



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

FELLIPE DOS SANTOS CAMPÊLO RÊGO

**MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA
RAMAN EM CRISTAIS DE DL-VALINA
A ALTAS PRESSÕES**

FORTALEZA

2015

FELLIPE DOS SANTOS CAMPÊLO RÊGO

**MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA
RAMAN EM CRISTAIS DE DL-VALINA
A ALTAS PRESSÕES**

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

Orientador: Prof. Dr. José Alves de Lima Junior

FORTALEZA

2015

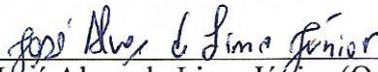
FELLIPE DOS SANTOS CAMPELO REGO

**MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN EM CRISTAIS DE
DL-VALINA A ALTAS PRESSÕES**

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

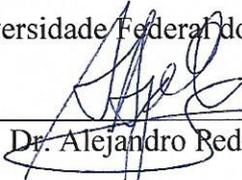
Aprovada em 28 / 01 / 2015.

BANCA EXAMINADORA



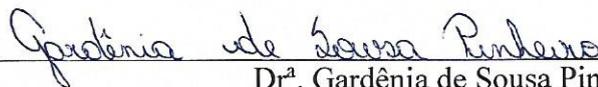
Dr. José Alves de Lima Júnior (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



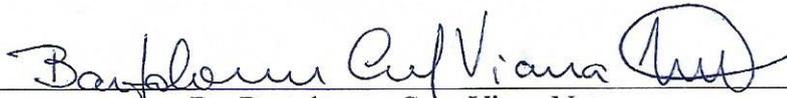
Dr. Alejandro Redro Ayala

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr.^a. Gardênia de Sousa Pinheiro

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto

Universidade Federal do Pauí (UFPI)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

-
- R267m Rêgo, Fellipe dos Santos Campêlo
Medidas de Espectroscopia Raman em cristais de DL-Valina a altas pressões / Fellipe dos Santos Campêlo Rêgo. – Fortaleza, 2015.
72 f.: il. algumas color. enc.; 30 cm.
- Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2015.
Orientação: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior.
Área de concentração: Física da Matéria Condensada.
1. Raman, Espectroscopia de. 2. Transição de fase. 3. Cristais de aminoácidos. 4. Altas pressões. 5. Propriedades vibracionais. I. Lima Júnior, José Alves de. II. Título.

*Dedico este trabalho
a Deus e aos meus
pais que sempre me
apoiaram.*

AGRADECIMENTOS

À toda a minha família por sempre me apoiar, não apenas em minha carreira acadêmica, mas em toda a minha vida. Em especial gostaria de agradecer a meu pai Francisco José Campêlo Rêgo e a minha mãe, Elinarda Moura dos Santos por todos os esforços realizados para minha formação acadêmica e pessoal, e por sempre acreditarem em mim.

Aos meus irmãos Helano dos Santos, Hylanna dos Santos e Delano Campêlo por todo o apoio.

À minha amada Maria da Conceição Mota Ferreira Campêlo por seu companheirismo, compreensão e incentivo, estando sempre ao meu lado.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior pela disposição a ajudar em todas as dúvidas referentes a minha dissertação e pela sua compreensão nos momentos em que não pude realizar algumas atividades voltadas a pesquisa.

Aos professores que compõem a banca examinadora por aceitarem participar da avaliação e correção deste trabalho: Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala, Prof. Dra. Gardênia de Sousa Pinheiro, Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto.

Aos companheiros de grupo e amigos Arilo Pinheiro e Fernando Martins por terem crescido os cristais de DL-valina utilizados neste trabalho.

Aos meus companheiros de Mestrado Naiara Cipriano, Francisco Emmanoel, Samuel Moraes, Felipe Operti, David Hermann e Bruno Sousa pela ajuda nos estudos.

Aos meus amigos Thiago Moura, Andre Borba, Vinnie Silva, Enedilton Medeiros, Joel Castro, José Gadelha e Jessé de Oliveira por todo o apoio.

A Deus pelo dom da vida, pela saúde e por ser minha fonte de força.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos um estudo de espalhamento Raman em cristais de DL-valina ($C_5H_{11}NO_2$) à temperatura ambiente e sob condições de altas pressões hidrostáticas, no intervalo espectral de 40 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} . Baseando-se em estudos anteriores sobre espectroscopia Raman em cristais de DL-valina e de outros aminoácidos, tais como, L-valina, L-isoleucina e L-asparagina, propusemos uma classificação das bandas em diversos modos de vibração. Os espectros obtidos, por espectroscopia Raman, em função da pressão sugerem que a DL-valina sofreu duas transições de fase estruturais até 19,4 GPa. A primeira transição de fase entre 1,4 GPa e 1,8 GPa onde foi observado o desaparecimento de três modos, um modo de rede e dois modos internos classificados como *rocking* do NH_3^+ , $r(NH_3^+)$, e estiramento simétrico do CH_3 , $\nu_s(CH_3)$. A segunda transição de fase entre 7,8 GPa e 8,8 GPa, onde foi observado o desdobramento de um modo de rede, o desaparecimento de um modo interno associado a uma deformação do esqueleto da molécula, $\delta(esq)$ e a divisão de um modo designado como estiramento do CH_2 , $\nu(CH_2)$.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, Transição de fase, Cristais de aminoácidos, Altas pressões, Propriedades vibracionais.

ABSTRACT

In this work, we present a study of the Raman scattering of DL-valine crystals ($C_5H_{11}NO_2$) at room temperature under high hydrostatic pressures conditions using the spectral range of 40-3200 cm^{-1} . Based on previous studies using Raman spectroscopy on crystals of DL-valine and other amino acids such as L-valine, L-isoleucine and L-asparagine, we proposed the classification of the bands in different vibration modes. The Raman spectrum obtained as function of pressure suggests that DL-valine suffered two structural phase transitions by 19,4 GPa. The first transition phase of between 1,4 GPa and 1,8 GPa where we observed the disappearance of three modes, one network mode and two internal modes classified as rocking of NH_3^+ and symmetric stretching of CH_3 , $\nu_s(CH_3)$. The second phase transition of between 7,8 GPa and 8,8 GPa, where we observe the unfolding of a network mode, the disappearance of the internal mode associated with skeletal deformation, $\delta(esk)$ and the splitting designated as CH_2 , $\nu(CH_2)$.

Keywords: Raman spectroscopy. Phase transition. Amino acid crystals. High pressures. Vibrational properties.

LISTA DE TABELAS

1	Os 20 Aminoácidos Protéicos.	p. 17
2	Distâncias de ligação de hidrogênio para L- e DL- valina [16].	p. 22
3	Parâmetros das ligações de hidrogênio para a DL-valina [28].	p. 41
4	Tabela de caracteres para o grupo P $\bar{1}$ [29].	p. 42
5	Classificação dos modos da DL-valina.	p. 49
6	Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) e parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal de DL-valina na região espectral entre 40 cm^{-1} e 600 cm^{-1} . Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α e β em $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$	p. 56
7	Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal de DL-valina nas regiões espectrais entre 750 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} e entre 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} . Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α e β em $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$	p. 61
8	Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal de DL-valina na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} . Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α e β em $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$	p. 64

LISTA DE FIGURAS

1	Representação esquemática geral dos aminoácidos.	p. 14
2	Representação das formas neutra e zwitteriônica [3].	p. 15
3	Isomeria dos aminoácidos [4].	p. 16
4	Representação de uma ligação de hidrogênio entre dois aminoácidos. . .	p. 17
5	Estrutura molecular da Valina.	p. 18
6	Conformação trans para a molécula de Valina [2].	p. 20
7	Conformação Gauche 1 para a molécula de Valina [2].	p. 20
8	Projeção de célula unitária de L-valina ao longo do eixo b [16].	p. 21
9	Projeção da célula unitária da DL-valina vista ao longo do eixo cristalográfico b [17].	p. 21
10	Representação esquemática do espalhamento da luz [19].	p. 23
11	Representação esquemática do Espalhamento Rayleigh [19].	p. 24
12	Representação esquemática do Espalhamento Raman Stokes [19]. . . .	p. 25
13	Representação esquemática do Espalhamento Raman Anti-Stokes [19]. .	p. 26
14	Representação esquemática de espectros Rayleigh e de espectros Raman Stokes e Raman anti-Stokes [22].	p. 26
15	Diagrama de níveis de energia para emissão e absorção.	p. 29
16	Vibração tipo estiramento simétrico [1].	p. 30
17	Vibração tipo estiramento assimétrico [1].	p. 30
18	Vibração tipo <i>scissoring</i> [1].	p. 31
19	Vibração tipo <i>wagging</i> [1].	p. 31
20	Vibração tipo <i>twisting</i> [1].	p. 31

21	Vibração tipo <i>rocking</i> [1].	p. 32
22	Vibração tipo torção [1].	p. 32
23	Cristal de DL-valina obtido pelo método de evaporação lenta do solvente.	p. 34
24	Espectrômetro, CCD e microscópio utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman (Laboratório da Universidade Pierre e Marie Curie). .	p. 35
25	Capô, Corpo e Pistão (da esquerda para a direita) e Célula de pressão montada (parte inferior esquerda) [25].	p. 36
26	Controlador de pressão.	p. 37
27	Diagrama esquemático do funcionamento da célula de pressão.	p. 37
28	Difratograma do pó da DL-valina. A linha contínua representa a medida, os círculos representam o ajuste e embaixo a diferença entre as intensidades da medida e do ajuste.	p. 40
29	Diagrama da célula unitária da DL-valina.	p. 40
30	Estrutura da DL-Valina com algumas ligações intramoleculares.	p. 41
31	Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 40 cm^{-1} a 200 cm^{-1}	p. 43
32	Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 200 cm^{-1} a 600 cm^{-1}	p. 44
33	Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 600 cm^{-1} a 1200 cm^{-1}	p. 46
34	Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 1200 cm^{-1} a 1800 cm^{-1}	p. 47
35	Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 2800 cm^{-1} a 3200 cm^{-1}	p. 48
36	Região espectral de 40 cm^{-1} a 600 cm^{-1} para pressões de 0,0 GPa a 19,4 GPa.	p. 53
37	Gráfico do número de onda versus pressão para a região espectral de 40 cm^{-1} a 300 cm^{-1}	p. 54

38	Gráfico do número de onda versus pressão para a região espectral de 300 cm^{-1} a 600 cm^{-1}	p. 55
39	Região espectral de 750 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} para pressões de 0,0 GPa a 6,6 GPa.	p. 57
40	Gráfico do número de onda versus pressão para a região espectral de 750 cm^{-1} a 1300 cm^{-1}	p. 58
41	Região espectral de 1400 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} para pressões de 0,0 GPa a 5,9 GPa.	p. 59
42	Gráfico do número de onda versus pressão para a região espectral de 1400 cm^{-1} a 1700 cm^{-1}	p. 60
43	Região espectral de 2800 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} para pressões de 0,0 GPa a 19,4 GPa.	p. 62
44	Número de onda versus pressão para a região espectral de 2800 cm^{-1} a 3200 cm^{-1}	p. 63
45	Relação entre as intensidades dos modos centrados em 531 cm^{-1} e 544 cm^{-1} com respeito a variação da pressão [33].	p. 65
46	Relação entre as intensidades dos modos centrados em 531 cm^{-1} e 544 cm^{-1} com respeito a variação da pressão.	p. 66
47	Gráfico de descompressão para a região espectral entre 40 cm^{-1} e 600 cm^{-1}	p. 67

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	p. 14
1.1	Aminoácidos	p. 14
1.2	A DL-valina	p. 18
1.3	Estudos com pressão em aminoácidos	p. 19
2	ASPECTOS TEÓRICOS	p. 23
2.1	Espectroscopia Raman	p. 24
2.2	Abordagem Clássica do efeito Raman	p. 27
2.3	Espectroscopia Vibracional	p. 28
2.3.1	Modos Normais de vibração	p. 30
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	p. 33
3.1	A Amostra de DL-valina	p. 33
3.2	Experimentos de espectroscopia Raman	p. 34
3.2.1	Descrição experimental dos equipamentos utilizados nas medidas de espectroscopia Raman à pressão ambiente	p. 34
3.2.2	Experimentos de espectroscopia Raman em função da pressão hidrostática.	p. 35
4	ESPECTROSCOPIA RAMAN DE CRISTAS DE DL-VALINA À PRESSÃO AMBIENTE	p. 39
4.1	Estrutura da DL-valina	p. 39
4.2	Teoria de Grupo para o cristal de DL-valina	p. 41
4.3	Classificação dos modos Raman à pressão ambiente	p. 42

4.3.1	Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 40 cm^{-1} a 200 cm^{-1}	p. 43
4.3.2	Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 200 cm^{-1} a 600 cm^{-1}	p. 44
4.3.3	Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 600 cm^{-1} a 1200 cm^{-1}	p. 45
4.3.4	Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 1200 cm^{-1} a 1800 cm^{-1}	p. 46
4.3.5	Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 2800 cm^{-1} a 3200 cm^{-1}	p. 47
5	PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA DL-VALINA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO HIDROSTÁTICA	p. 51
5.1	Espectro Raman do cristal de DL-valina na região entre 40 cm^{-1} e 600 cm^{-1}	p. 51
5.2	Espectro Raman do cristal de DL-valina nas regiões entre 750 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} e entre 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1}	p. 56
5.3	Espectro Raman do cristal de DL-valina na região entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1}	p. 61
5.4	Discussão dos Resultados	p. 64
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	p. 68
6.1	Conclusões	p. 68
6.2	Perspectivas	p. 68
	REFERÊNCIAS	p. 69

1 INTRODUÇÃO

1.1 Aminoácidos

Os aminoácidos são moléculas orgânicas, formadoras das proteínas, que são indispensáveis à vida. As proteínas desempenham funções essenciais aos seres vivos, tais como transporte de nutrientes, regeneração e crescimento de tecidos, fornecem energia e realizam funções reguladoras e metabólicas [1].

Cada aminoácido é constituído de um grupo amino (NH_2) e um grupo carboxílico ($COOH$), ligados a um carbono central, $C(\alpha)$, que está ligado a um hidrogênio e uma cadeia lateral (R) que é específica de cada aminoácido e que determina suas propriedades químicas e estruturais. Os aminoácidos são moléculas anfóteras, podem se comportar como ácido, quando liberam H, ou como base, quando liberam OH em uma reação química, a combinação de dois os mais aminoácidos formam as proteínas e esta união se dá através de uma ligação peptídica entre um carbono de um e um nitrogênio do outro [2]. A Figura 1 mostra uma representação geral dos aminoácidos.

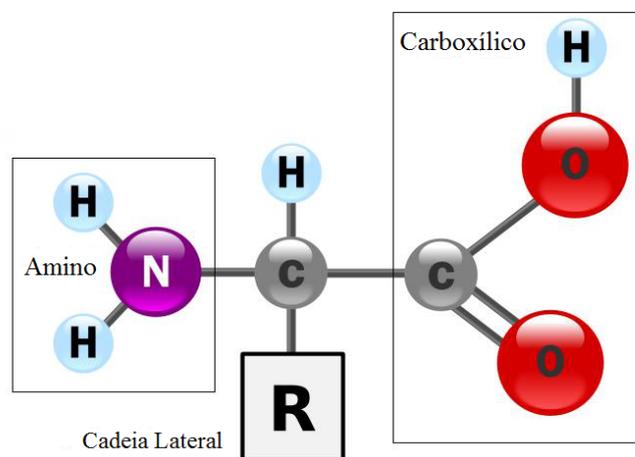


Figura 1: Representação esquemática geral dos aminoácidos.

Os aminoácidos podem ser encontrados em sua forma neutra, mas quando estes estão em solução ou formando uma estrutura cristalina o grupo carboxílico perde um átomo de hidrogênio que se liga ao grupo amino dando origem a um estado de íon bipolar, o qual denomina-se zwitterion ou forma zwitteriônica. A diferenciação entre as formas neutra e zwitteriônica é mostrada na Figura 2.

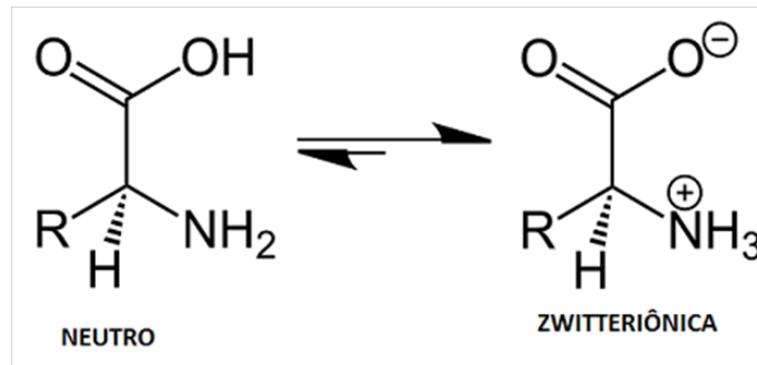


Figura 2: Representação das formas neutra e zwitteriônica [3].

Quanto ao radical os aminoácidos podem ser classificados como: (i) Apolar (alanina, valina, leucina, isoleucina, prolina, fenilalanina, triptofano e metionina); (ii) Polar-não carregado (glicina, serina, cisteína, tirosina, asparagina e glutamina); (iii) Polar carregado, que pode ser carregado positivamente (lisina, arginina e histidina) ou negativamente (ácido aspártico e ácido glutâmico).

Quanto à forma de obtenção pelo organismo, os aminoácidos são classificados como essenciais, ou seja, que não são produzidos pelo organismo e devem ser obtidos através da ingestão de alimentos. São eles: triptofano, lisina, leucina, fenilalanina, valina, treonina, isoleucina e metionina, e não-essenciais, que podem ser obtidos através de transformações metabólicas dos aminoácidos essenciais. São eles: alanina, serina, glicina, asparagina, histidina, cisteína, glutamina, tirosina, prolina, arginina, ácido aspártico e ácido glutâmico.

A estrutura dos aminoácidos permite a formação de dois isômeros opticamente ativos, ou seja, são capazes de promover a rotação do plano da luz polarizada. Assim pode-se também classificar os aminoácidos quanto à polarização da luz espalhada como L (levógiro), provoca a rotação da luz para a esquerda e D (destrógiro) provoca a rotação da luz para a direita. A representação destes isômeros é mostrado na Figura 3.

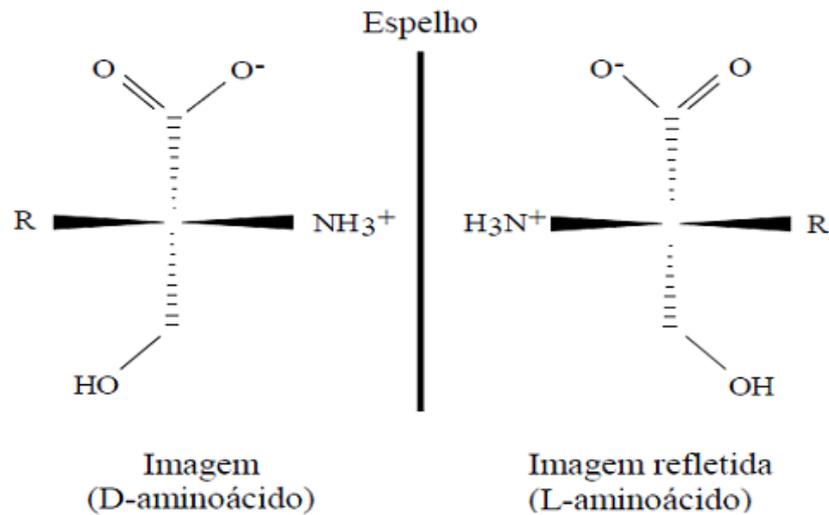


Figura 3: Isomeria dos aminoácidos [4].

Ou seja, os aminoácidos apresentam quiralidade, com exceção apenas da Glicina, que é opticamente inativa. A tabela 1 lista os 20 aminoácidos protéicos discutidos aqui.

As interações moleculares entre os aminoácidos são essencialmente elétricas e a estabilidade é mantida por ligações covalentes. Dando-se destaque a força de Van der Waals, interações intramoleculares fracas, e as ligações de hidrogênio, devido a seu importante papel na formação estrutural da rede cristalina.

Pode-se representar uma ligação de hidrogênio da seguinte forma $X-H \dots Y$ [3], onde o átomo de hidrogênio é compartilhado pelos átomos X e Y. Na Figura 4 é mostrada uma representação das ligações de hidrogênio entre dois aminoácidos.

Tabela 1: Os 20 Aminoácidos Protéicos.

