.4.6 Pressões maiores que 2,87 GPa

Após a aquisição dos espectros Raman em 2,9 GPa perdeu-se o controle do manômetro de controle da pressão e esta subiu rapidamente até 5,5 GPa. Como mostra a Figura 46, é possível ver a intensidades de todos os modos cair praticamente a zero para 5,5 GPa. Uma possibilidade é que o material esteja em um início de amorfização. Contudo, medidas de raios-X são necessárias para verificarmos. Reduzindo-se a pressão para 3,0 GPa ainda não se recupera a intensidade dos modos. Já em pressão ambiente novamente vemos que o perfil do espectro é recuperado.

Figura 46 – Espectro Raman da DL-norleucina para pressões acima de 2,87 GPa



Fonte: Produzida pelo autor

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVA

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em condições ambiente e, em cima desses resultados, 59 modos de vibração foram, tentativamente, classificados a partir de trabalhos anteriores com aminoácidos disponíveis na literatura. Esse número é diferente do valor esperado por teoria de grupo. Isso acontece, dentre outros fatores, devido a baixa intensidade de muitos modos, que acabam passando despercebido.

As medidas do espalhamento Raman em função da pressão foram realizadas, mas devido a um problema durante o procedimento, não foi possível obter resultados para pressões entre 2,9 e 5,5 GPa. A maioria dos modos observados mostraram uma tendência linear com o aumento da temperatura. Descontinuidades foram observados em alguns modos da primeira e da última região, mas não são suficientes para inferir qualquer modificação estrutural. Enquanto isso, alguns modos novos surgem com o aumento da temperatura, levando a suspeita de duas mudanças conformacionais, sendo a primeira por volta de 0,67 GPa e a segunda em 2,09 GPa. Medidas de difração de raio x são necessárias para confirmar, ou não, essas alterações.

Medidas de espalhamento Raman em função da temperatura também foram realizadas e não foram observadas mudanças significativas no intervalo de 13 a 295 K, no que diz respeito a mudanças no desenvolvimento das frequências dos modos observados inicialmente a medida que a temperatura diminui. Em contrapartida, modos diferentes dos observados em condições ambientes surgem medida de 70 K e em medidas abaixo de 100 K, indicando possíveis mudanças conformacionais na estrutura da amostra. Essas suspeitas precisam ser confirmadas por difração de raio x.

Como perspectivas, pretendemos repetir as medidas em função da pressão com maior controle e atingir valores maiores de pressão. Para estas medidas mudaremos a linha de base de alguns espectros para refazer alguns fittings e ainda realizaremos cálculos de primeiros princípios para obter a classificação dos modos Raman em pressão ambiente. Também há o interesse de continuar a investigação do comportamento da DL-norleucina em função da temperatura com medidas em altas temperaturas.