Propriedades	Nomes	Abreviações
Neutra	Glicina	Gli
Neutra	Alanina	Ala
Neutra	Valina	Val
Neutra	Leucina	Leu
Neutra	Fenilalanina	Phe
Neutra	Asparagina	Asn
Neutra	Glutamina	Gln
Neutra	Triptofano	Trp
Neutra	Prolina	Pro
Neutra	Serina	Ser
Neutra	Treonina	Thr
Neutra	Tirosina	Tyr
Neutra	Isoleucina	Ile
Neutra	Cisteína	Cys
Neutra	Metionina	Met
Básica	Lisina	Lis
Básica	Arginina	Arg
Básica	Histidina	His
Ácido	Ácido Aspártico	Asp
Ácido	Ácido Glutâmico	Glu

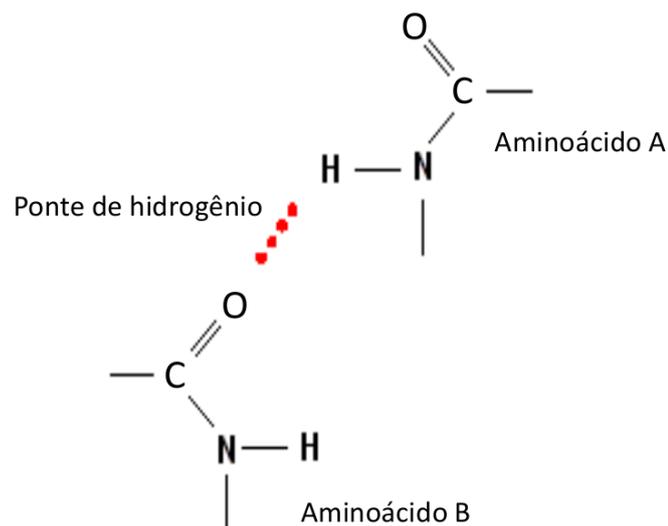


Figura 4: Representação de uma ligação de hidrogênio entre dois aminoácidos.

As ligações de hidrogênio, em termos de energia, são bem mais fracas que as ligações covalentes, mesmo assim contribuem bastantes para a estabilidade de cristais orgânicos, como os cristais de aminoácidos.

1.2 A DL-valina

A valina(ácido α -aminoisovalerianico) descoberta em 1856 por Von Gorup-Besanez, teve sua estrutura química estabelecida por Emil Fischer, o qual também descobriu sua forma racêmica, a DL-valina [5]. Sua estrutura molecular é mostrada na Figura 5.

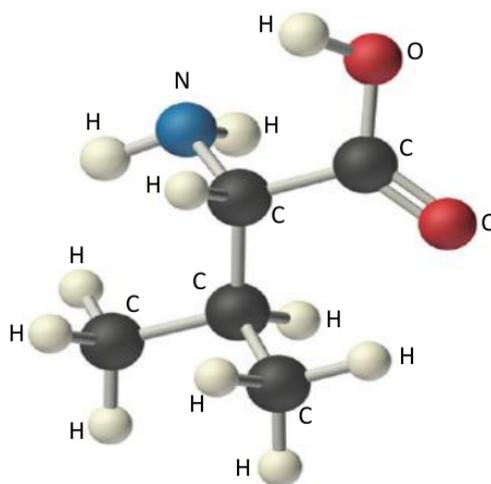


Figura 5: Estrutura molecular da Valina.

A valina está inserida entre os 20 aminoácidos protéicos, apresenta características hidrofóbicas e apesar de sua estrutura química simples é um aminoácido essencial para o ser humano, sua falta no organismo pode causar distúrbios fisiológicos, como perdas de apetite e de peso.

A DL-valina pode ser sintetizada pela bromação do ácido isovalérico, tratando-se o ácido α -bromoisovaleriânico resultante com amoníaco [5]. Através de experimentos pode-se concluir que certos materiais modificam sua estrutura quando submetidos a variações de pressão ou temperatura, essas mudanças podem ser percebidas, por exemplo, pela alteração nas ligações intramoleculares ou pela mudança da simetria molecular. Tais mudanças podem representar uma transição entre os vários rearranjos de simetria que um composto pode adquirir para se tornar estável. Quando uma amostra mesmo submetida a condições extremas de pressão ou temperatura, mantém seu arranjo molecular inicial, dizemos que esta é estável sob as condições do experimento que lhe foram impostas.

Este trabalho visa entender melhor o comportamento estrutural do cristal de DL-valina submetido a altas pressões, tendo em vista que informações relacionadas ao mesmo são escassas na literatura, para isso realizou-se experimentos utilizando a técnica de espectroscopia Raman.

1.3 Estudos com pressão em aminoácidos

Para estudar a estabilidade da estrutura cristalina empregam-se variações nas variáveis intensivas de um composto, tais como temperatura e pressão. Com base nisso foram realizados vários trabalhos em aminoácidos e alguns deles serão discutidos nos parágrafos a seguir.

A L-alanina é o aminoácido quiral mais simples, sua cadeia lateral R é constituída apenas de um CH_3 . Por muito tempo acreditou-se que a L-alanina sofria uma transição de fase em cerca de 2,2 GPa [6]. Olsen *et al.* [7] determinaram por meio de experimentos de difração de raios-X que a nova estrutura da L-alanina, após a suposta transição de fase, seria tetragonal e ainda relatou uma nova transição entre 8,6 GPa e 10 GPa.

Tumanov *et al.* [8] revisaram este aminoácido por meio de difração de raios-X e explicaram a anomalia observada em torno de 2,2 GPa, como consequência de uma coincidência acidental dos parâmetros da célula unitária, nenhuma transição de fase foi observada para pressões de até 12,3 GPa. Suficientemente interessante é que a primeira amorfização observada em um cristal de aminoácido foi na L-alanina. Funnell *et al.* [9] observaram que a L-alanina sofria amorfização em cerca de 15,0 GPa. Quanto a forma racêmica da alanina, Belo *et al.* [10] sugeriram que a DL-alanina sofria três transições de fase sob pressão, mas agora sabe-se que sua estrutura permanece estável, pelo menos até 8,3 GPa [11].

A L-leucina sofre três transições de fase até 5,0 GPa. As duas primeiras transições em 0,46 GPa e entre 0,8 GPa e 1,46 GPa, respectivamente. As anomalias são caracterizadas pelo desaparecimento de modos de rede, o aparecimento de vários modos internos, ou a separação dos modos de elevados números de onda. A terceira transição ocorre, em torno de 3,2 GPa, é caracterizada por uma alteração discreta na inclinação do gráfico de número de onda versus pressão para a maioria dos modos observados [12]. Os resultados para o cristal de DL-leucina indicam que a forma racêmica é mais estável que a forma quiral, a L-leucina, porque apresenta apenas uma transição de fase na mesma faixa de pressão [13].

A metionina é um bom exemplo de como as três formas enantiomeras (L, D e DL) podem apresentar diferentes comportamentos sob pressões elevadas. Experimentos de es-

pectroscopia Raman mostraram que a forma L do cristal de metionina sofre uma transição de fase em 2,2 GPa [1]. Ambas L- e D- metionina cristalizam-se em uma estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial $P2_1$, mas a L-metionina tem 4 moléculas por célula unitária, enquanto que a D-metionina tem o dobro. Sob pressão a D-metionina sofre duas transições de fase: a primeira em 1,6 GPa e a segunda em 2,6 GPa [14]. A DL-metionina foi também investigada sob pressão e verificou-se que seu cristal sofre uma transição de fase reversível em 1,5 GPa [4].

Pode-se citar também diferenças entre o comportamento das formas L- e DL-serina quando submetidas a condições extremas de temperatura e pressão. Sabe-se que ambas as formas são estáveis até 5,0 GPa, após esta faixa de pressão a estrutura cristalina da DL-serina mantém-se estável, enquanto que a estrutura da L-serina sofre duas transições de fase reversíveis em 5,5 GPa e 7,8 GPa [15].

Algumas diferenças também podem ser percebidas nas amostras cristalinas de L- e DL-valina, a forma DL da valina possui apenas um tipo de conformação molecular em seu cristal, enquanto que a L-valina exibe a ocorrência de moléculas com conformações distintas [16]. Para confirmar essa observação deve-se verificar a estrutura cristalina da L-valina, percebe-se então que esta é composta de uma célula unitária assimétrica formada por duas moléculas cristalograficamente independentes com conformações trans e Gauche I [16] como mostrado nas Figuras 6 e 7. A Figura 8 mostra a projeção da célula unitária de L-valina ao longo do eixo cristalográfico b. Já a célula unitária da DL-valina possui moléculas apenas com a conformação trans, a Figura 9 mostra a projeção da célula unitária de DL-valina também ao longo do eixo cristalográfico b.

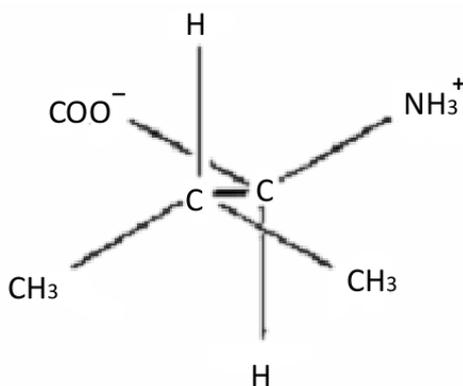


Figura 6: Conformação trans para a molécula de Valina [2].

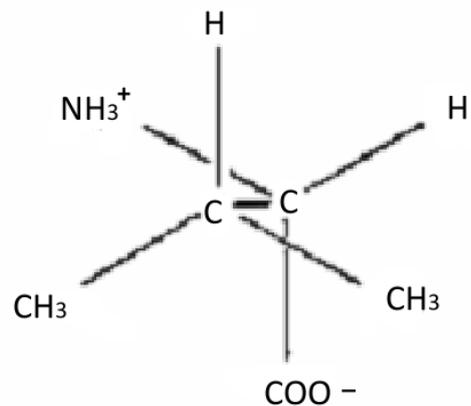


Figura 7: Conformação Gauche 1 para a molécula de Valina [2].

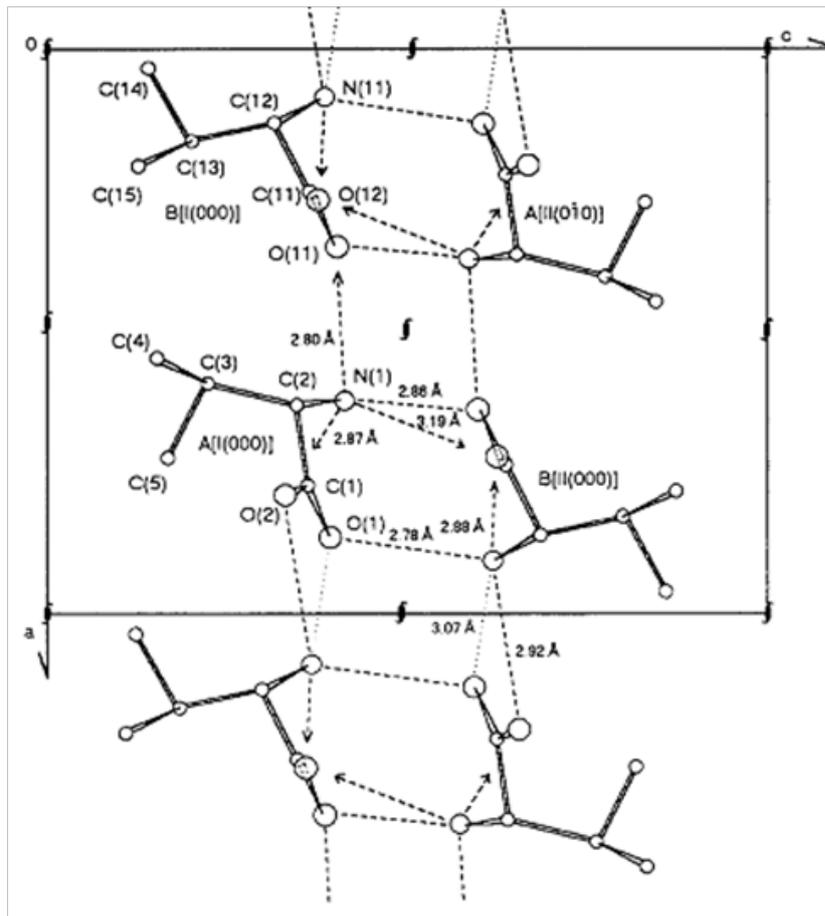


Figura 8: Projeção de célula unitária de L-valina ao longo do eixo b [16].

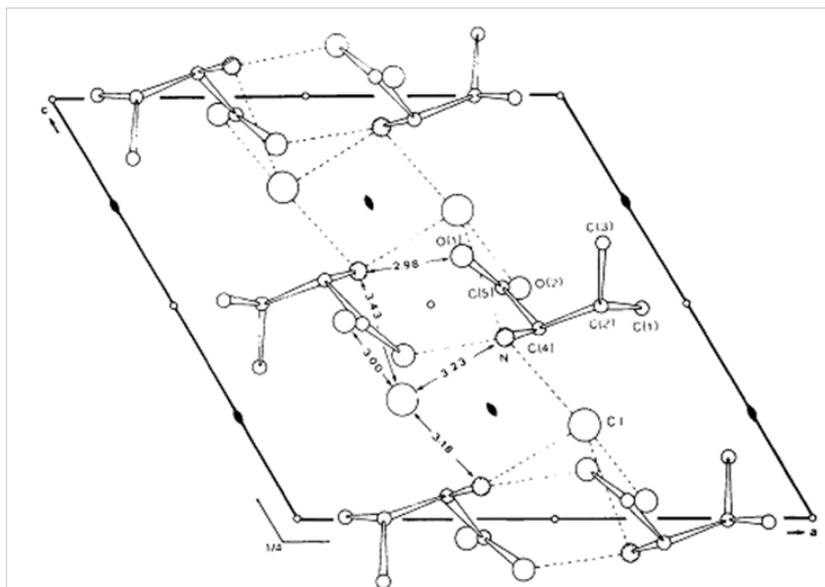


Figura 9: Projeção da célula unitária da DL-valina vista ao longo do eixo cristalográfico b [17].

A forma racêmica tem maior densidade, $1,29 \text{ g/cm}^{-3}$ em comparação com $1,27 \text{ g/cm}^{-3}$ na forma quiral, isso é explicado devido à aproximação de grupos metila através de operação de centros de simetria [17]. A tabela 2 lista as distâncias de ligações de hidrogênio para L- e DL-valina.

Tabela 2: Distâncias de ligação de hidrogênio para L- e DL- valina [16].

L-valina	N(1)..O(2)[I(010)]	2,79Å
L-valina	N(1)..O(11)[I(010)]	2,87Å
L-valina	N(1)..O(11)[II(000)]	2,86Å
L-valina	N(1)..O(12)[II(010)]	3,19Å
L-valina	N(11)..O(1)[II(0 $\bar{1}$ 0)]	2,78Å
L-valina	N(11)..O(12)[I(010)]	2,88Å
L-valina	N(11)..O(2)[II($\bar{1}$ 00)]	2,92Å
L-valina	N(11)..O(1)[I($\bar{1}$ 00)]	3,07Å
DL-valina	N..O(1)[$x, y, 1 + z$]	2,74Å
DL-valina	N..O(2)[$1 + x, y, z$]	2,89Å
DL-valina	N..O(2)[$-x, 1 - y, 1 - z$]	2,95Å
DL-valina	N..O(1)[$1 - x, 1 - y, 1 - z$]	3,03Å

Estudos com cristais de L-valina inferiram resultados importantes que devem ser destacados. A L-valina submetida a pressões de aproximadamente 3 GPa sofre mudanças significativas em diversas regiões [2]. Ocorrem mudanças também para a faixa de pressão 5,3 GPa como visto na referência [2]. Neste trabalho o cristal de DL-valina foi explorado até 19,4 GPa para verificação de possíveis mudanças estruturais, como veremos nos capítulos seguintes.

2 ASPECTOS TEÓRICOS

A espectroscopia estuda a interação de ondas eletromagnéticas com a matéria, fornecendo assim informações sobre a estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas dos compostos [18]. De modo geral pode-se esquematizar a interação da seguinte forma: a luz incide sobre a amostra, interage com ela e é espalhada carregando as informações citadas acima. Uma representação geral de espalhamento da luz é mostrada na Figura 10.

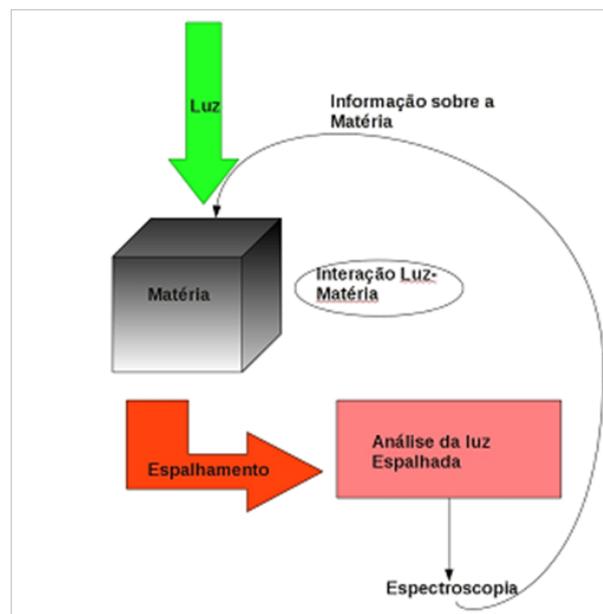


Figura 10: Representação esquemática do espalhamento da luz [19].

Existem várias técnicas espectroscópicas, dentre elas destaca-se a espectroscopia Raman, esta consiste no espalhamento da luz monocromática, proveniente de um laser, pela amostra. Após a interação parte da radiação espalhada possui energia ligeiramente diferente da radiação incidente e esta diferença corresponde aos níveis vibracionais da amostra [20], com isso é possível investigar as vibrações que ocorrem na estrutura cristalina do material em estudo.

2.1 Espectroscopia Raman

A descoberta do efeito Raman é creditada ao físico indiano Chandrasekhara Raman [21], o qual por este trabalho recebeu o prêmio Nobel de Física em 1930. O efeito Raman nos fornece informações sobre a estrutura molecular do cristal, bem como seus estados vibracionais, utilizando para tanto o espalhamento inelástico da luz.

Ao incidir uma radiação monocromática de energia $h\omega_0$ sobre uma amostra, parte da radiação é transmitida, sem qualquer mudança em suas propriedades, e parte dela é espalhada, sendo a última uma pequena fração da radiação incidente. Dessa forma pode-se fazer uma análise da parcela que foi espalhada, verificando-se que esta radiação está dividida em três porções, uma com energia igual a incidente $h\omega_0$, e outras duas com energias ligeiramente superior e inferior a $h\omega_0$.

A parcela da radiação que é espalhada elasticamente, ou seja, que é espalhada com a mesma energia que a radiação incidente denomina-se espalhamento Rayleigh. Dessa forma o fóton interage com a matéria contendo uma energia $E_{fóton}$ ($h\omega_0$) e é espalhado com essa mesma energia. A representação esquemática deste fenômeno é mostrada na Figura 11.

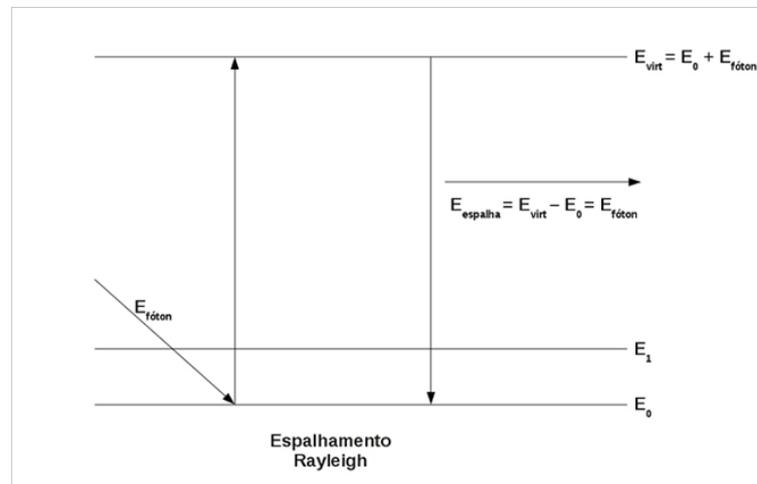


Figura 11: Representação esquemática do Espalhamento Rayleigh [19].

A parcela da radiação espalhada que possui energia superior e inferior a incidente foi descoberta em 1928, por Raman e Krishnan, e a esse comportamento dar-se a denominação de efeito Raman, que se dá da seguinte forma: um fóton de luz com energia $h\omega_0$, interage com uma molécula, este a excita, a qual sobe para um nível de energia instável (E_{virt}), após um período mínimo de tempo, esta molécula pode voltar para seu estado energético inicial (E_0) ou pode passar para um estado com energia E_i ligeiramente superior ou inferior ao estado a que pertencia.

No caso em que a molécula em seu estado fundamental sofre uma interação de um fóton com energia $h\omega_0$, passa para um estado virtual, que não é um estado estacionário desta molécula e em seguida decai para um estado excitado de energia E_1 . Assim o fóton espalhado terá energia menor que o fóton incidente, a esta configuração dar-se a denominação espalhamento Raman Stokes, a Figura 12 ilustra um esquema do espalhamento Raman Stokes.

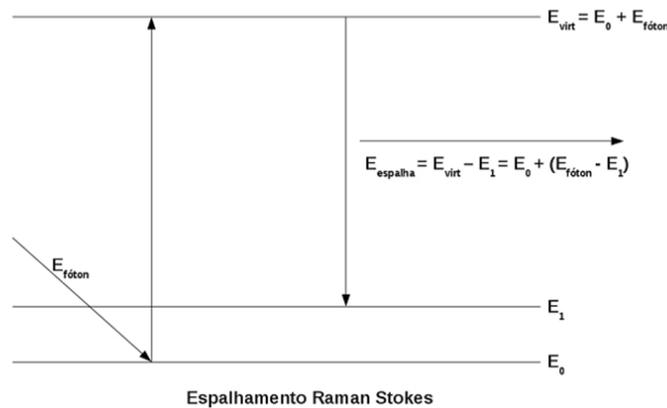


Figura 12: Representação esquemática do Espalhamento Raman Stokes [19].

É também possível que o fóton interaja com moléculas, que podem já se encontrar vibrando no primeiro nível de energia, estas irão para uma configuração de energia virtual e decaem para o estado fundamental, com isso a diferença de energia é cedida ao fóton, que será espalhado com energia $h\omega_0 + E_1 - E_0$. A esse fenômeno dar-se a denominação de espalhamento Raman anti-Stokes como mostra a Figura 13.

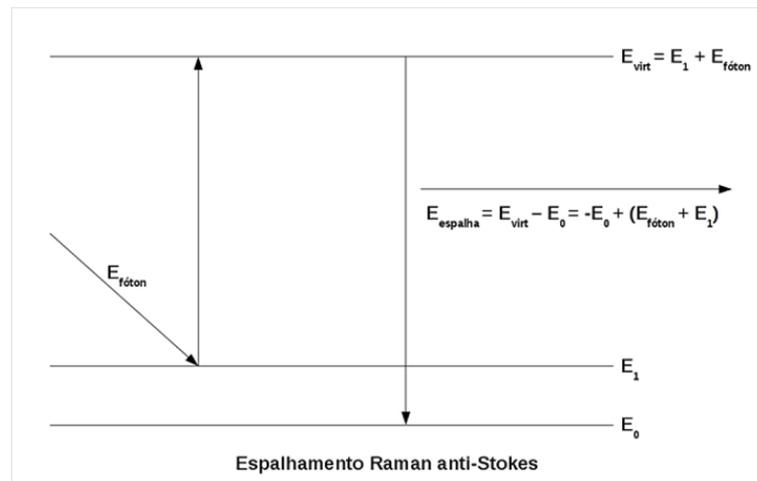


Figura 13: Representação esquemática do Espalhamento Raman Anti-Stokes [19].

É importante destacar que o espalhamento Raman e o espalhamento Rayleigh ocorrem juntos. Entretanto, apenas uma pequena parcela da radiação espalhada, 10^{-3} , pertence aos espalhamentos Raman Stokes e Anti-Stokes, todo o resto pertence ao espalhamento Rayleigh, devido a essa grande diferença de proporções o espalhamento Raman só foi percebido muito tempo depois da descoberta do espalhamento Rayleigh. Uma representação das intensidades das bandas Rayleigh, Stokes e anti-Stokes é mostrada na Figura 14.

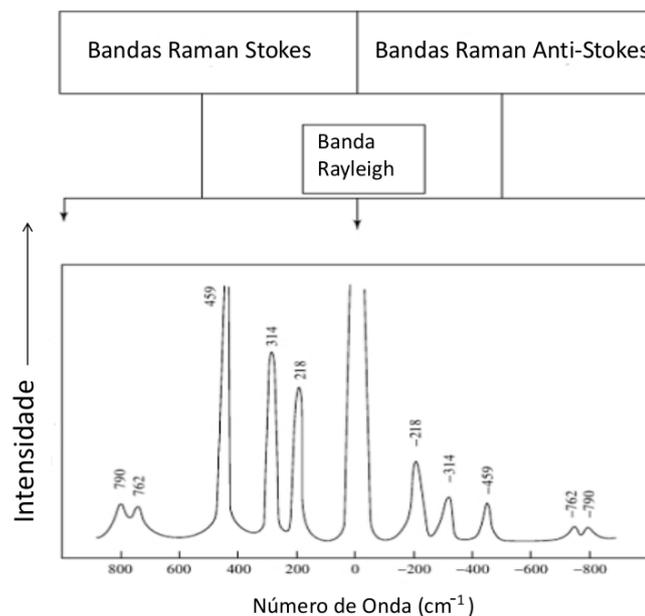


Figura 14: Representação esquemática de espectros Rayleigh e de espectros Raman Stokes e Raman anti-Stokes [22].

2.2 Abordagem Clássica do efeito Raman

O efeito Raman está ligado a interação de uma radiação eletromagnética com a amostra. Se a radiação eletromagnética possui uma frequência ω , para uma primeira aproximação, pode-se dizer que o momento de dipolo induzido \vec{P} na amostra é proporcional à intensidade do campo que o afeta, desde que este não seja muito intenso, assim pode-se escrever:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \cos(\omega t), \quad (2.1)$$

onde α representa a polarizabilidade e seu valor depende da molécula estudada.

Moléculas não se polarizam apenas em uma direção, assim o momento de dipolo pode estar ou não paralelo ao campo elétrico incidente, neste caso o campo irá produzir um momento de dipolo com componentes em todas as direções, com isso podemos escrever (2.1) de uma maneira mais geral.

$$\begin{aligned} P_1 &= \alpha_{11}E_1 + \alpha_{12}E_2 + \alpha_{13}E_3 \\ P_2 &= \alpha_{21}E_1 + \alpha_{22}E_2 + \alpha_{23}E_3 \\ P_3 &= \alpha_{31}E_1 + \alpha_{32}E_2 + \alpha_{33}E_3, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde os α_{ij} representam os elementos do tensor de polarizabilidade.

Os movimentos vibracionais das moléculas provocam mudanças em sua distribuição eletrônica, e conseqüentemente, variações na polarizabilidade (α), pois esta está associada diretamente ao comprimento das ligações moleculares. Sabe-se que a polarizabilidade depende da coordenada normal Q do modo de vibração, podemos assim expandir α usando Q como parâmetro, da seguinte forma:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{d\alpha}{dQ_0} Q + \dots, \quad (2.3)$$

onde α_0 é polarizabilidade da molécula em sua posição de equilíbrio. O segundo termo da equação (2.3) diz respeito a taxa de variação da polarizabilidade com respeito a coordenada normal Q , medida na posição de equilíbrio dos núcleos.

Como a molécula está vibrando com uma frequência ω , podemos assumir que a coordenada normal possua uma dependência temporal harmônica, que pode ser escrita da forma.

$$Q = Q_0 \cos(\omega_0 t). \quad (2.4)$$

Pode-se agora escrever a polarização em termos do tensor de polarizabilidade e do

campo elétrico incidente, substituindo (2.4) em (2.3) e pondo o resultado em (2.1), assim teremos.

$$\vec{P} = (\alpha_0 + \frac{d\alpha}{dQ_0} Q_0 \cos(\omega_0 t)) \vec{E}_0 \cos(\omega t) = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega t) + (\frac{d\alpha}{dQ_0} \cos(\omega_0 t)) Q_0 \vec{E}_0 \cos(\omega t). \quad (2.5)$$

ou utilizando a identidade abaixo:

$$\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2} (\cos(a + b) + \cos(a - b)). \quad (2.6)$$

A equação (2.5) pode ser escrita como

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \frac{d\alpha}{dQ_0} Q_0 \vec{E}_0 (\cos(\omega_0 - \omega)t - \cos(\omega_0 + \omega)t). \quad (2.7)$$

Pela equação (2.7) pode-se ver que o primeiro termo possui apenas a frequência ω , ou seja a frequência incidente referindo-se ao espalhamento Rayleigh, na segunda parcela tem-se as frequências $(\omega_0 - \omega)$ e $(\omega_0 + \omega)$ correspondendo ao espalhamento Raman, cuja as frequências referem-se respectivamente as bandas Stokes e Anti-Stokes pode-se notar também que o efeito Raman pode ser visto apenas nos materiais em que a polarizabilidade depende da coordenada normal Q, caso contrario a derivada na equação (2.7) seria nula.

2.3 Espectroscopia Vibracional

A energia total de uma molécula é formada por um conjunto de energias associadas aos seus movimentos eletrônicos, a rotação da molécula e as vibrações dos átomos que a constituem, dessa forma pode-se escrever a energia total como:

$$E_{total} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}. \quad (2.8)$$

Desta forma ver-se que a energia de uma molécula se deve as movimentos em seu interior e para uma molécula em uma região exposta a um campo eletromagnético, a transferência de energia do campo para a molécula ocorrerá satisfazendo a equação (2.9) abaixo.

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}. \quad (2.9)$$

onde h é a constante de Planck, c a velocidade da onda eletromagnética no meio em estudo, λ é o comprimento de onda e ΔE é a diferença entre a energia inicial e final da molécula. Sabe-se que o comprimento de onda, λ , da radiação eletromagnética se

relaciona com a frequência, ν , pela fórmula:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}. \quad (2.10)$$

dessa forma pode-se escrever (2.9) como:

$$\Delta E = h\nu. \quad (2.11)$$

No entanto em espectroscopia vibracional, um parâmetro mais empregado é o número de onda, $\bar{\nu}$, medido em cm^{-1} , definido por:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}. \quad (2.12)$$

Substituindo a expressão (2.12) em (2.10) tem-se:

$$\nu = c\bar{\nu}. \quad (2.13)$$

Utilizando a equação (2.13) em (2.11) obtém-se:

$$\Delta E = hc\bar{\nu}. \quad (2.14)$$

Desta forma dados dois estados excitados com respectivas energias E_1 e E_2 pode-se escrever:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hc\bar{\nu}. \quad (2.15)$$

Assim a molécula absorve ΔE quando é excitada do nível de energia E_1 para o nível E_2 e emite ΔE quando passa de E_2 para E_1 como mostra a Figura 15.

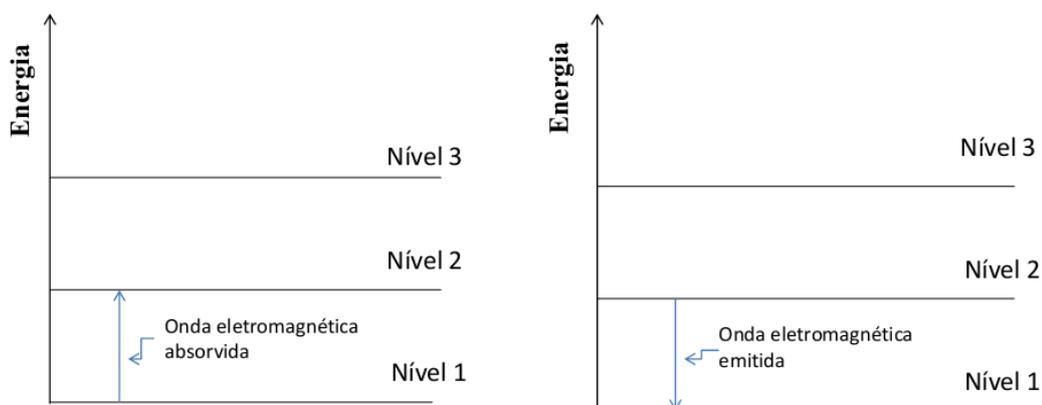


Figura 15: Diagrama de níveis de energia para emissão e absorção.

2.3.1 Modos Normais de vibração

Denomina-se modo normal de vibração a configuração de um sistema no qual todos os elementos deste vibram com a mesma frequência. São conhecidas como frequências naturais ou ressonantes [23]. Em uma dada molécula são permitidas certas vibrações, isso devido à natureza das forças interatômicas, o conjunto destas vibrações constitui o espectro de modos normais que é característico de cada composto.

Serão diferenciadas abaixo os tipos de vibrações que podem ocorrer em cristais.

1. Estiramento (*stretching*) é o movimento no qual os átomos se aproximam e se afastam de um átomo central com deslocamentos na direção da ligação entre eles. Os estiramentos podem ser simétricos ou assimétricos. No caso simétrico o deslocamento dos átomos ocorre em fase, já no assimétrico o deslocamento ocorre fora de fase. Suas representações são mostradas nas Figuras 16 e 17.

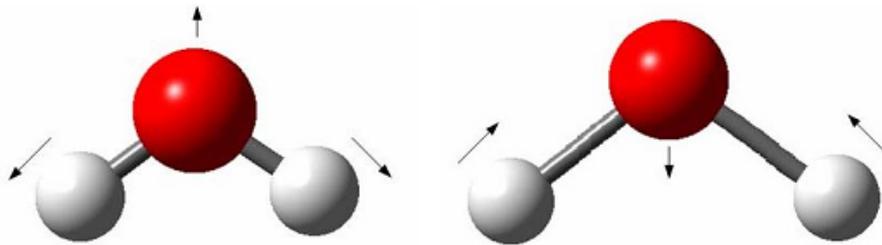


Figura 16: Vibração tipo estiramento simétrico [1].

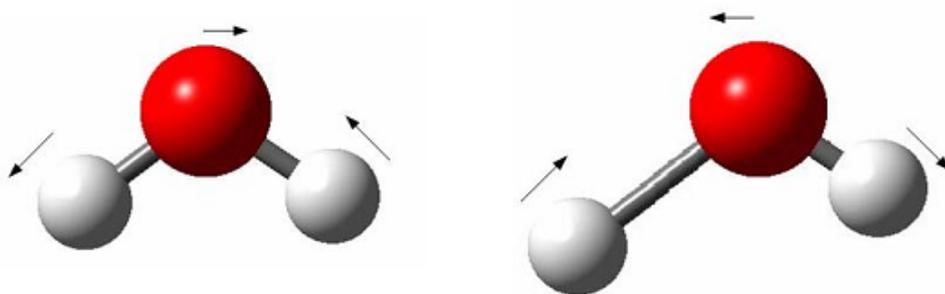


Figura 17: Vibração tipo estiramento assimétrico [1].

2. Dobramento (*Bending*). Neste caso a distância entre os átomos é praticamente constante e o deslocamento dos átomos é perpendicular à direção das ligações. Os dobramentos podem ser classificados como *scissoring*, *wagging*, *twisting* e *rocking*, como mostrado nas Figuras 18 a 21.

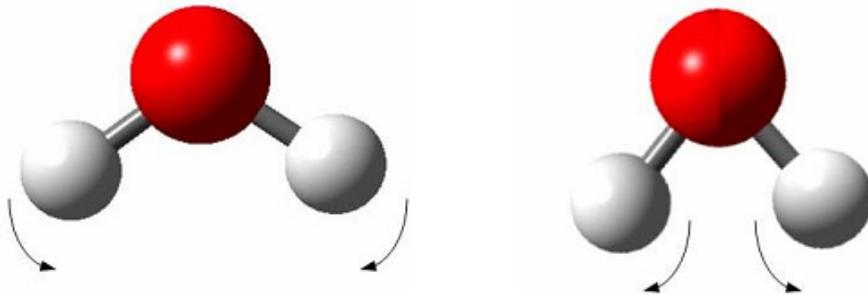


Figura 18: Vibração tipo *scissoring* [1].

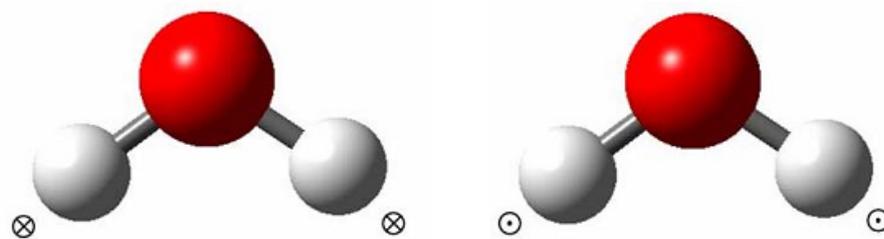


Figura 19: Vibração tipo *wagging* [1].

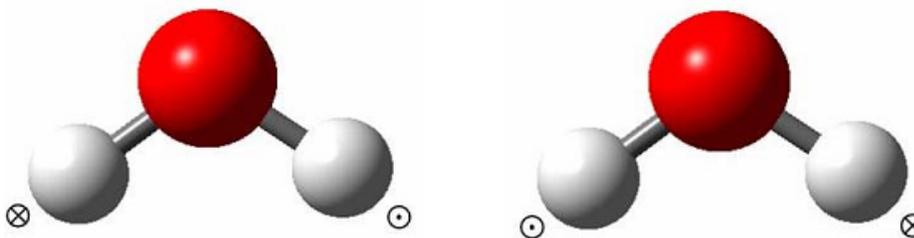


Figura 20: Vibração tipo *twisting* [1].

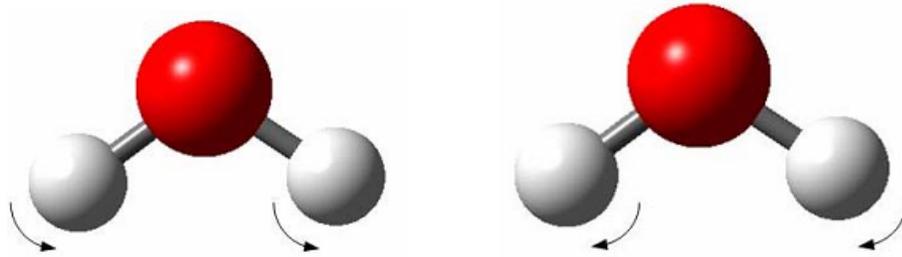


Figura 21: Vibração tipo *rocking* [1].

3. Torção. Neste tipo de vibração os ângulos e as distâncias atômicas praticamente não se alteram e os átomos giram em torno de um eixo que passa pelo centro da molécula. Sua representação é mostrada na Figura 22.

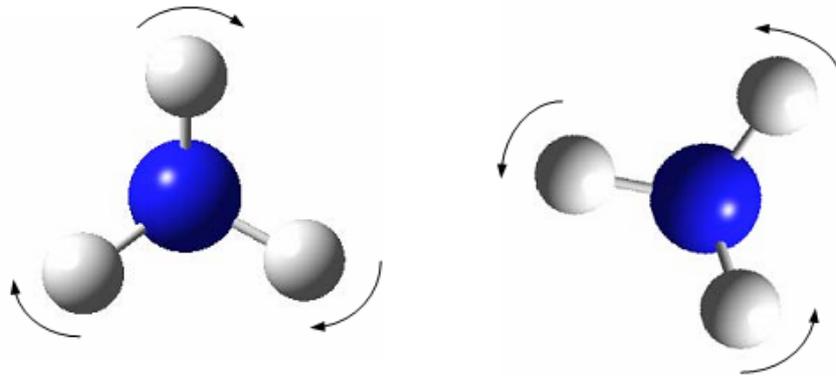


Figura 22: Vibração tipo torção [1].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo será apresentado o aparato experimental utilizado neste trabalho. Os equipamentos utilizados nas medidas de espalhamento Raman à pressão ambiente e a altas pressões hidrostáticas. Também será descrito o método utilizado para a obtenção dos cristais de DL-valina.

3.1 A Amostra de DL-valina

Os cristais de DL-valina foram obtidos pelo método da evaporação lenta do solvente, que consiste em dissolver certa quantidade de reagente, neste caso 1,743 gramas de DL-valina, em uma determinada quantidade de água, foi utilizado 30 mL, baseando-se na solubilidade do reagente, assim pode-se garantir a supersaturação da solução. Após isso, a solução é posta em um Becker que é tampado com um plástico PVC onde são feitos pequenos orifícios para que a água possa evaporar. Em seguida, a solução preparada é posta em uma sala com temperatura controlada de 298 K e após aproximadamente 15 dias verificou-se a formação de pequenos cristais. Os cristais obtidos tinham a forma de placas finas incolores e alongadas. A Figura 23 mostra o cristal de DL-valina obtido por este método.

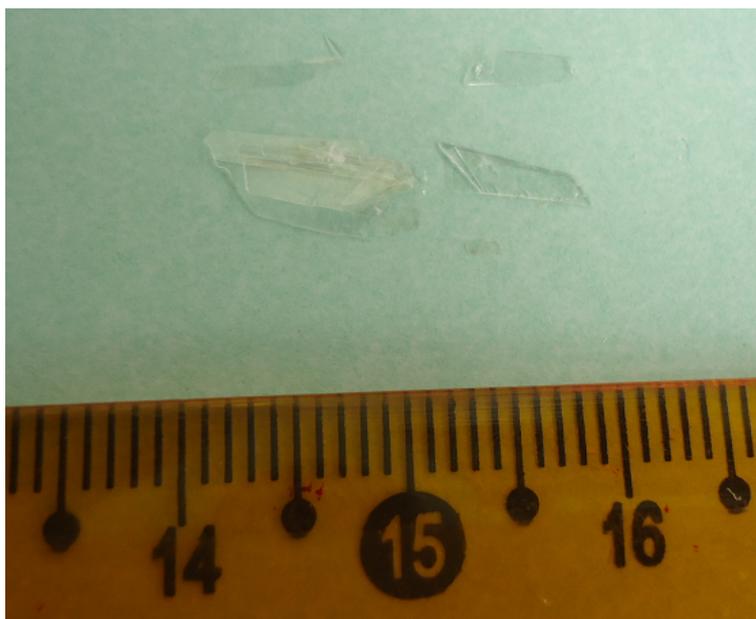


Figura 23: Cristal de DL-valina obtido pelo método de evaporação lenta do solvente.

3.2 Experimentos de espectroscopia Raman

3.2.1 Descrição experimental dos equipamentos utilizados nas medidas de espectroscopia Raman à pressão ambiente

Os espectros Raman à pressão ambiente foram estudados em um intervalo espectral de 40 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} . Os mesmos foram obtidos com um espectrômetro de grade-tripla, Jobin Yvon T64000, equipado com um sistema de detecção de dispositivo de carga acoplado, resfriado a nitrogênio líquido, com uma resolução de 2 cm^{-1} . A superfície da amostra foi vista através do uso de um microscópio Olympus, com câmera de vídeo acoplada. A lente do microscópio tem uma distância focal de 50,0 mm e abertura numérica de 0,35. Utilizou-se como fonte de excitação um laser de argônio da marca Coherent modelo 70c emitindo a faixa de 514,5 nm. A Figura 24 ilustra o equipamento utilizado nas medidas a pressão ambiente.