REFERÊNCIAS

- ABAGARO, B. T. de O. **Propriedades vibracionais de cristais de DL-leucina e L-prolina monohidratada submetidos a altas pressões**. Dissertação (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- AGUIAR, L. V. d. **Estudo das propriedades vibracionais do complexo de β -alaninato de níquel (II) em altas pressões**. Dissertação (Dissertação em Física) – Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.
- ALBRECHT, G.; COREY, R. B. The crystal structure of glycine. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 61, n. 5, p. 1087–1103, 1939.
- ALMEIDA, F. M. de. **Propriedades vibracionais de cristais de L-isoleucina e transição de fase em cristais de L-histidina.HCL.H₂O**. Dissertação (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *et al.* **Solid state physics**. [S. l.]: holt, rinehart and winston, new york London, 1976.
- BELO, E.; JR, J. L.; FREIRE, P.; MELO, F.; FILHO, J. M.; BORDALLO, H.; POLIAN, A. High-pressure raman spectra of racemate dl-alanine crystals. **Vibrational Spectroscopy**, Elsevier, v. 54, n. 2, p. 107–111, 2010.
- BHAT, M. N.; DHARMAPRAKASH, S. Growth of nonlinear optical γ -glycine crystals. **Journal of crystal growth**, Elsevier, v. 236, n. 1-3, p. 376–380, 2002.
- BOLDYREVA, E. Crystalline amino acids. In: **Models, mysteries and magic of molecules**. [S. l.]: Springer, 2008. p. 167–192.
- BWTEK. **Introduction to Raman Spectroscopy**. Disponível em: <https://bwtek.com/raman-introduction-to-raman-spectroscopy/>. Acesso em: 2021 out.
- CAVA, F.; LAM, H.; PEDRO, M. A. D.; WALDOR, M. K. Emerging knowledge of regulatory roles of d-amino acids in bacteria. **Cellular and Molecular Life Sciences**, Springer, v. 68, n. 5, p. 817–831, 2011.
- CIRINO, P. C.; TANG, Y.; TAKAHASHI, K.; TIRRELL, D. A.; ARNOLD, F. H. Global incorporation of norleucine in place of methionine in cytochrome p450 bm-3 heme domain increases peroxygenase activity. **Biotechnology and bioengineering**, Wiley Online Library, v. 83, n. 6, p. 729–734, 2003.
- COLES, S.; GELBRICH, T.; GRIESSER, U.; HURSTHOUSE, M.; PITAK, M.; THRELFALL, T. The elusive high temperature solid-state structure of d, l-norleucine. **Crystal growth & design**, ACS Publications, v. 9, n. 11, p. 4610–4612, 2009.
- COSTA, C. B. B.; GIULIETTI, M. **Introdução à cristalização: princípios e aplicações**. São Carlos: EdUFSCar, 2010. v. 1.
- DALHUS, B.; GÖRBITZ, C. dl-norleucine, β form at 120k. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, International Union of Crystallography, v. 52, n. 7, p. 1761–1764, 1996.

DAWSON, B.; MATHIESON, A. M. The crystal structures of some α -amino acids. a preliminary x-ray examination. **Acta Crystallographica**, International Union of Crystallography, v. 4, n. 5, p. 475–477, 1951.

FLECK, M.; PETROSYAN, A. M. Salts of amino acids. **Crystallization, Structure and Properties**. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, Springer, 2014.

FORMAN, R. A.; PIERMARINI, G. J.; BARNETT, J. D.; BLOCK, S. Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 176, n. 4032, p. 284–285, 1972.

FREIRE P.T.C.; MELO, F. M. F. J. L. R. T. A. The behavior of nh_3 torsional vibration of α -alanine, β -threonine and taurine crystals under high pressure: A raman spectroscopic study. **Vibrational Spectroscopy**, v. 45, p. 99–102, 2007.

GORYAINOV, S.; BOLDYREVA, E.; KOLESNIK, E. Raman observation of a new (ζ) polymorph of glycine? **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 419, n. 4-6, p. 496–500, 2006.

GORYAINOV, S.; KOLESNIK, E.; BOLDYREVA, E. A reversible pressure-induced phase transition in β -glycine at 0.76 gpa. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 357, n. 3-4, p. 340–347, 2005.

GROOM, C. R.; BRUNO, I. J.; LIGHTFOOT, M. P.; WARD, S. C. The cambridge structural database. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, International Union of Crystallography, v. 72, n. 2, p. 171–179, 2016.

HEREDIA, A.; MEUNIER, V.; BDIKIN, I. K.; GRACIO, J.; BALKE, N.; JESSE, S.; TSELEV, A.; AGARWAL, P. K.; SUMPTER, B. G.; KALININ, S. V. *et al.* Nanoscale ferroelectricity in crystalline γ -glycine. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 22, n. 14, p. 2996–3003, 2012.

IITAKA, Y. The crystal structure of γ -glycine. **Acta Crystallographica**, International Union of Crystallography, v. 11, n. 3, p. 225–226, 1958.

IITAKA, Y. The crystal structure of β -glycine. **Acta Crystallographica**, International Union of Crystallography, v. 13, n. 1, p. 35–45, 1960.

JAMIESON, J. C.; LAWSON, A.; NACHTRIEB, N. New device for obtaining x-ray diffraction patterns from substances exposed to high pressure. **Review of Scientific Instruments**, American Institute of Physics, v. 30, n. 11, p. 1016–1019, 1959.

JENKINS, A. L.; LARSEN, R. A.; WILLIAMS, T. B. Characterization of amino acids using raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 61, n. 7, p. 1585–1594, 2005.

JR, J. L.; FREIRE, P.; LIMA, R.; MORENO, A.; FILHO, J. M.; MELO, F. Raman scattering of l-valine crystals. **Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering**, Wiley Online Library, v. 36, n. 11, p. 1076–1081, 2005.

Júnior, J. A. de L. **Espectroscopia Raman dos aminoácidos L-metionina e DL-alanina e de nanotubos de carbono**. Dissertação (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

KATRUSIAK, A. Lab in a dac–high-pressure crystal chemistry in a diamond-anvil cell. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, International Union of Crystallography, v. 75, n. 6, p. 918–926, 2019.

KOLESOV, B. A.; MINKOV, V. S.; BOLDYREVA, E. V.; DREBUSHCHAK, T. N. Phase transitions in the crystals of l-and dl-cysteine on cooling: intermolecular hydrogen bonds distortions and the side-chain motions of thiol-groups. 1. l-cysteine. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 112, n. 40, p. 12827–12839, 2008.

KUMAR, G. R.; RAJ, S. G.; MATHIVANAN, V.; KOVENDHAN, M.; RAGHAVALU, T.; MOHAN, R. Evaluation of nlo susceptibilities for l-threonine amino acid single crystals using anharmonic oscillator model. **Optical materials**, Elsevier, v. 30, n. 9, p. 1405–1409, 2008.

LARKIN, P. **Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation**. [S. l.]: Elsevier, 2017.

LEE, R.; HOWARD, J. A.; PROBERT, M. R.; STEED, J. W. Structure of organic solids at low temperature and high pressure. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 13, p. 4300–4311, 2014.

LEMANOV, V.; POPOV, S.; PANKOVA, G. Piezoelectric properties of crystals of some protein aminoacids and their related compounds. **Physics of the Solid State**, Springer, v. 44, n. 10, p. 1929–1935, 2002.

LEMANOV, V.; POPOV, S.; PANKOVA, G. Piezoelectricity in protein amino acids. **Physics of the Solid State**, Springer, v. 53, n. 6, p. 1191–1193, 2011.

MATHIESON, A. M. Polymorphism of dl-norleucine. **Acta Crystallographica**, International Union of Crystallography, v. 6, n. 5, p. 399–403, 1953.

MNYUKH, Y. V.; PANFILOVA, N.; PETROPAVLOV, N.; UCHVATOVA, N. Polymorphic transitions in molecular crystals—iii.: Transitions exhibiting unusual behavior. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 36, n. 3, p. 127–144, 1975.

MOGGACH, S. A.; ALLAN, D. R.; CLARK, S. J.; GUTMANN, M. J.; PARSONS, S.; PULHAM, C. R.; SAWYER, L. High-pressure polymorphism in l-cysteine: the crystal structures of l-cysteine-iii and l-cysteine-iv. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, International Union of Crystallography, v. 62, n. 2, p. 296–309, 2006.

MURLI, C.; SHARMA, S. M.; KARMAKAR, S.; SIKKA, S. α -glycine under high pressures: a raman scattering study. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 339, n. 1, p. 23–30, 2003.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger-6**. [S. l.]: Artmed Editora, 2014.

OLSEN, J. S.; GERWARD, L.; FILHO, A. S.; FREIRE, P.; FILHO, J. M.; MELO, F. High-pressure x-ray diffraction of l-alanine crystal. **High Pressure Research**, Taylor & Francis, v. 26, n. 4, p. 433–437, 2006.

OLSEN, J. S.; GERWARD, L.; FREIRE, P.; FILHO, J. M.; MELO, F.; FILHO, A. S. Pressure-induced phase transformations in l-alanine crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 69, n. 7, p. 1641–1645, 2008.