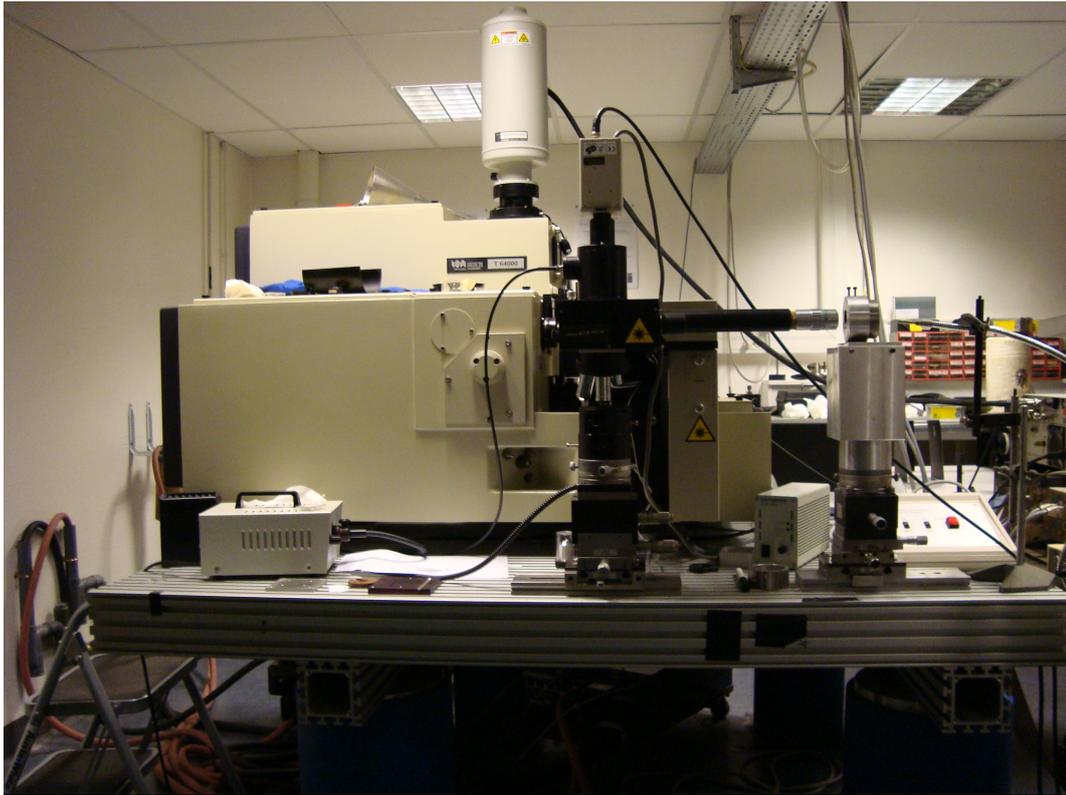


Figura 24: Espectrômetro, CCD e microscópio utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman (Laboratório da Universidade Pierre e Marie Curie).

3.2.2 Experimentos de espectroscopia Raman em função da pressão hidrostática.

No experimento de alta pressão a amostra foi estudada entre 0,0 GPa (pressão ambiente) e 19,4 GPa. Para a realização destes experimentos, além do aparato descrito anteriormente, utilizou-se uma célula de pressão (Diamond Anvil Cell) do tipo membrana (MDAC) [24]. Usamos diamantes com um *culet* de 400 μm de diâmetro. Uma gaxeta com orifício de 150 μm de diâmetro em aço inoxidável (200 nm de espessura pré-indentada de 40 nm) e foi utilizado argônio como meio transmissor de pressão.

Um esquema da célula é mostrado na Figura 25. Observa-se da Figura 25 que a célula é composta de três partes: O capô, o corpo e o pistão, que estão posicionados da esquerda para a direita. Para a montagem da célula, uma gaxeta é posta sobre o diamante do corpo e em seguida são colocados o rubi e a amostra no furo da gaxeta. Após isso, é colocado o pistão por cima e por fim a célula é fechada torcendo-se o capô sobre o pistão.

Após ser fechada, a célula de pressão é posta em uma câmara conectada a uma bomba, a qual injeta gás na câmara para que este preencha o furo da gaxeta e funcione como meio

transmissor de pressão. Depois de injetado o gás, o capô é apertado mais um pouco para garantir que o gás não escape. Uma desvantagem deste método de carregamento é que este aperto eleva a pressão na amostra e para alguns casos esta pressão pode ser suficiente para que o material sofra alguma transição. Para tentar ter um maior controle sobre as modificações sofridas pela amostra foi realizada uma medida de espectroscopia Raman antes do carregamento com gás quando a amostra ainda estava submetida apenas a pressão ambiente. Em seguida a célula é conectada a um compressor que insuflando um gás (no caso deste estudo foi utilizado argônio) no capô faz com que a membrana nele contido pressione o pistão contra o corpo da célula aumentando ainda mais a pressão na amostra.

As Figuras 26 e 27 mostram respectivamente o controlador de pressão e um esquema do mecanismo de aumento de pressão. Quando o pistão é pressionado contra o corpo da célula, os dois diamantes pressionam o gás dentro do furo da gaxeta e este transmite o aumento de pressão para o rubi e a amostra.



Figura 25: Capô, Corpo e Pistão (da esquerda para a direita) e Célula de pressão montada (parte inferior esquerda) [25].

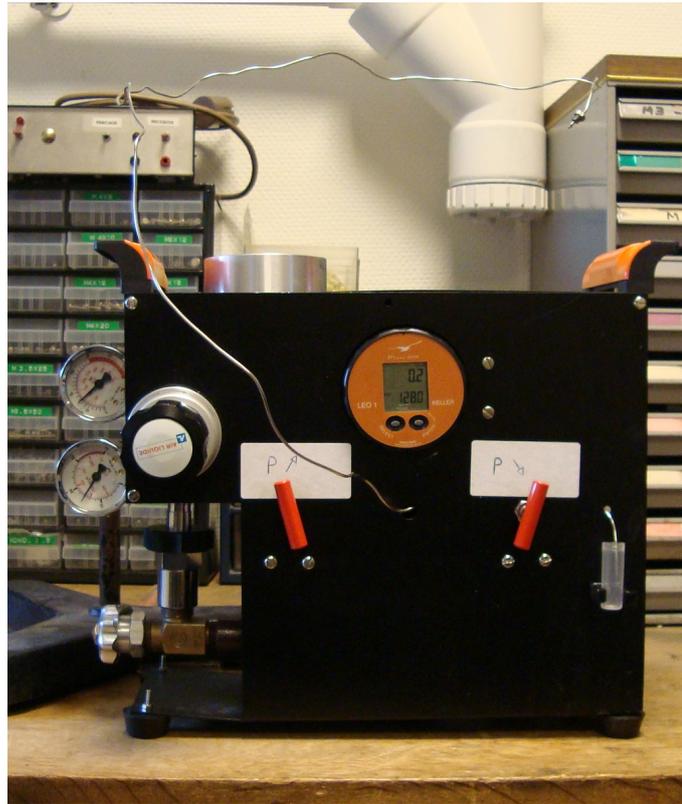


Figura 26: Controlador de pressão.

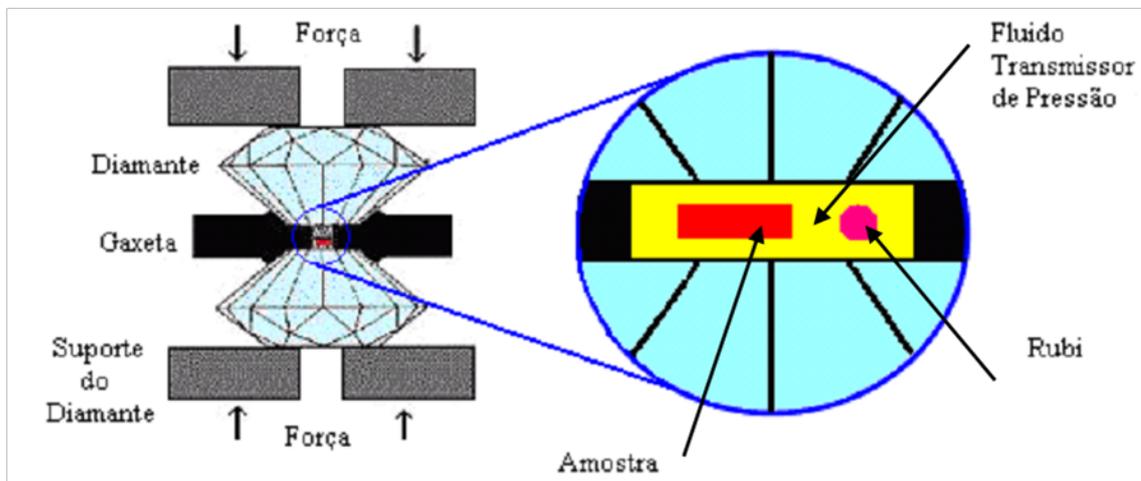


Figura 27: Diagrama esquemático do funcionamento da célula de pressão.

A calibração da pressão no interior da câmara foi feita utilizando-se a técnica da luminescência do rubi ($Al_2O_3:Cr_3^+$). Esta técnica foi introduzida por Forman [26] que mostrou que as linhas R_1 e R_2 do Rubi deslocam-se de forma linear em função da pressão. Sabe-se que os desvios de energias destas linhas são lineares até aproximadamente 30 GPa [27].

A pressão em GPa no interior da célula foi calculada com base na equação (3.1) abaixo.

$$P(\omega) = \frac{\omega_{R_i} - \omega_{R_i}^0}{7,535} \quad (3.1)$$

Onde ω_{R_i} é o número de onda (medido em cm^{-1}) da respectiva linha R_i em uma pressão P_i qualquer e $\omega_{R_i}^0$ o número de onda da linha R_i à pressão ambiente.

4 ESPECTROSCOPIA RAMAN DE CRISTAS DE DL-VALINA À PRESSÃO AMBIENTE

Neste capítulo serão apresentadas as características estruturais da DL-valina baseado nos dados da referência [28]. Também serão descritos os resultados obtidos por medidas de espalhamento Raman à pressão ambiente. Será feita também uma “tentativa” de identificação dos modos observados através de comparação com outros trabalhos já publicados sobre cristais de aminoácidos.

4.1 Estrutura da DL-valina

À pressão ambiente a DL-valina ($C_5H_{11}NO_2$) possui estrutura triclínica com duas moléculas por célula unitária. O cristal de DL-valina pertence ao grupo espacial $P\bar{1}$ e seus parâmetros de rede são: $a = 5,222(1) \text{ \AA}$, $b = 5,406(1) \text{ \AA}$, $c = 10,838(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,89(1)^\circ$, $\beta = 92,34(1)^\circ$, $\gamma = 110,02(1)^\circ$, onde a célula unitária possui volume $V = 287,09(9) \text{ \AA}^3$.

A fim de confirmar se o cristal em estudo era realmente de DL-valina, foi realizada uma difração de raios-X do pó do cristal. O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios-X Advanced D8 da Bruker, com as seguintes condições experimentais. Posição inicial $5^\circ 2\theta$, posição final $50^\circ 2\theta$, o tamanho do passo foi de $0,02^\circ 2\theta$, utilizando radiação de cobre (Cu). A Figura 28 mostra o difratograma do pó da DL-valina, confirmando que a estrutura da amostra obtida é compatível com a estrutura da DL-valina na fase triclínica.

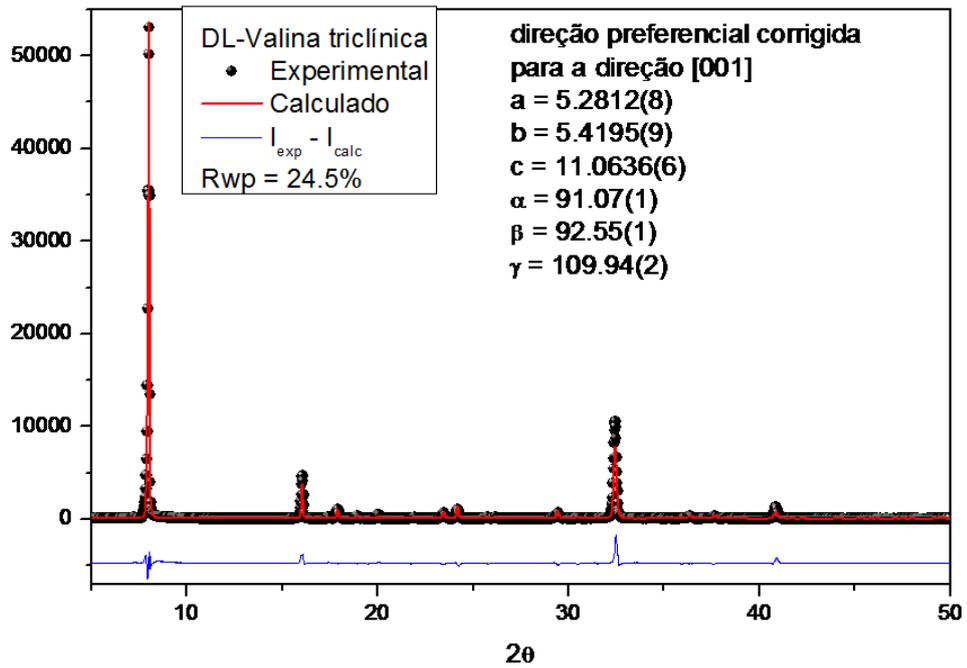


Figura 28: Difratoograma do pó da DL-valina. A linha contínua representa a medida, os círculos representam o ajuste e embaixo a diferença entre as intensidades da medida e do ajuste.

Na Figura 29 é apresentada a estrutura da célula unitária do cristal de DL-valina.

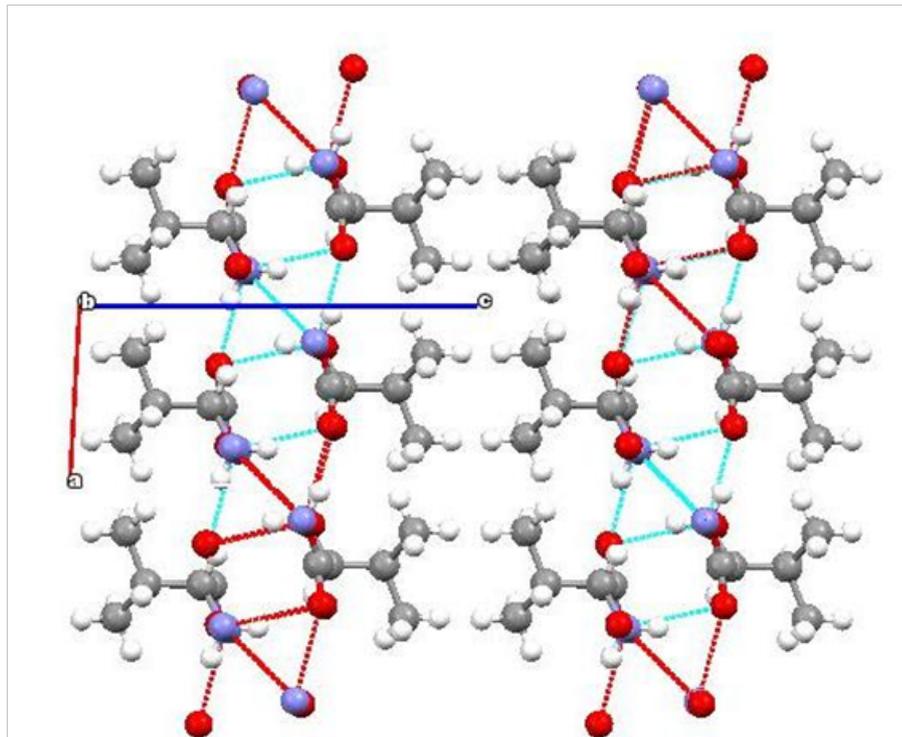


Figura 29: Diagrama da célula unitária da DL-valina.

Onde as esferas em cinza representam os átomos de carbono, as esferas em vermelho representam os átomos de oxigênio, as azuis os nitrogênios e por fim os hidrogênios são representados por esferas brancas.

A Figura 30 mostra a estrutura da célula unitária da DL-valina com algumas ligações intramoleculares.

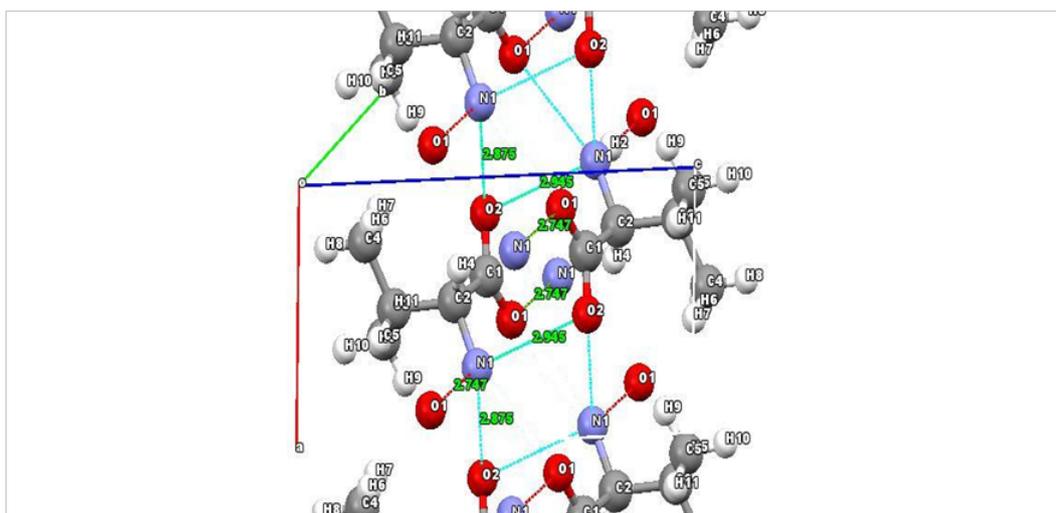


Figura 30: Estrutura da DL-Valina com algumas ligações intramoleculares.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros das ligações de hidrogênio para a DL-valina.

Tabela 3: Parâmetros das ligações de hidrogênio para a DL-valina [28].

D-H..A	H..A ^a	D-H ^a	D-H..A ^a	H..A ^b
N1-H1..O2'	1.96(1)	0.94(1)	165(1)	1.869
N1-H2..O1''	1.86(1)	0.88(1)	178(1)	1.718
N1-H3..O2'''	2.09(1)	0.89(1)	160(1)	1.963

4.2 Teoria de Grupo para o cristal de DL-valina

A DL-valina possui 19 átomos por molécula, 2 moléculas por célula unitária e pertence ao grupo espacial $P\bar{1}$. De acordo com a tabela 2A da referência [29] é visto que os sítios de simetria têm simetria C_1 e são ocupados por 2 átomos.

$$\infty[iC_1(2)]$$

Da tabela 2B da mesma referência observa-se que os dois átomos de cada sítio C_1 contribuem com seis modos de vibração entre as representações irreduzíveis do grupo $P\bar{1}$ da seguinte forma:

$$\Gamma = 3A_g + 3A_u \quad (4.1)$$

Os 38 átomos da célula unitária ocupam 19 sítios $C_1(2)$, a representação total, Γ , dos modos de vibração da DL-valina decomposta em termos das representações irreduzíveis do grupo $P\bar{1}$ é:

$$\Gamma = 19(3A_g + 3A_u) = 57A_g + 57A_u \quad (4.2)$$

A Tabela 4 apresenta os caracteres do grupo $P\bar{1}$.

Tabela 4: Tabela de caracteres para o grupo $P\bar{1}$ [29].

C_i	E	i	regra de seleção	
A_g	1	1	R	α
A_u	1	-1	T	-

Da Tabela 4 acima observa-se que 57 modos são ativos apenas no Raman e 57 modos são ativos apenas no infravermelho. Pode-se ver ainda da Tabela 2B da referência [29] que a representação dos modos acústicos, translação na célula unitária nas direções x,y e z, é:

$$\Gamma_{acusticos} = 3A_u \quad (4.3)$$

Subtraindo-se a equação (4.3) de (4.2) obtém-se a representação dos modos ópticos de vibração:

$$\Gamma_{opticos} = 57A_g + 54A_u \quad (4.4)$$

Resumindo-se, é esperada, por análise de teoria de grupos, a obtenção de 57 modos vibracionais em espalhamento Raman.

4.3 Classificação dos modos Raman à pressão ambiente

É de suma importância na caracterização de materiais por espectroscopia Raman, a classificação das bandas observadas à temperatura e pressão ambiente, ou seja, associar

as bandas com suas respectivas vibrações intramoleculares, pois assim pode-se verificar se houve alguma mudança estrutural no cristal. A tentativa de classificação dos modos apresentada a seguir foi feita por comparação com a frequência de bandas classificadas previamente em outros cristais de aminoácidos, tais como a L-alanina [30] e a L-leucina [31] e em cristais de valina na forma L [32] e DL [16]. As Figuras 31 a 35 mostram o espectro Raman de todas as regiões estudadas neste trabalho de 40 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} .

4.3.1 Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 40 cm^{-1} a 200 cm^{-1}

Esta região é também chamada de região dos modos externos ou modos de rede, nela são encontradas vibrações provenientes de toda a rede cristalina. Foram classificados como modos de rede, de acordo com a literatura, modos cujas frequências sejam inferiores a 200 cm^{-1} .

Nesta região foram encontrados oito modos cujas frequências são 48 cm^{-1} , 62 cm^{-1} , 72 cm^{-1} , 106 cm^{-1} , 118 cm^{-1} , 131 cm^{-1} , 138 cm^{-1} e 174 cm^{-1} . Todas as bandas nesta região podem ser vistas na Figura 31.

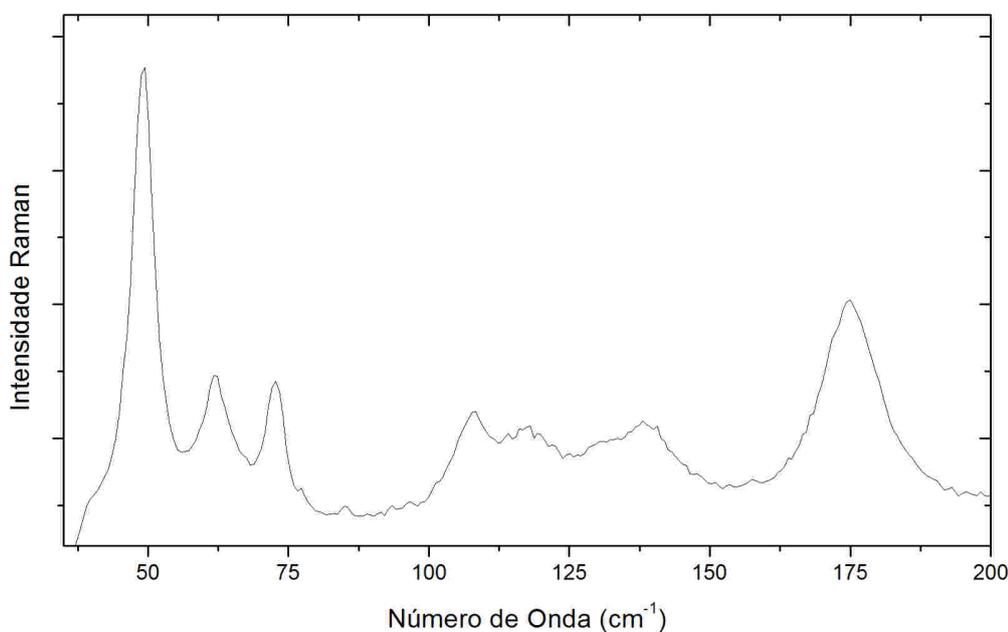


Figura 31: Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 40 cm^{-1} a 200 cm^{-1} .

4.3.2 Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 200 cm^{-1} a 600 cm^{-1}

A região espectral de 200 cm^{-1} a 600 cm^{-1} possui nove bandas. Em 214 cm^{-1} encontramos um modo que pode ser atribuído à torção do CH , $\tau(CH)$, tendo em vista que Lima Jr *et al.* [32] encontraram esta vibração em 213 cm^{-1} na L-valina. Uma banda localizada entre 250 cm^{-1} e 270 cm^{-1} tem intensidade muito baixa e não pôde ser ajustada para classificação. A banda em 293 cm^{-1} também tem intensidade muito baixa, mas esta foi classificada como torção do CH_3 , $\tau(CH_3)$, [32]. De 360 cm^{-1} a 420 cm^{-1} foram encontradas três bandas todas relacionadas a deformações no esqueleto da molécula, $\delta(esq)$, em 360 cm^{-1} , 370 cm^{-1} e 420 cm^{-1} , tendo em vista que Pawlukoje *et al.* [16] observaram estas bandas no cristal de L-valina. Uma banda de intensidade um pouco mais baixa que as demais, aparece em 474 cm^{-1} e esta foi classificada como $\tau(NH_3^+)$, já que Lima Jr *et al.* [32] obtiveram esta banda em 471 cm^{-1} na L-valina.

Os últimos modos a serem observados nesta região estão centrados em 531 cm^{-1} e 544 cm^{-1} ; o trabalho de Murli *et al.* [33], classifica estes modos como *rocking* do CO_2^- , $r(CO_2^-)$ e libracional do N-H..O, respectivamente. A Figura 32 apresenta o gráfico para esta região.

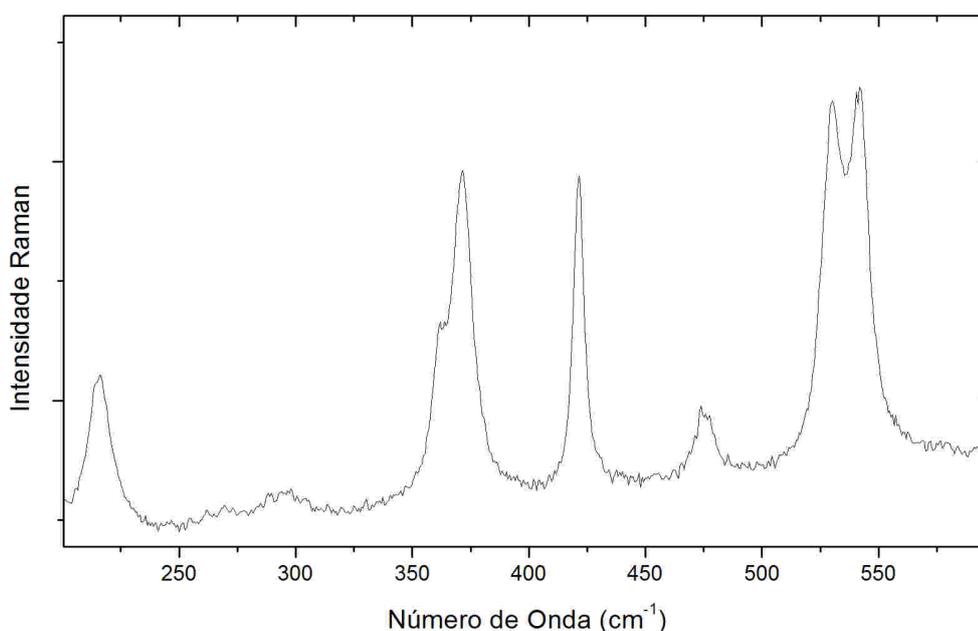


Figura 32: Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 200 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .

4.3.3 Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 600 cm^{-1} a 1200 cm^{-1}

O espectro Raman de 600 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} é mostrado na Figura 33. Nesta região foram encontradas 13 bandas. A primeira, observada em 685 cm^{-1} , pode ser atribuída ao *Wagging* do (CO_2^-) , $\omega(CO_2^-)$, pois Koleva *et al.* [34] atribuíram esta vibração a uma banda observada em 686 cm^{-1} na L-metionina. Em 774 cm^{-1} foi observada a banda mais intensa desta região, a qual foi atribuída a deformação do CO_2 , $\delta(CO_2)$, já que Lima Jr *et al.* observaram esta banda em 778 cm^{-1} na L-valina. A banda em 828 cm^{-1} corresponde ao dobramento do CO_2 , $\gamma(CO_2^-)$, já que a mesma foi vista em 825 cm^{-1} por Lima Jr *et al.* [32]. Os modos em 891 cm^{-1} , 926 cm^{-1} , 951 cm^{-1} e 963 cm^{-1} foram classificadas como estiramento carbono-carbono, $\nu(CC)$ devido a concordância com os resultados das referências [16-19-25-35].

As bandas em 1034 cm^{-1} e 1070 cm^{-1} foram identificados como estiramentos do CN, $\nu(CN)$. Às bandas encontradas em 1033 cm^{-1} e 1068 cm^{-1} na L-valina [32] foi dada esta classificação e a uma banda centrada em 1074 cm^{-1} na L-Asparagina monohidratada [36] foi atribuída a mesma identificação. A banda em 1104 cm^{-1} foi atribuída ao *rocking* do NH_3^+ , $r(NH_3^+)$. Na L-treonina [25] esta vibração foi encontrada em 1103 cm^{-1} .

No final desta região foram observadas três bandas localizadas em 1135 cm^{-1} , 1178 cm^{-1} e 1186 cm^{-1} tais bandas foram classificadas como *rocking* do NH_3^+ , $r(NH_3^+)$, para a identificação utilizamos as referências [31-32], que mostraram respectivamente que na L-leucina e L-valina foram observadas as mesmas bandas com frequências próximas às observadas aqui.

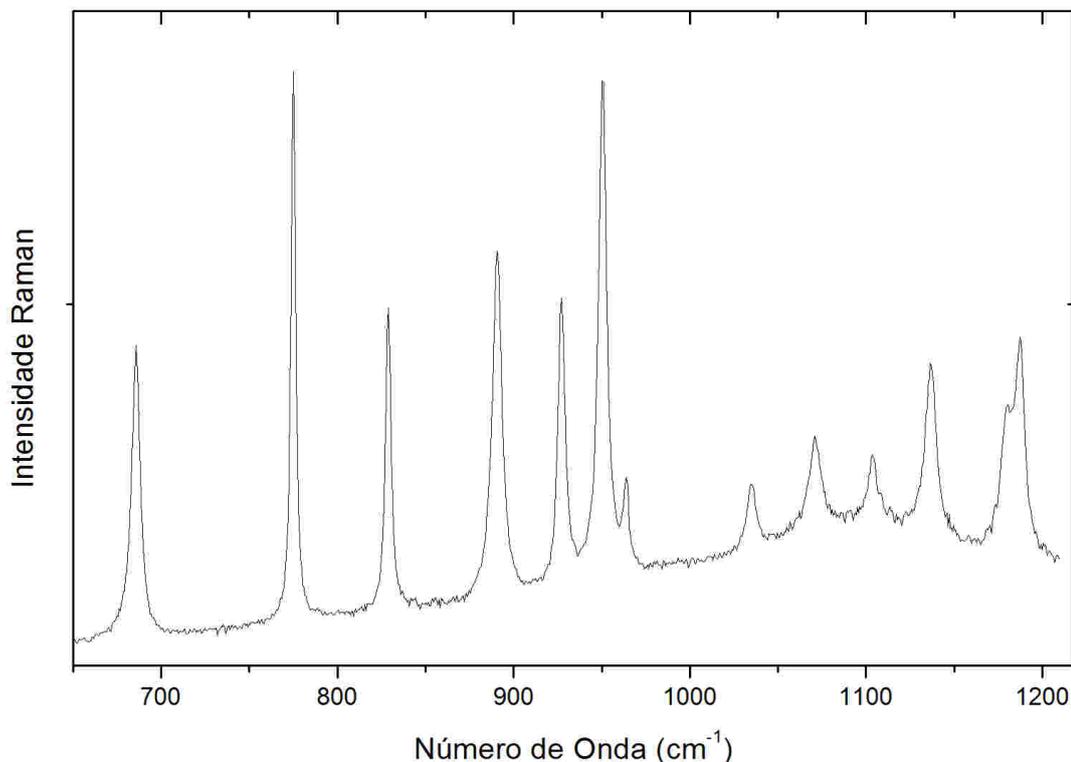


Figura 33: Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 600 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} .

4.3.4 Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 1200 cm^{-1} a 1800 cm^{-1}

A região espectral de 1200 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} é mostrada na Figura 34, nesta região estão presentes, a condições ambientes, 13 bandas. As três primeiras bandas centradas em 1266 cm^{-1} , 1314 cm^{-1} e 1323 cm^{-1} foram classificadas como deformações do CH, $\delta(\text{CH})$ [32]. A banda centrada em 1353 cm^{-1} foi identificada como deformação simétrica do CH_3 , $\delta_s(\text{CH}_3)$, este valor está próximo do encontrado na L-alanina [37]. Em 1398 cm^{-1} tem-se uma banda associada a deformação simétrica do CH_3 , $\delta_s(\text{CH}_3)$ [32]. Temos uma banda em 1413 cm^{-1} que foi classificada como estiramento do CC, $\nu(\text{CC})$, pois Grunenber *et al.* [38] atribuíram esta vibração a banda em 1409 cm^{-1} na L-metionina.

A banda centrada em 1422 cm^{-1} foi identificada com deformação simétrica do CH_3 , $\delta_s(\text{CH}_3)$, pois este valor está próximo ao valor encontrado na L-valina [32]. De acordo com os resultados das referências [31-32] classificou-se as bandas centradas em 1454 cm^{-1} e 1475 cm^{-1} como deformação assimétrica do CH_3 , $\delta_{as}(\text{CH}_3)$.

A banda localizada em 1514 cm^{-1} foi identificada como estiramento do CN, $\nu(\text{CN})$, pois esta vibração aparece na L-valina em 1509 cm^{-1} [32]. Em 1549 cm^{-1} está centrada uma banda associada a deformação simétrica do NH_3^+ , $\delta_s(\text{NH}_3^+)$, pois esta vibração foi encontrada na L-treonina [39]. A banda encontrada em 1627 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento do CO_2^- , $\nu(\text{CO}_2^-)$, pois na referência [31] esta vibração foi encontrada em 1626 cm^{-1} na L-leucina. A última banda nesta região está centrada em 1681 cm^{-1} e esta foi classificada como deformação assimétrica do NH_3^+ , $\delta_{as}(\text{NH}_3^+)$, de acordo com os resultados da referência [40].

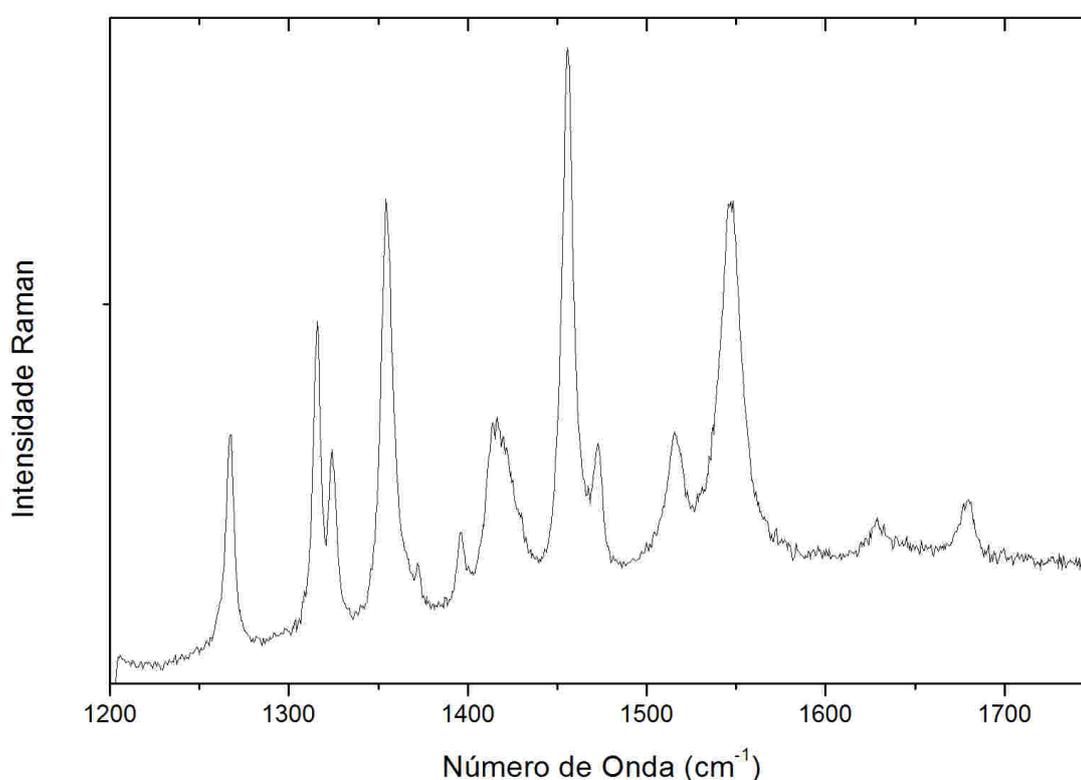


Figura 34: Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 1200 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} .

4.3.5 Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 2800 cm^{-1} a 3200 cm^{-1}

Por fim, tem-se a região espectral de 2800 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} , como pode-se ver na Figura 35, nesta região estão presentes, em condições ambientes, oito bandas, todas relacionadas com estiramentos na molécula. As três primeiras bandas, centrada em 2887 cm^{-1} , 2895 cm^{-1} e 2927 cm^{-1} foram classificadas como estiramento simétrico do CH_3 ,

$\nu_s(CH_3)$, essas bandas foram facilmente identificadas, pois esta vibração foi encontrada com frequência próxima a esta na L-valina deuterada [19], na L-leucina [31] e na L-valina [32]. Duas bandas localizadas em 2942 cm^{-1} e 2963 cm^{-1} foram identificadas de acordo com a referência [31] como um estiramento do CH_2 , $\nu(CH_2)$.

As três últimas bandas desta região, centradas em 2975 cm^{-1} , 2987 cm^{-1} e 2994 cm^{-1} , foram todas classificadas como estiramento assimétrico do CH_3 , $\nu_{as}(CH_3)$, isso de acordo com as referências [19-31-32].

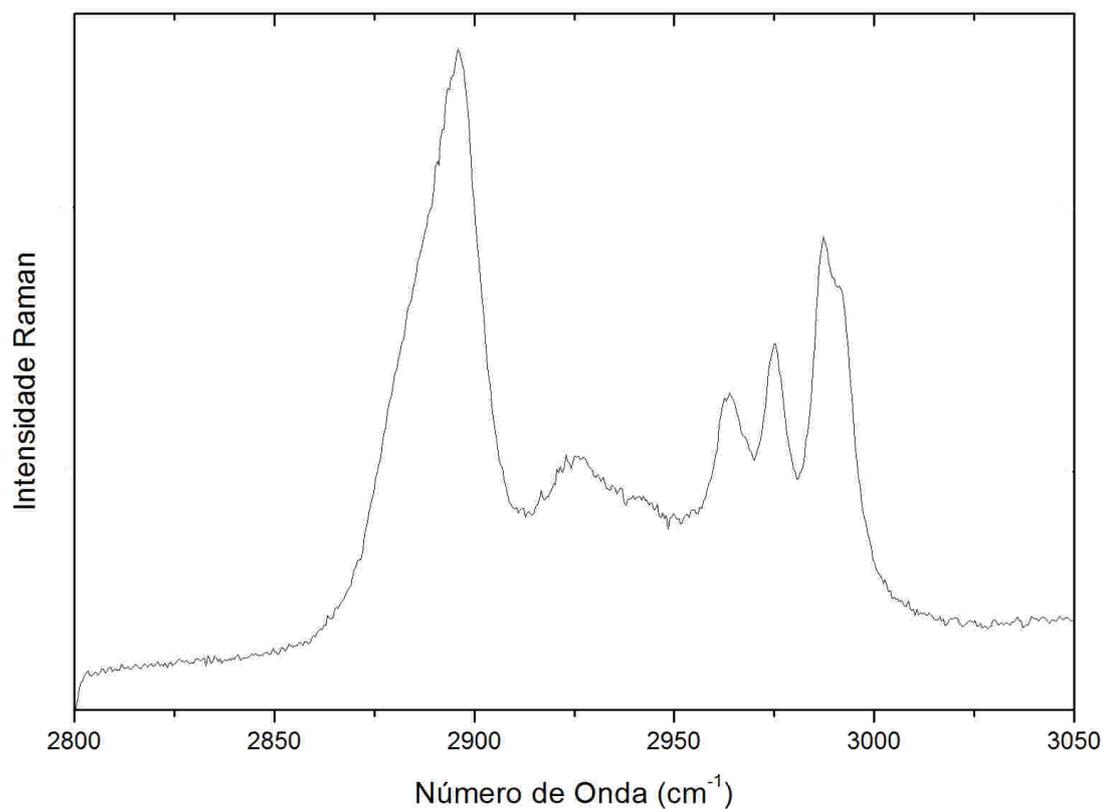


Figura 35: Espectro Raman do cristal de DL-valina a pressão ambiente na região de 2800 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} .

A Tabela 5 lista os centros de todas as bandas encontradas, suas respectivas classificações e comparação com as bandas encontradas na L-valina.

Tabela 5: Classificação dos modos da DL-valina.

L-valina [32]	DL-valina	Caracterização
51	48	Modo de rede
60	62	Modo de rede
-	72	Modo de rede
-	106	Modo de rede
114	118	Modo de rede
134	131	Modo de rede
140	138	Modo de rede
177	174	Modo de rede
213	214	$\tau(CH)$
297	293	$\tau(CH_3)$
358	360	$\delta(esq)$
375	370	$\delta(esq)$
-	420	$\delta(esq)$
471	474	$\tau(NH_3^+)$
-	531	$r(CO_2^-)$
-	544	N-H-O Libração
-	685	$wagg(CO_2^-)$
778	774	$bend(CO_2^-)$
825	828	$\gamma(CO_2^-)$
902	891	$\nu(CC)$
925	926	$\nu(CC)$
950	951	$\nu(CC)$
966	963	$\nu(CC)$
1033	1034	$\nu(CN)$
1068	1070	$\nu(CN)$
-	1104	$r(NH_3^+)$
-	1135	$r(NH_3^+)$
1180	1178	$r(NH_3^+)$
1193	1186	$r(NH_3^+)$

Continua na próxima página

Tabela 5: Classificação dos modos da DL-valina.