- PAIVA, F. M. d. **Propriedades vibracionais de cristais de valina e ácido glutâmico monohidratado na forma dl**. Dissertação (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- PIERMARINI, G. J.; BLOCK, S.; BARNETT, J.; FORMAN, R. Calibration of the pressure dependence of the r_1 ruby fluorescence line to 195 kbar. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 46, n. 6, p. 2774–2780, 1975.
- RÊGO, F.; MELO, F.; NOGUEIRA, C.; POLIAN, A.; FREIRE, P.; FILHO, P. F.; JR, J. L. High pressure raman scattering of dl-isoleucine crystals and dft calculations. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 214, p. 207–215, 2019.
- ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, Wiley Online Library, v. 10, n. 1, p. 253–290, 1981.
- RÊGO, F. D. S. C. **Medidas de Espectroscopia Raman em cristais de DL-Valina a altas pressões**. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- SABINO, A. S. **Espectroscopia Raman em Cristais de L-Valina Deuterada e L-Isoleucina sob Altas Pressões**. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. [S. l.]: Unesp, 1996.
- SANTIAGO, R. N. S. **Propriedades estruturais e vibracionais da Acetofenona $C_{11}O_5H_{14}$ e da Chalcona $C_{15}H_{13}NO$ por Espectroscopia Raman e infravermelho e calculus de primeiros princípios**. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.
- SILVA, C.; FILHO, J. da S.; PINHEIRO, G.; TEIXEIRA, A.; SOUSA, F. de; FREIRE, P. High-pressure studies on l, l-dileucine crystals by raman spectroscopy and synchrotron x-ray diffraction combined with dft calculations. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 229, p. 117899, 2020.
- SILVA, J. D.; LIMA, J.; FREIRE, P.; LEMOS, V.; FILHO, J. M.; MELO, F.; PIZANI, P.; FISCHER, J.; KLEMKE, B.; KEMNER, E. *et al.* Raman spectroscopy and inelastic neutron scattering study of crystalline l-valine. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 21, n. 41, p. 415404, 2009.
- SILVA, J. H. da; LEMOS, V.; FREIRE, P.; MELO, F.; FILHO, J. M.; JR, J. L.; PIZANI, P. Stability of the crystal structure of l-valine under high pressure. **Physica status solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 246, n. 3, p. 553–557, 2009.
- SILVA, R. S. d. **Caracterização do aminoácido DL-Norleucina ($C_6H_{13}NO_2$) por Meio de Espectroscopia Raman e DSC**. Bacharelado em Física – Centro de Ciências, Departamento de Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.
- SMETS, M.; BRUGMAN, S.; ECK, E. V.; ENDE, J. Van den; MEEKES, H.; CUPPEN, H. Understanding the solid-state phase transitions of dl-norleucine: An in situ dsc, microscopy, and solid-state nmr study. **Crystal Growth & Design**, ACS Publications, v. 15, n. 10, p. 5157–5167, 2015.

SNYDER, S. H.; KIM, P. M. D-amino acids as putative neurotransmitters: focus on d-serine. **Neurochemical research**, Springer, v. 25, n. 5, p. 553–560, 2000.

TEIXEIRA, A.; FREIRE, P.; MORENO, A.; SASAKI, J.; AYALA, A.; FILHO, J. M.; MELO, F. High-pressure raman study of l-alanine crystal. **Solid state communications**, Elsevier, v. 116, n. 7, p. 405–409, 2000.

TORRES, A. M.; MENZ, I.; ALEWOOD, P. F.; BANSAL, P.; LAHNSTEIN, J.; GALLAGHER, C. H.; KUCHEL, P. W. D-amino acid residue in the c-type natriuretic peptide from the venom of the mammal, ornithorhynchus anatinus, the australian platypus. **Febs Letters**, Elsevier, v. 524, n. 1-3, p. 172–176, 2002.

VIMALAN, A. R. M.; SAGAYARAJ, P. Synthesis, growth and characterization of l-alaninium oxalate - a novel organic nlo crystal. **Cryst. Res. Technol.**, v. 42, p. 1091–1096, 2007.

VIMALAN, M.; RAMANAND, A.; SAGAYARAJ, P. Synthesis, growth and characterization of l-alaninium oxalate-a novel organic nlo crystal. **Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography**, Wiley Online Library, v. 42, n. 11, p. 1091–1096, 2007.

WEIR, C.; LIPPINCOTT, E.; VALKENBURG, A. V.; BUNTING, E. Infrared studies in the 1-to 15-micron region to 30,000 atmospheres. **Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry**, National Institute of Standards and Technology, v. 63, n. 1, p. 55, 1959.