L-valina [32]	DL-valina	Caracterização
1273	1266	$\delta(CH)$
1322	1314	$\delta(CH)$
1332	1323	$\delta(CH)$
-	1353	$\delta_s(CH_3)$
1399	1398	$\delta_s(CH_3)$
-	1413	$\nu(CC)$
1428	1422	$\delta_s(CH_3)$
1454	1454	$\delta_{as}(CH_3)$
-	1475	$\delta_{as}(CH_3)$
1509	1514	$\nu(CN)$
-	1549	$\delta_s(NH_3^+)$
1620	1627	$\nu(CO_2^-)$
-	1681	$\delta_{as}(NH_3^+)$
-	2887	$\nu_s(CH_3)$
-	2895	$\nu_s(CH_3)$
2929	2927	$\nu_s(CH_3)$
-	2942	$\nu(CH_2)$
2952	2963	$\nu(CH_2)$
2971	2975	$\nu_{as}(CH_3)$
2991	2987	$\nu_{as}(CH_3)$
2997	2994	$\nu_{as}(CH_3)$

5 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA DL-VALINA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO HIDROSTÁTICA

Neste capítulo são apresentados os resultados de espectroscopia Raman no cristal de DL-valina, submetido a pressões de até 19,4 GPa. Os espectros obtidos na compressão indicam fortes mudanças no número de bandas, assim como descontinuidades no gráfico de número de onda versus pressão entre 1,4 GPa e 1,8 GPa e entre 7,8 GPa e 8,8 GPa.

5.1 Espectro Raman do cristal de DL-valina na região entre 40 cm^{-1} e 600 cm^{-1}

Medidas de espectroscopia Raman foram feitas em um cristal do aminoácido DL-valina de 0,0 GPa (pressão ambiente) à 19,4 GPa. A Figura 36 mostra os espectros Raman deste cristal obtidos desde a pressão ambiente até 19,4 GPa na região espectral de 40 cm^{-1} a 600 cm^{-1} . Os modos de baixa frequência localizados de 40 cm^{-1} a 200 cm^{-1} são principalmente associados com modos de rede. O primeiro modo nesta área tem frequência de 48 cm^{-1} em 0,0 GPa e sua intensidade diminui gradualmente com o aumento da pressão, mas este ainda está presente no espectro de 19,4 GPa. Os próximos dois modos, marcadas com duas estrelas, tornam-se cada vez mais próximos com o aumento da pressão e no espectro de 1,8 GPa, eles se juntam em um que pode ser visto até 19,4 GPa.

É notável o comportamento do quarto modo, centrado em 106 cm^{-1} . Até 1,1 GPa sua intensidade é praticamente constante, depois a uma diminuição em 1,4 GPa e um aumento em 1,8 GPa, após esta faixa de pressão ele se mantém constante até aproximadamente 6,6 GPa, quando volta a diminuir. Em 8,8 GPa este mesmo modo se divide em dois,

como podemos ver na Figura 36. Os três modos seguintes, entre 110 cm^{-1} e 140 cm^{-1} , também são classificados como modos de rede, eles têm baixa intensidade e para pressões superiores a 10 GPa apenas um deles ganha intensidade e está presente até 19,4 GPa. Em 174 cm^{-1} está presente o último modo classificado como modo de rede, este tem uma diminuição na sua intensidade com o aumento da pressão mas pode ser visto até 19,4 GPa.

Em 214 cm^{-1} existe um modo, o primeiro a não ser classificado como modo de rede, este mantém sua intensidade aproximadamente constante até 5,9 GPa e após esta faixa de pressão tem uma diminuição em sua intensidade, estando presente até 19,4 GPa. Os modos entre 250 cm^{-1} e 350 cm^{-1} têm intensidade muito baixa e isso dificultou seus ajustes por isso não serão discutidos.

Quatro modos estão presentes no espectro de 0,0 GPa entre 350 cm^{-1} e 500 cm^{-1} . É notável que os dois primeiros mudam sua intensidade relativa e em 10,0 GPa o modo centrado a 370 cm^{-1} desaparece. Os outros dois, centrados em 420 cm^{-1} e em 474 cm^{-1} , foram classificados de acordo com as referências [16-32] respectivamente como deformações no esqueleto da molécula e torque do NH_3^+ e podem ser vistos por quase todos os valores de pressão. Os dois últimos modos desta região foram tentativamente identificados como *rocking* do CO_2^- [33] e Libracional N-H..O [33], respectivamente. Eles estão presentes em todos os espectros, mas vale a pena mencionar que a intensidade relativa sofre mudanças consideráveis. Observa-se também uma enorme redução na intensidade dos modos em toda a região espectral entre 5,2 GPa e 5,9 GPa.

O ajuste do número de onda em relação à pressão para esta região é apresentado nas Figuras 37 e 38. Como pode ser visto quase todos os modos relacionados como modos de rede tem um comportamento parabólico e apresentam uma descontinuidade entre 6,6 e 7,7 GPa. A Tabela 6 lista os coeficientes dos ajustes lineares e parabólicos para esta região.

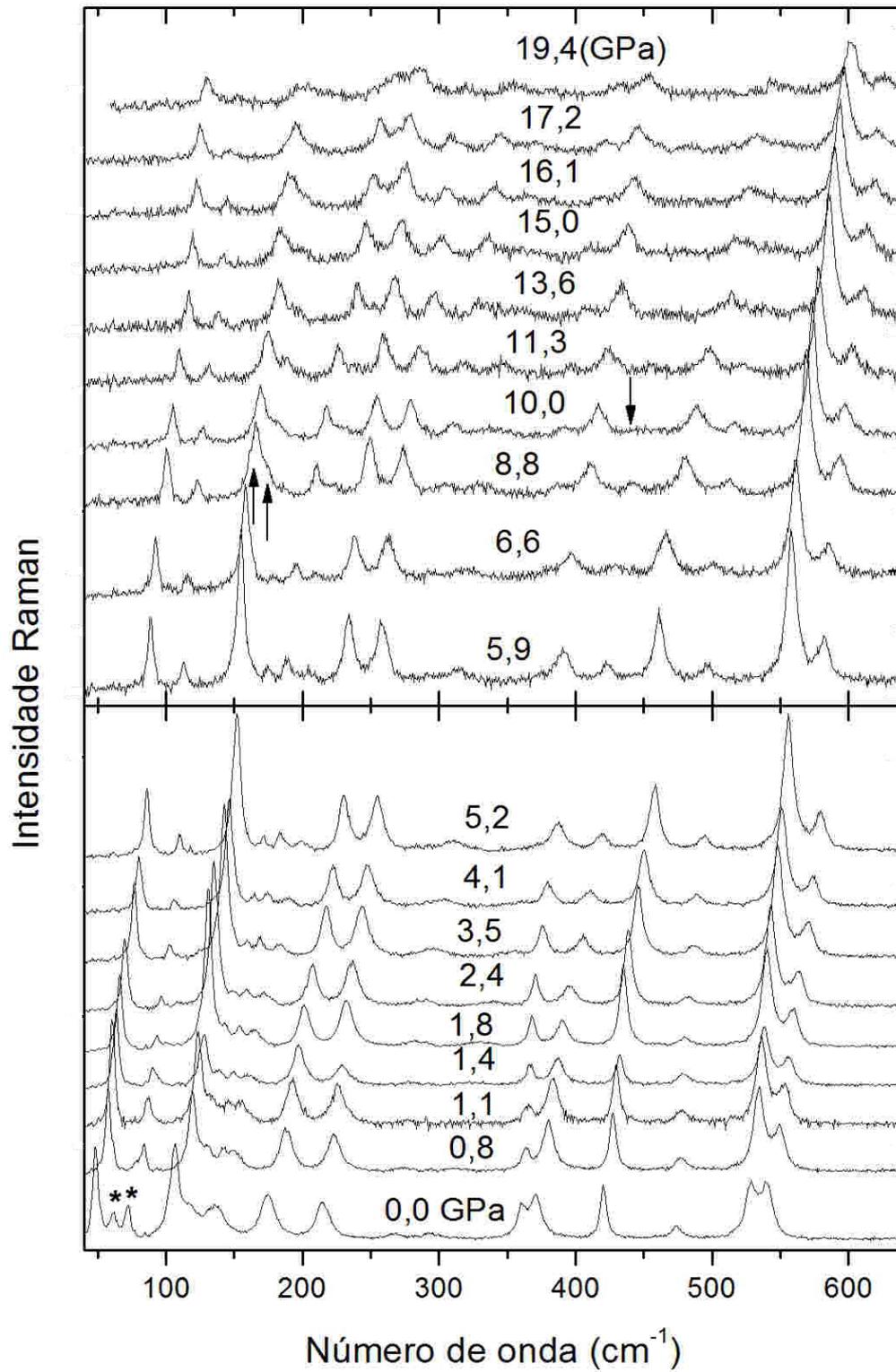


Figura 36: Região espectral de 40 cm^{-1} a 600 cm^{-1} para pressões de 0,0 GPa a 19,4 GPa.

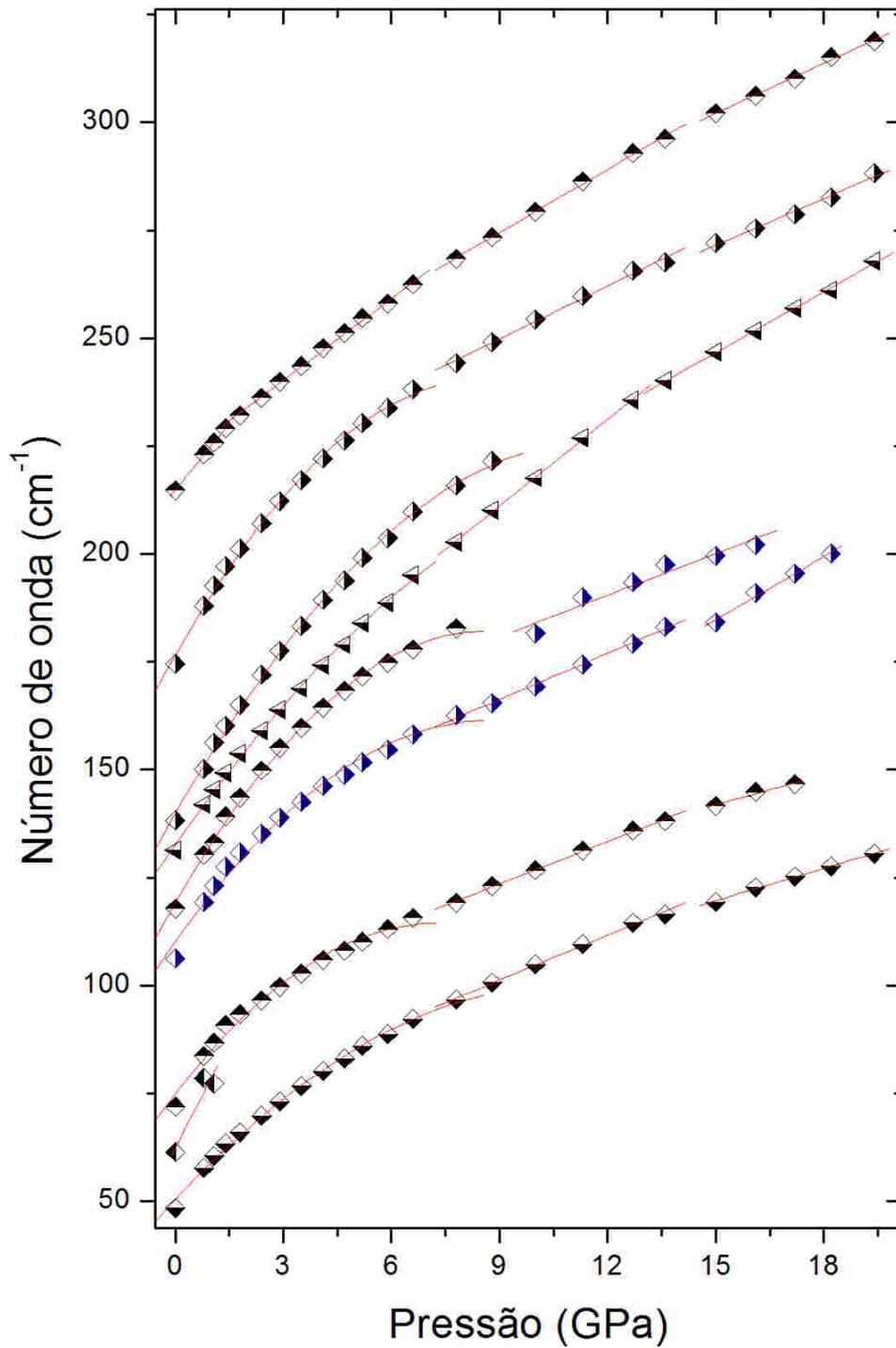


Figura 37: Gráfico do número de onda versus pressão para a região espectral de 40 cm^{-1} a 300 cm^{-1} .

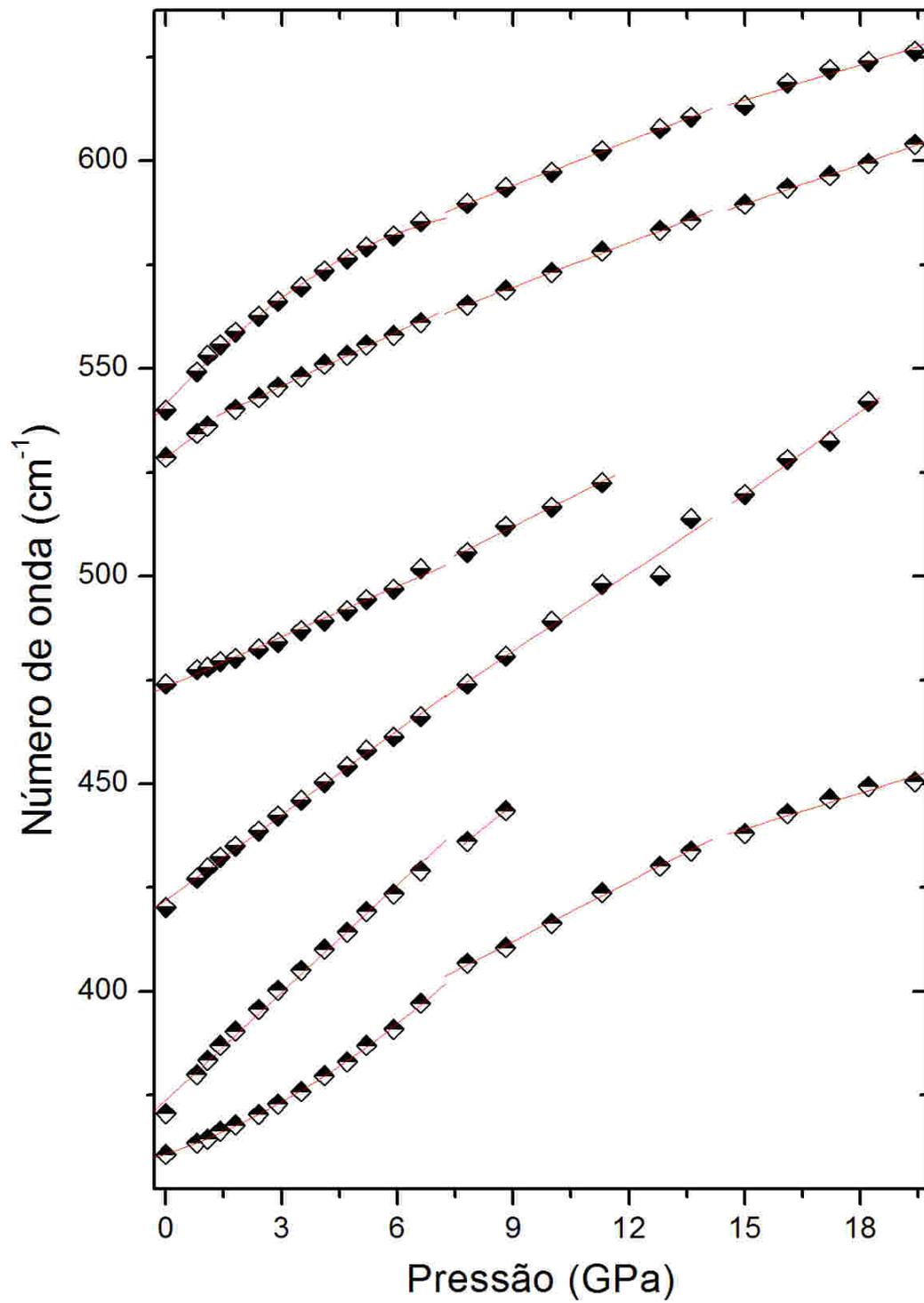


Figura 38: Gráfico do número de onda versus pressão para a região espectral de 300 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .

Tabela 6: Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) e parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal de DL-valina na região espectral entre 40 cm^{-1} e 600 cm^{-1} . Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α e β em $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$.

ω_{exp}	$0,0 \text{ GPa} \leq P \leq 6,6 \text{ GPa}$			$6,6 \text{ GPa} \leq P \leq 15 \text{ GPa}$		$15 \text{ GPa} \leq P \leq 19,4 \text{ GPa}$	
	ω_0	α	β	ω_0	α	ω_0	α
48	53,42	6,77	-0,15	70,1	3,46	82,23	2,49
62	62,33	16,17	-	-	-	-	-
72	74,87	10,82	-0,74	94,12	3,27	107,39	2,30
106	110	11,75	-0,67	134,38	3,55	111,77	4,87
117	119,13	14,59	-0,85	-	-	-	-
131	132,61	11,9	-0,39	150,69	6,71	176,11	4,7
138	139,85	14,65	-0,62	-	-	-	-
174	176,52	14,83	-0,86	213,05	4,09	217,32	3,61
214	214,85	10,23	-	230,57	4,88	243,95	3,87
360	360,89	3,14	0,35	369,15	4,77	395,91	2,88
370	373,91	8,62	-	378,61	-	-	-
420	422,07	6,80	-	426,18	6,20	420,01	6,65
474	473,40	4,02	-	469,83	4,68	-	-
531	528,59	7,09	-	537,54	3,56	541,51	3,20
544	541,52	10,15	-0,55	561,70	3,59	571,33	2,88

5.2 Espectro Raman do cristal de DL-valina nas regiões entre 750 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} e entre 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1}

Os espectros Raman da DL-valina nas regiões 750 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} são mostrados nas Figuras 39 e 41, respectivamente. Devido à queda na intensidade dos espectros de maior pressão estes não foram registrados para valores de pressão superiores a 6,6 no espectro de 750 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} e 5,9 GPa no espectro de 1400 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} .

Na região de 750 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} está prevista para serem observadas vibrações das ligações carbono-carbono, carbono-nitrogênio, estiramentos e dobramentos das unidades CO_2^- , vibrações relacionadas ao *rocking* do NH_3^+ e deformações do CH [31-32]. Na região de 1400 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} estão presentes bandas associadas a vibrações do tipo deformação simétrica, assimétrica e estiramentos.

A principal modificação que pode ser citada é o desaparecimento do modo marcado com uma estrela, centrado em 1178 cm^{-1} e classificado como *rocking* do NH_3^+ em 1,8 GPa. Da mesma forma que na primeira região, a diminuição nas intensidades dos modos ocorre entre 5,2 GPa e 5,9 GPa. A frequência de todos os modos apresenta uma dependência linear com o parâmetro da pressão, como pode ser visto nos gráficos de número de onda versus pressão apresentados nas Figuras 40 e 42, respectivamente. Estão listados na Tabela 7 os coeficientes dos ajustes lineares para as duas regiões em discussão.

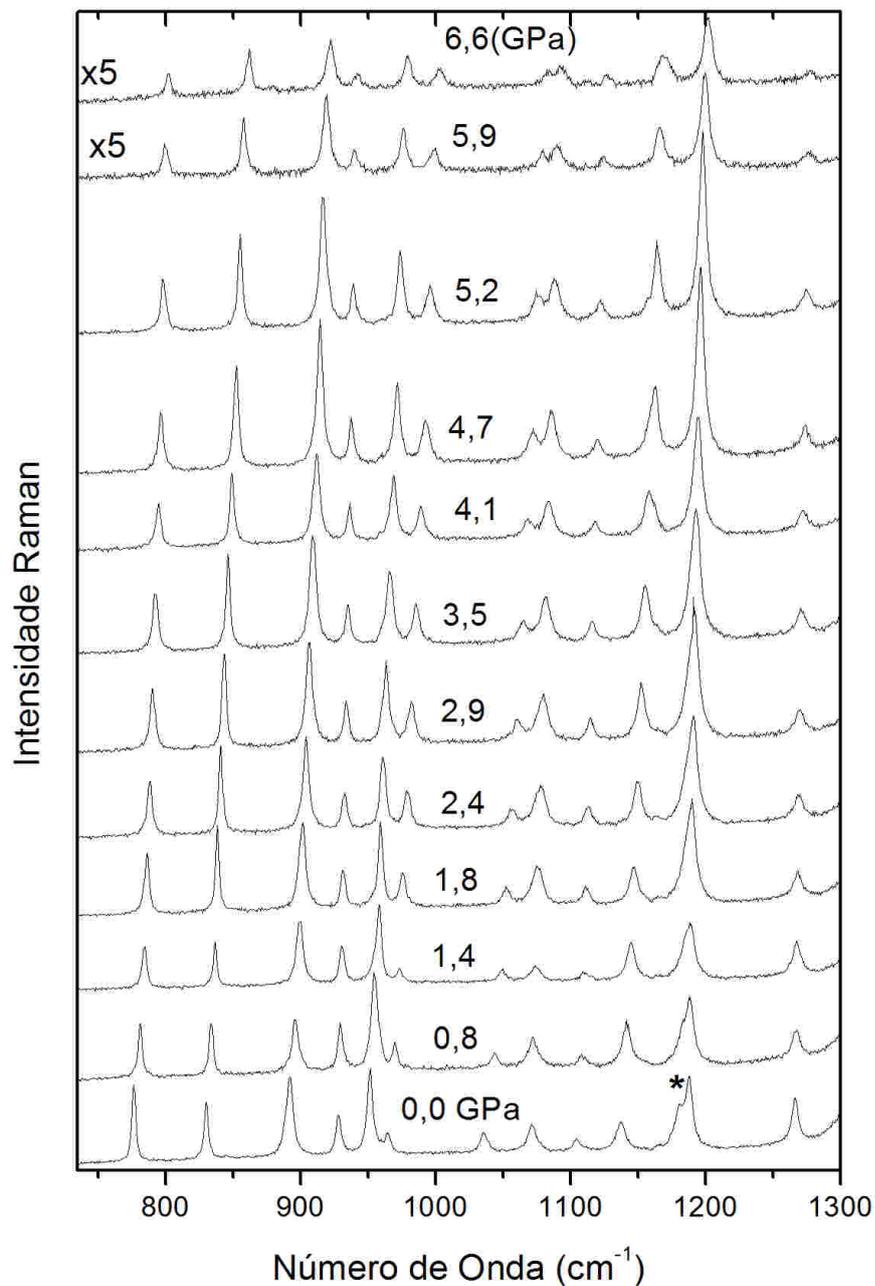


Figura 39: Região espectral de 750 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} para pressões de 0,0 GPa a 6,6 GPa.

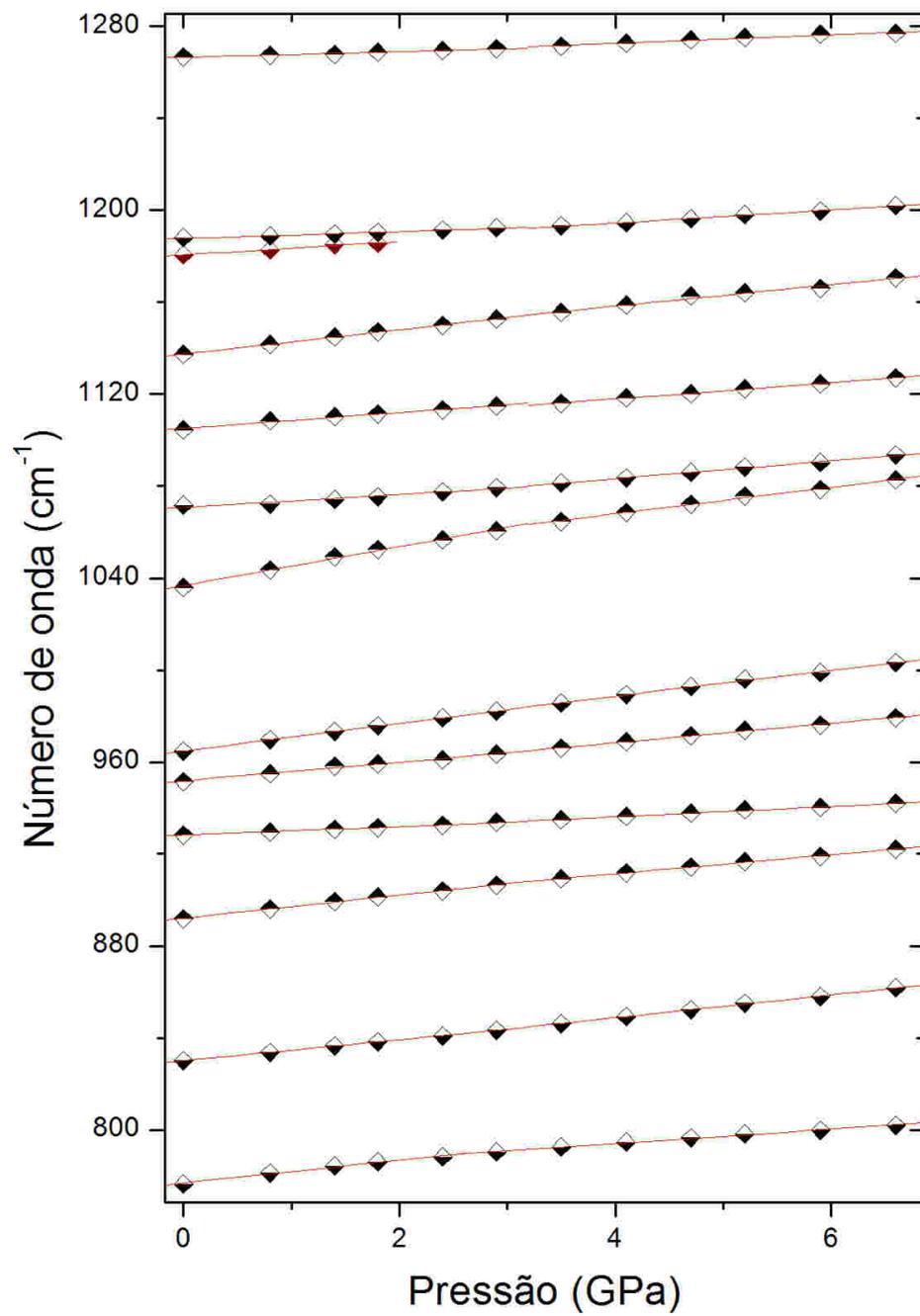


Figura 40: Gráfico do número de onda versus pressão para a região espectral de 750 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} .

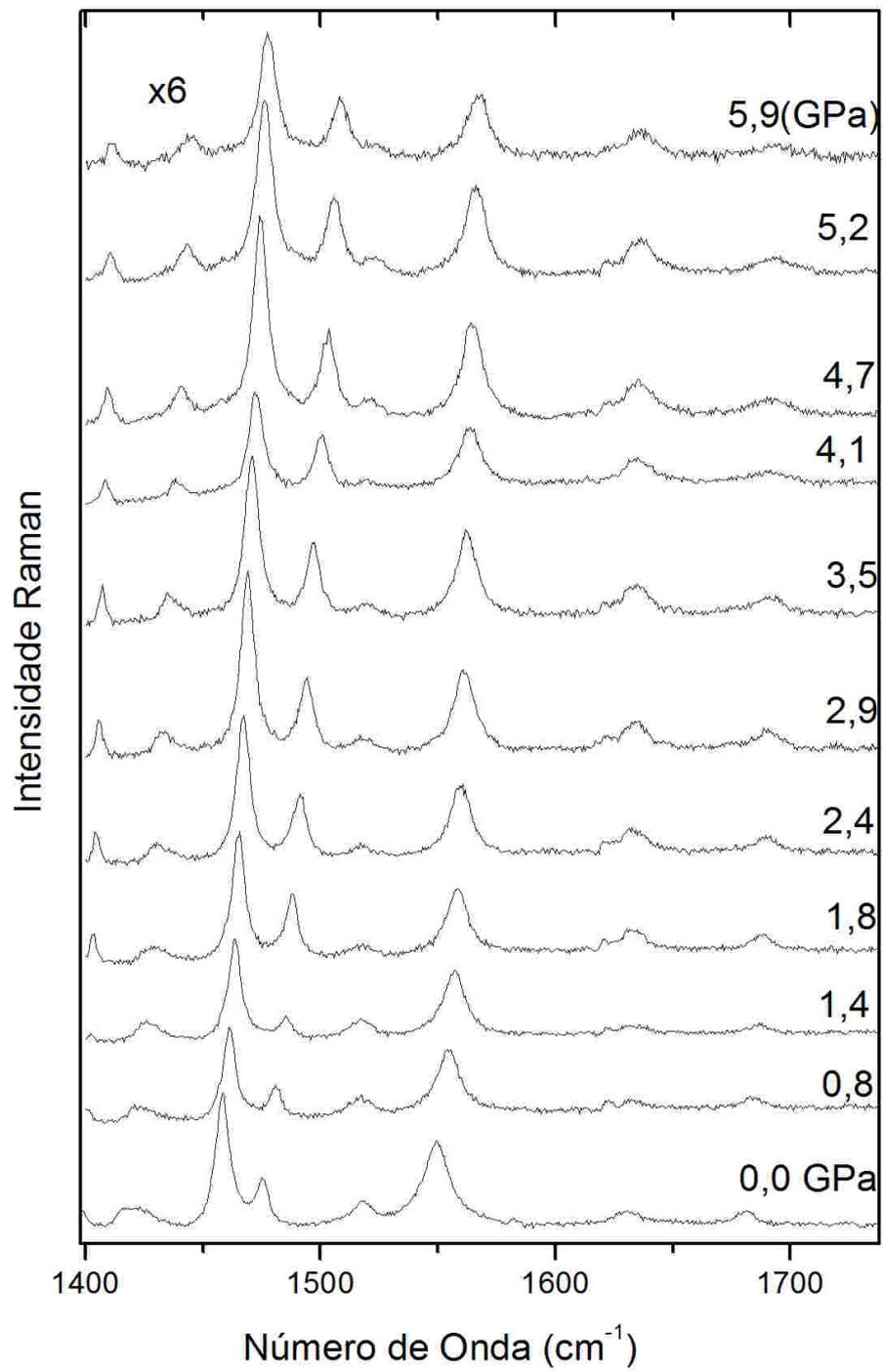


Figura 41: Região espectral de 1400 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} para pressões de 0,0 GPa a 5,9 GPa.

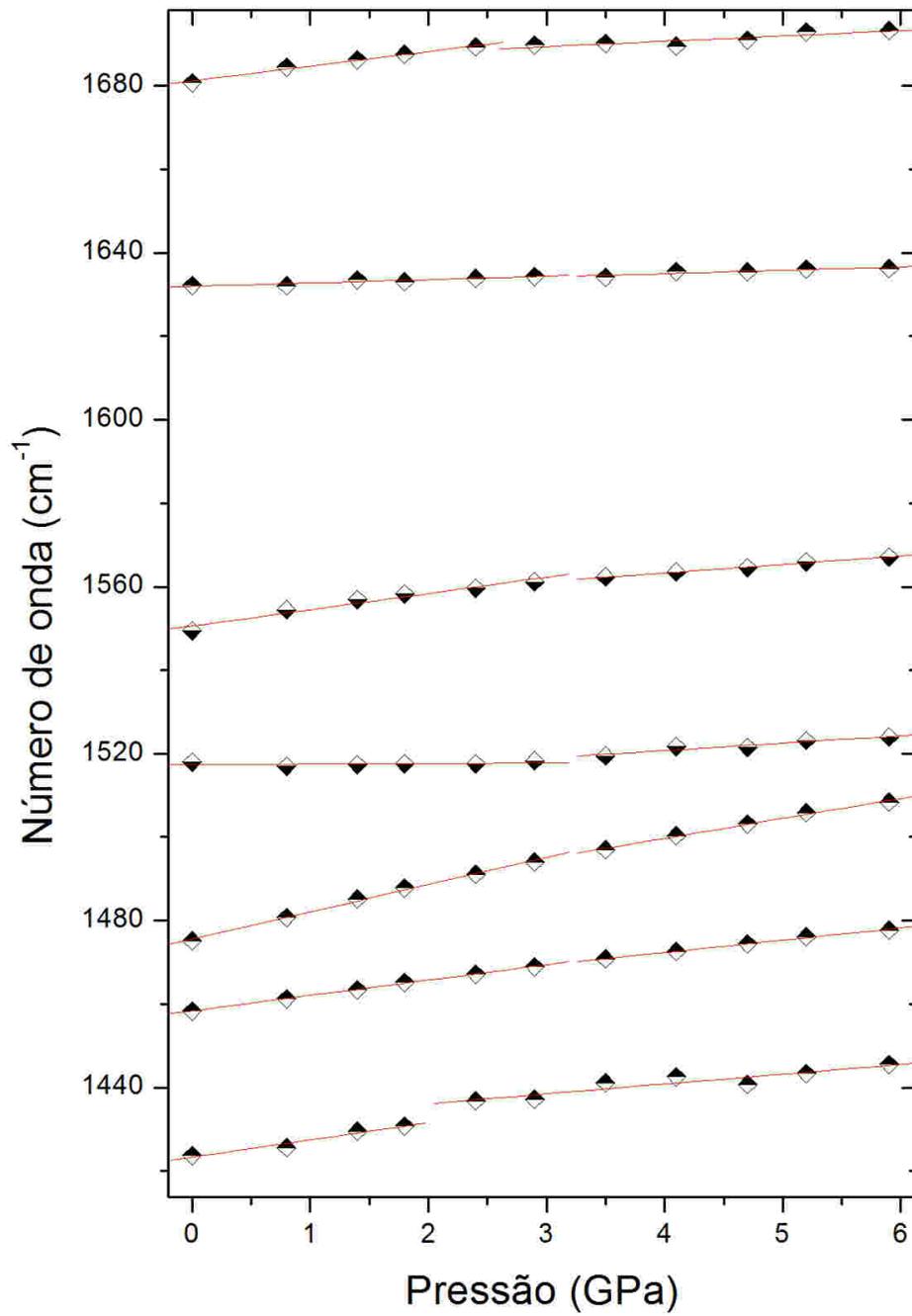


Figura 42: Gráfico do número de onda versus pressão para a região espectral de 1400 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} .

Tabela 7: Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal de DL-valina nas regiões espectrais entre 750 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} e entre 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} . Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α e β em $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$.

ω_{exp}	$0,0 \text{ GPa} \leq P \leq 3,0 \text{ GPa}$		$3,0 \text{ GPa} \leq P \leq 6,6 \text{ GPa}$	
	ω_0	α	ω_0	α
774	776,89	4,95	781,62	3,12
828	830,15	4,53	828,99	4,96
891	892,07	5,02	894,79	4,15
926	928,13	1,89	927,02	2,27
951	951,78	4,08	951,41	4,25
963	964,90	5,90	966,33	5,60
1034	1036,74	8,45	1045,06	5,75
1068	1070,75	2,80	1067,74	3,88
1104	1105,07	3,47	1103,85	3,52
1135	1137,42	5,29	1139,58	4,68
1178	1180,85	2,5	-	-
1186	1187,69	1,52	1182,96	2,88
1266	1266,61	1,23	1265,09	1,89
1423	1423,34	4,12	1431,43	2,36
1454	1458,41	3,67	1460,60	2,94
1477	1475,62	6,50	1480,54	4,78
1514	1517,36	0,13	1513,56	1,79
1549	1550,60	3,90	1555,13	2,04
1627	1631,97	0,81	1631,78	0,81
1679	1681,19	3,54	1685,62	1,27

5.3 Espectro Raman do cristal de DL-valina na região entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1}

Os espectros Raman da última região em estudo de 2800 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} para várias pressões são apresentados na Figura 43. As linhas tracejadas marcam a fronteira de dois falsos picos, provenientes de algum problema da CCD. Entre 2875 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} estão presentes dois modos, mas para pressões superiores a $1,8 \text{ GPa}$ apenas um existe e permanece até $19,4 \text{ GPa}$. Devido ao falso modo uma descrição completa não será possível, mas isso não irá prejudicar as nossas conclusões. Como pode ser observado no espectro de DL-valina à pressão ambiente para fora da célula (ver Figura 35) entre 2900 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , existem seis modos e todos os seis modos estão presentes em $2,4 \text{ GPa}$.

Os dois modos, marcados com retângulos, têm baixa intensidade, mas em 8,8 GPa eles podem ser claramente vistos e permanecem por quase todos os maiores valores de pressão. Os outros quatro modos marcados com círculos podem ser já distinguidos em 2,4 GPa. O primeiro deles ganha intensidade com o aumento da pressão e se divide em dois em 10 GPa. O segundo modo, marcado com círculo, ao contrário, perde intensidade e desaparece em 10,0 GPa. Os últimos dois modos, marcados com círculos, se cruzam em cerca de 4,7 GPa e apenas um pode ser visto até 19,4 GPa. Estas modificações corroboram com nossa hipótese de que o material em estudo sofra duas transições de fase.

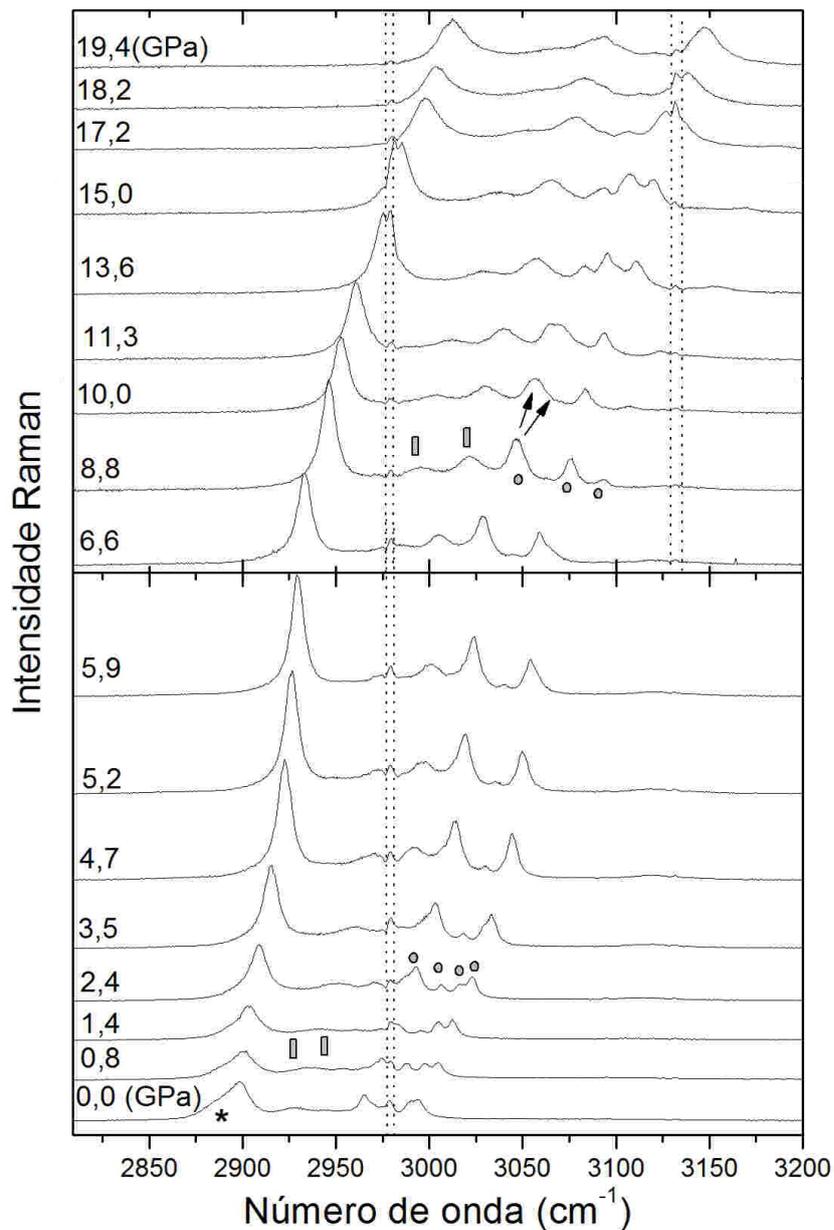


Figura 43: Região espectral de 2800 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} para pressões de 0,0 GPa a 19,4 GPa.

Uma visão geral das modificações sofridas pelo cristal de DL-valina nesta última região é mostrado no gráfico número de onda versus pressão mostrado na Figura 44. Os coeficientes dos ajustes lineares para esta região são listados na Tabela 8.

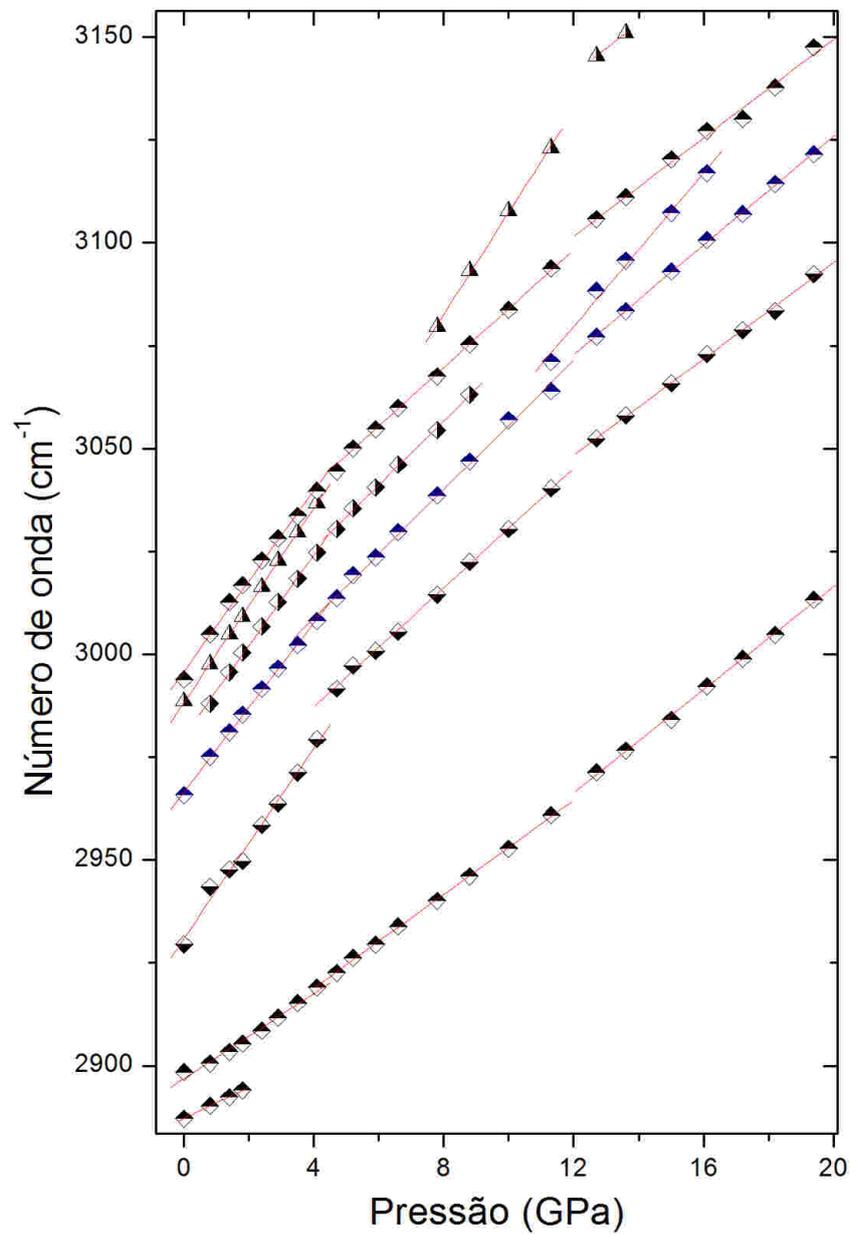


Figura 44: Número de onda versus pressão para a região espectral de 2800 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} .

Tabela 8: Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal de DL-valina na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} . Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α e β em $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$.

ω_{exp}	$0,0 \text{ GPa} \leq P \leq 4,0 \text{ GPa}$		$4,0 \text{ GPa} \leq P \leq 11,5 \text{ GPa}$		$11,5 \text{ GPa} \leq P \leq 19,4 \text{ GPa}$	
	ω_0	α	ω_0	α	ω_0	α
2887	2887,21	3,79	-	-	-	-
2895	2896,90	5,97	2895,98	5,71	2891,29	6,26
2927	2930,98	11,55	2958,24	7,25	2978,4	5,84
2963	2966,56	10,27	2977,51	7,82	2993,29	6,63
2975	2980,05	11,02	2994,56	7,76	-	-
2987	2988,30	11,81	2983,68	12,37	3066,38	6,22
2994	2995,93	10,97	3012,66	7,13	3029,77	5,98

5.4 Discussão dos Resultados

Com base nos resultados apresentados nas seções anteriores, acredita-se que a DL-valina sofreu duas transições de fase estruturais até 19,4 GPa. A primeira entre 1,4 GPa e 1,8 GPa. As principais alterações observadas foram o desaparecimento de três modos.

- a) Um modo de rede.
- b) Um modo interno classificado como $r(NH_3^+)$, centrado em 1178 cm^{-1} .
- c) Um modo interno centrado em 2887 cm^{-1} associado ao estiramento simétrico do CH_3 , $\nu_s(CH_3)$.

A segunda entre 7,8 GPa e 8,8 GPa quando foram observados:

- a) O desdobramento de um modo da rede.
- b) O desaparecimento de um modo interno, centrado em aproximadamente 439 cm^{-1} no espectro de 8,8 GPa, classificado como deformação do esqueleto da molécula, $\delta(esq)$.
- c) A divisão de um modo designado como estiramento do CH_2 , $\nu(CH_2)$ centrado em 3047 cm^{-1} no espectro de 8,8 GPa.

Comparando nossos resultados com trabalhos prévios no cristal de DL-valina. Um estudo de 2006 em uma amostra policristalina de DL-valina sob pressão [33], foi realizado até 6,9 GPa na região espectral entre 100 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} e atingiu pressões de até 12 GPa na região espectral de 2800 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} . Como este estudo não registrou modos com frequências de valor inferior a 100 cm^{-1} e na região dos modos externos chegou a apenas 6,9 GPa, uma comparação completa não é possível, mas vamos discutir alguns tópicos.

No estudo da referência [33] verificou-se pequenas descontinuidades no gráfico de número de onda versus pressão em muitos modos em aproximadamente 3,0 GPa. Murli *et al.* [33], também relataram modificações na intensidade relativa dos modos relacionados com libracionais do N-H..O. Para confirmar tal modificação, foi traçado o gráfico da intensidade relativa do modo libracional do N-H..O, centrado em 544 cm^{-1} , e *rocking* do CO_2 , centrado em 531 cm^{-1} , como pode ser visto na Figura 45. É também observada uma descontinuidade na inclinação do gráfico em 3,0 GPa, indicando que, de fato ocorreu algum rearranjo molecular causando modificações nas ligações de hidrogênio neste valor da pressão. Nenhuma modificação foi encontrada em torno de 1,8 GPa.

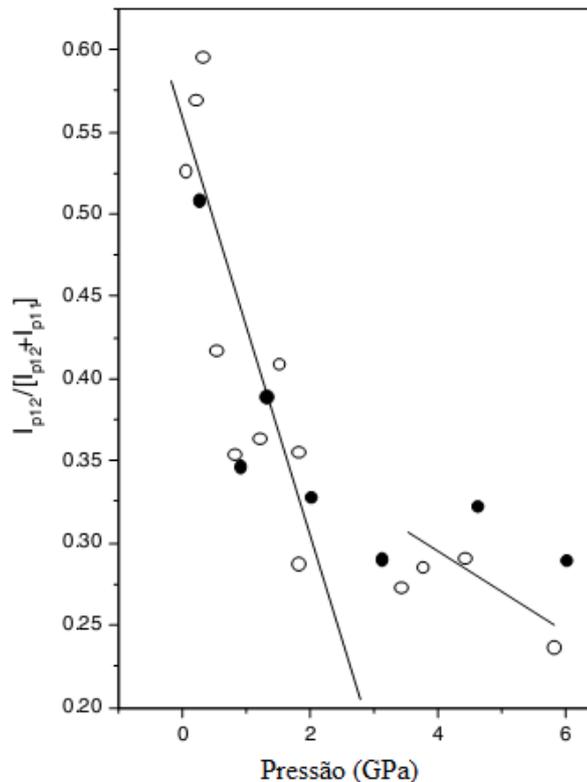


Figura 45: Relação entre as intensidades dos modos centrados em 531 cm^{-1} e 544 cm^{-1} com respeito a variação da pressão [33].

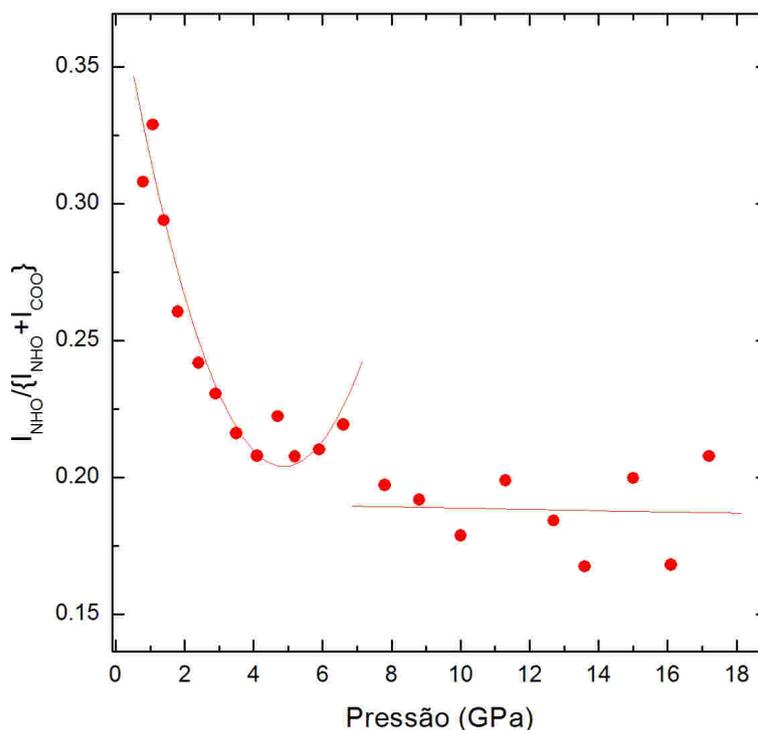


Figura 46: Relação entre as intensidades dos modos centrados em 531 cm^{-1} e 544 cm^{-1} com respeito a variação da pressão.

No atual estudo também foi traçado o mesmo gráfico. Neste é possível ver uma clara descontinuidade entre 6,6 GPa e 7,4 GPa, ver Figura 46. Interpretamos este fato, bem como as descontinuidades no gráfico número de onda versus pressão de muitos modos a este valor de pressão como algumas modificações iniciais em ligações de hidrogênio que precedem a transição de fase em 8,8 GPa. Os nossos dados não revelam nenhuma modificação em 3,0 GPa assim uma possível explicação para a diferença entre as duas investigações é que no trabalho da referência [33] foi utilizada uma amostra policristalina e as alterações na intensidade relativa poderiam ser devido a alterações na textura de cristalitos.

Outra explicação, pode ser alguma interação entre a pressão de transmissão média e a amostra, mas não podemos inferir afirmativamente para o artigo da referência [33], pois o meio utilizado não foi informado. No caso deste trabalho, foi utilizado argônio, que é conhecido por ser um bom fluido compressor [41]. É igualmente importante comparar este resultado com o trabalho anterior em L-valina onde Silva [2] estudou uma amostra monocristalina de L-valina sob pressão de até 6,9 GPa e relatou duas transições de fase sofridas por esta. A primeira em aproximadamente 3 GPa e a segunda em 5,3 GPa.

Para constatar a reversibilidade das transições de fase relatadas neste estudo, foi feita a mesma análise descomprimindo a amostra, de 19,4 GPa a 0,0 GPa, na região espectral de 40 cm^{-1} a 600 cm^{-1} . Observou-se com isso que os espectros retornam a suas formas iniciais. Na Figura 47 pode ser visto alguns espectros na descompressão, em vermelho, comparados aos espectros na compressão, em preto.

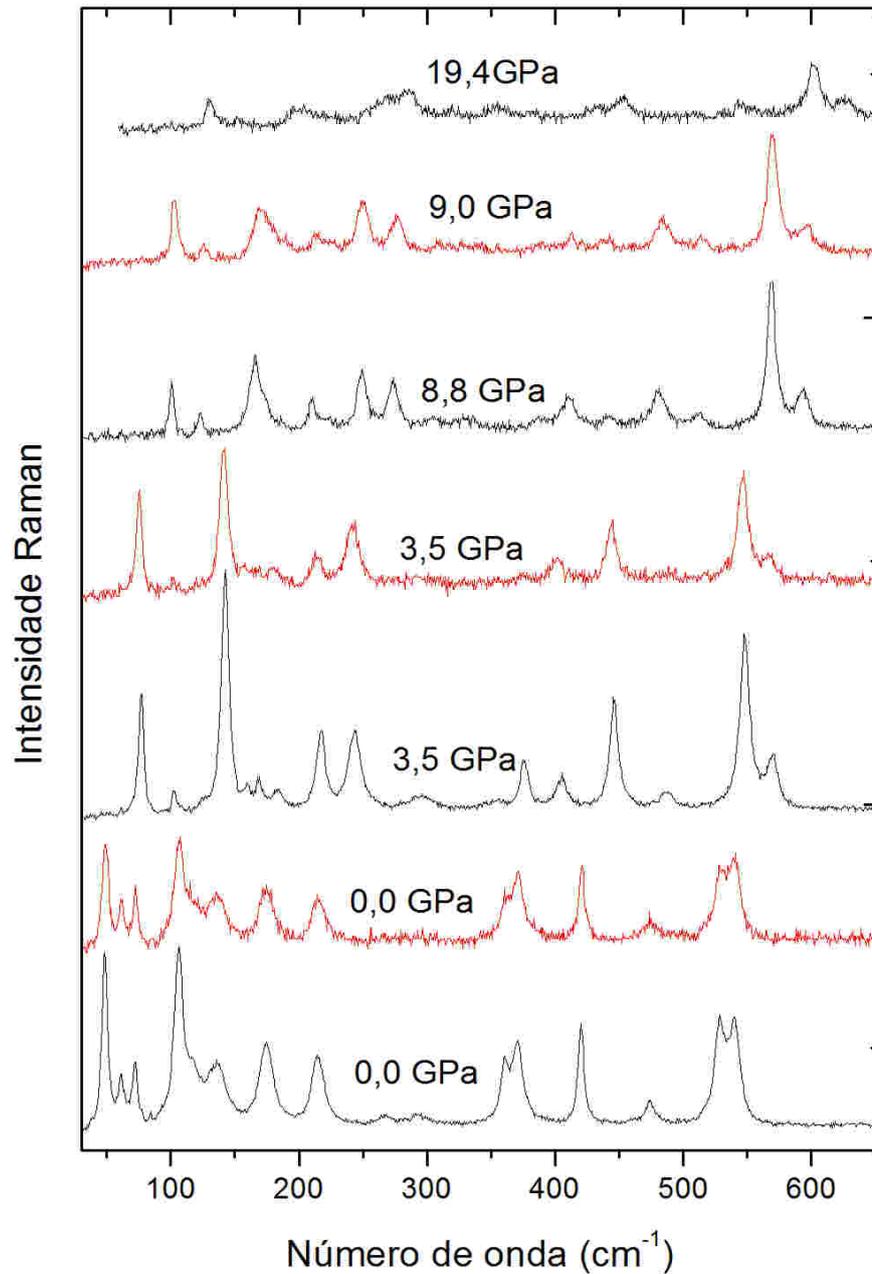


Figura 47: Gráfico de descompressão para a região espectral entre 40 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 Conclusões

Cristais do aminoácido DL-valina foram crescidos pelo método da evaporação lenta e sua estrutura foi confirmada pelo difratograma do pó do cristal. Medidas Raman a pressão ambiente foram realizadas na amostra na região espectral entre 40 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} . Dos 57 modos ativos no Raman apenas 50 foram observados e todos foram classificados, tentativamente, a partir de trabalhos de espectroscopia Raman em outros aminoácidos. A diferença entre o número de modos observados e o número de modos previstos, por teoria de grupo, se dá devido à baixa intensidade de muitos modos.

Medidas de espalhamento Raman em função da pressão hidrostática foram realizadas no cristal de DL-valina. O estudo foi realizado comprimindo a amostra desde a pressão atmosférica até 19,4 GPa e em seguida descomprimindo-a até a pressão atmosférica. Mudanças foram observadas principalmente nas vibrações das unidades NH_3 , CH_2 , CH_3 e modos de rede evidenciando que o cristal sofreu duas transições de fase estruturais; a primeira entre 1,4 GPa e 1,8 GPa; a segunda entre 7,8 GPa e 8,8 GPa. Os resultados obtidos na descompressão mostram que a transição de fase é reversível.

6.2 Perspectivas

Como perspectivas de trabalhos futuros sugere-se:

- a) Realizar medidas de difração de raios-X na amostra cristalina de DL-valina a altas pressões;
- b) Realizar o mesmo estudo na amostra cristalina de L-valina.

REFERÊNCIAS

- [1] Lima Jr, J.A., *Espectroscopia Raman dos aminoácidos L-metionina e DL-alanina e de nanotubos de carbono*. Tese de Doutorado. 2008, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.
- [2] Silva, J.H., *Propriedades vibracionais de cristais de L-Valina a altas temperaturas e altas pressões*. Tese de Doutorado. 2007, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.
- [3] Maia, J.R., *Estudo do L-histidinato de Níquel (II) monohidratado sob condições extremas de temperatura e pressão por espectroscopia Raman*. Tese de doutorado. 2014, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.
- [4] Gusmão, G.O.M., *Estudo das propriedades vibracionais do aminoácido DL-metionina por espectroscopia Raman*. Tese de Doutorado. 2014, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.
- [5] Coelho, P., *Valina - Aminoácido*. <http://www.engquimicasantosp.com.br>. acessado em 17/09/2014.
- [6] Teixeira, A.M.R., et al., *High-pressure Raman study of L-alanine crystal*. Solid State Communications. **116** (2000) 405-409.
- [7] Olsen, J.S., *High-pressure X-ray diffraction of L-alanine crystal*. High Pressure Research. **26** (2006) 433-437.
- [8] Tumanov, N. A., et al., *Pressure-induced phase transitions in L-alanine, revised*. Acta Crystallographica Section B-Structural Science. **66** (2010) 458-471.
- [9] Funnell, N. P., et al., *Alanine at 13.6 GPa and its pressure-induced amorphisation at 15 GPa*. Cryst. Eng. Comm. **13** (2011) 5841-5849.
- [10] Belo, E.A., et al., *High-pressure Raman spectra of racemate DL-alanine crystals*. Vibrational Spectroscopy. **54** (2010) 107-111.
- [11] Tumanov, N. A., et al., *X-ray diffraction and Raman study of DL-alanine at high pressure: revision of phase transitions*. Acta Crystallographica Section B-Structural Science. **68** (2012) 412-423.
- [12] Façanha Filho, P.F., et al., *Pressure-induced phase transitions in L-leucine crystals*. Journal of Raman Spectroscopy. **40** (2009) 46-51.
- [13] Abagaro, B. T. O., et al., *High pressure Raman scattering of DL-leucine crystals*. Vibrational Spectroscopy. **66** (2013) 119-122.
- [14] Melo, W. D. C., et al., *Raman Spectroscopy of D-methionine under high pressure*. Vibrational Spectroscopy. **72** (2014) 57-61.

- [15] Bordallo, H.N., et al., *Different Dynamics of Chiral and Racemic (L- and DL-) serine crystals*. Journal of the American Chemical society. **129** (2007) 10984-10985.
- [16] Pawlukoje, A., et al., *The INSS spectroscopy of amino acids: L- and DL- valine*. Spectrochimica Acta. **51A** (1995) 303-308.
- [17] Blasio, B. Di., et al., *DL-valine Hydrochloride*. Acta Crystallographica. **B33** (1977) 542-545.
- [18] Sala, O., *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2ª Edição. São Paulo. Unesp. (2008) 276.
- [19] Sabino, S.A., *Espectroscopia Raman em cristais de L-valina Deuterada e L-isoleucina sob altas pressões*. Tese de Doutorado. 2010, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.
- [20] Long, D.A., Raman Spectroscopy. New York. McGraw Hill. (1977).
- [21] Raman, C.V., et al., *A New Type of Secondary Radiation*. Nature. **121** (1928) 521.
- [22] Long, D.A., Raman Spectroscopy. New York. McGraw Hill. (2002) 48.
- [23] Fernandes, C.R., *Espalhamento Raman Dependente da Temperatura em Cristais de Ácido DL-Aspártico*, Dissertação de Mestrado. 2010, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.
- [24] Perottoni, C.A., et al. *Física de Altas Pressões e a Câmara de Bigorna de Diamante*. Revista de Física aplicada e instrumentação. **17** (2004) 39-52.
- [25] Holanda, R.O., *Propriedades vibracionais de L-treonina e D-treonina sob altas pressões*. Tese de doutorado. 2014, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.
- [26] Mei, J.R., *Projeto de Desenvolvimento de uma máquina com Extremos de Diamante para Geração de Altas Pressões Hidrostáticas*. Tese de Doutorado. 1993, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
- [27] Forman, R.A., et al., *Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-line Luminescence*. Science. **176** (1972) 284-285.
- [28] Dalhus, B., et al., *Triclinic Form of DL-valine*. Acta Crystallographica. **52** (1996) 1759-1761.
- [29] Porto, S.P.S., et al., *Normal mode determination in crystals*. Journal of Raman spectroscopy. **10** (1981) 253-290.
- [30] Barthes, M., et al., *Breathers or structural instability in solid L-alanine: a new IR and inelastic neutron scattering vibrational spectroscopic study*. Journal of Physical Chemistry. **106** (2002) 5230-5241.
- [31] Façanha Filho, P.F., et al. *High temperature Raman spectra of L-leucine crystals*. Brazilian journal of Physics. **38** (2008) 131-137.
- [32] Lima Jr, J.A., et al., *Raman Scattering of L-valine Crystals*. Journal of Raman Spectroscopy. **36** (2005) 1076-1081.

- [33] Murli,C., et al., *Raman spectroscopic investigations of DL-serina and DL-valina under pressure*. Chemical Physics. **331** (2006) 77-84.
- [34] Koleva,B.B., *Solid-State linear-polarized IR-spectroscopic characterization of L-methionine*. Vibrational spectroscopy. **44** (2007) 30-35.
- [35] Dhamelincourt., et al., *Polarized Micro-Raman and Fourier-Transform Infrared-spectra of L-glutamic acid*. Journal of Raman Spectroscopy. **22** (1991) 577-582.
- [36] Moreno, A.J.D., et al., *Raman scattering studies of monohydrated L-asparagine*. Brazilian Journal of Physics. **29** (1999) 380-387.
- [37] Susi, H., et al., *Vibrational Analysis of L-alanine and Deuterated analogs*. Journal of Molecular Structure. **63** (1980) 1-11.
- [38] Grunenberg, A., et al., *Vibrational-Spectra and conformational Phase-transition of Crystalline L-methionine*. Journal of molecular Structure. **160** (1987) 27-36.
- [39] SILVA, B. L., et al., *High pressure Raman spectra of L-threonine crystal*. Journal of Raman Spectroscopy. **31** (200) 519.
- [40] Diem, M., et al., *Vibrational circular dichroism in amino acids and peptides. 4. Vibrational analysis, assignments, and solution-phase Raman spectra of deuterated isotopomers of alanine*. Journal of the American chemical society. **104** (1982) 3329-3336.
- [41] Klotz, S., et al., *Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media*. Journal Physics D-Applied Physics. **42** (2009) 075413.