

TESE DE DOUTORADO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA L-  
ASPARAGINA MONOHIDRATADA SOB  
PRESSÕES DE ATÉ 30 GPa

José de Arimatea Freitas e Silva

Fortaleza, fevereiro de 2012

**José de Arimatea Freitas e Silva**

**Propriedades vibracionais da L-asparagina  
monohidratada sob pressões de até 30 GPa**

Tese apresentada à Coordenação do Programa  
de Pós-Graduação em Física da Universidade  
Federal do Ceará como requisito parcial para a  
obtenção do título de Doutor em Física

Orientador:

Prof. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Co-orientador:

Prof. José Alves de Lima Junior

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

Fortaleza-CE

Fevereiro de 2012

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)

---

S58p Silva, José de Arimatea Freitas e.  
Propriedades vibracionais da L-asparagina monohidratada sob pressões de até 30 GPa / José de Arimatea Freitas e Silva. – 2019.  
2012 f. : il. color.

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

Orientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.  
Coorientação: Prof. Dr. José Alves de Lima Junior.

1. Propriedades vibracionais. 2. L-Asparagina. I. Título.

CDD 530

---

Aos meus pais  
José Cândido da Silva  
e  
Maria do Carmo Freitas e Silva  
(*in memoriam*)

À minha mulher

**Vanda**  
e  
aos meus filhos

**Juliana e Rafael**

**DEDICO ESTE TRABALHO**

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Paulo de Tarso Cavalcante Freire pelas discussões, sugestões, dedicação e eficiente orientação estabelecida durante a efetivação deste trabalho de alta pressão, além da atenção e amizade a mim dispensada.

Ao Professor José Alves de Lima Júnior, um novo reforço dado ao conhecimento e força de trabalho científico neste departamento, pela dedicação e amizade que a mim dispensou durante a co-orientação deste trabalho.

Ao Professor Josué Mendes Filho pelo imenso apoio e incentivo no sentido de me enveredar por este caminho que hoje findo.

Aos professores Jeferson Moreno e Sancleyton Moreira por atenderem prontamente ao convite para participarem da comissão examinadora deste trabalho.

À minha mulher Vanda e filhos Juliana e Rafael pela paciência e entendimento de meus constantes arroubos durante a efetivação deste trabalho e principalmente pelo grande apoio e incentivos que me dedicaram.

À Gardênia pelas informações prestadas quando me sentia enredado pelas dificuldades computacionais.

A todos os professores que participaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

A todos os funcionários do departamento que sempre se prestaram prontamente em atender-me com dedicação.

# Resumo

Os materiais cristalinos unidos por ligações de hidrogênio têm recebido a atenção de pesquisas científicas durante vários anos. Entre estes sistemas se destacam os cristais de aminoácidos, que são moléculas fundamentais para a vida. Nessa Tese estudam-se as propriedades vibracionais do cristal de L-asparagina monohidratada (LAM) submetido a condições de altas pressões através da técnica de espectroscopia Raman no intervalo de frequência entre 30 e 3600  $\text{cm}^{-1}$ . As pressões nas quais o material foi submetido chegaram até a 30 GPa, se constituindo no maior valor de pressão no qual um cristal dessa família foi comprimido até hoje. Tal fato aponta para um novo paradigma, haja vista que sob pressões dessa ordem de grandeza muitos materiais sofrem amorfização, ou seja, perdem a ordem de longo alcance (como acontece com a L-alanina, que se amorfiza a 15 GPa). Surpreendentemente, a LAM permanece com uma estrutura cristalina bem definida até o valor de pressão acima especificado, proporcionando uma extraordinária série de transições de fase. Um estudo anterior apontava para a ocorrência de três transições de fase sofridas pela LAM no intervalo entre 0 e 2 GPa. Nesta Tese, investigando-se o cristal entre 2 e 30 GPa, inferiu-se que a LAM sofre mais cinco transições de fase: (i) entre 2,1 – 3,1 GPa; (ii) entre 4,7 – 6,6 GPa; (iii) entre 9,3 – 9,9 GPa; (iv) entre 15,0 – 17,0 GPa; (v) entre 22,4 – 25,1 GPa. As transições de fase nestes sistemas podem ser entendidas como conformação molecular na célula unitária; modificação nas ligações de hidrogênio intermoleculares; ou mudança estrutural com modificação no grupo espacial do cristal. A partir da avaliação conjunta das bandas ativas no Raman associadas a modos da rede e a modos internos do material, foi possível fornecer-se um quadro sobre as cinco diferentes transições de fase. Uma dessas transições, entre 9,3 e 9,9 GPa, que envolve modificações em todas as regiões espectrais, aponta claramente para uma transição de fase sólido-sólido com mudança de grupo espacial do cristal. Todas as transições de fase são reversíveis, uma vez que o espectro Raman original é recuperado quando a pressão é relaxada de 30 GPa à pressão atmosférica. Uma análise do comportamento da frequência do modo associado à torção do  $\text{NH}_3^+$  em função da pressão e a conexão com as dimensões das ligações de hidrogênio é apresentada, bem como é fornecida uma comparação do presente resultado com outros resultados já publicados na literatura. Finalmente, são fornecidos os dados relativos aos ajustes experimentais  $d\omega/dP$  das frequências de todos os modos vibracionais em função da pressão no intervalo completo de pressão investigado.

# Abstract

Crystalline materials where hydrogen bonds play fundamental roles have received great attention in the last years. Among these systems there are amino acids, which are molecules of great importance to the life. In this Thesis the vibrational properties of L-asparagine monohydrated (LAM) submitted to high pressure conditions through Raman spectroscopy between 30 and 3600  $\text{cm}^{-1}$  are studied. The maximum pressure was 30 GPa, in fact, the highest pressure a crystalline amino acid was studied up to now. This points to a new paradigm because when many materials are submitted to pressure values of such a magnitude, they undergo an amorphization process, i.e., they lost long-order symmetry (as occurs, for example, with L-alanine that suffers amorphization at 15 GPa). Surprisingly, LAM remain with a well defined crystal structure up to 30 GPa, although it presents an extraordinary sequence of phase transitions. A previous study showed the occurrence of three phase transitions for LAM between 0 e 2 GPa. In this work, when crystal was investigated in the range between 2 and 30 GPa, it was possible to infer that LAM undergoes five additional phase transitions in the following ranges: (i) 2,1 – 3,1 GPa; (ii) 4,7 – 6,6 GPa; (iii) 9,3 – 9,9 GPa; (iv) 15,0 – 17,0 GPa; (v) 22,4 – 25,1 GPa. The phase transitions in such a kind of system can be understood as molecular conformation in the unit cell; changes of the intermolecular hydrogen bonds; or structural changes with modification of the space group. From a careful analysis of the modifications of both external and internal modes of the crystal, it was possible to give a picture of the five different phase transitions undergone by LAM. One of these transitions, between 9,3 and 9,9 GPa, involving changes in all spectral range, clearly is related to a solid-solid phase transition with modification of the crystal space group. All phase transitions are reversible, because the original Raman spectrum is recovered when pressure is released from 30 GPa to atmospheric pressure. Analysis of the frequency of the mode associated to  $\text{NH}_3^+$  as a function of pressure and the connection with dimensions of hydrogen bonds is furnished, as well as it is given a comparison of the present study with others already published in the literature. Finally, data related to experimental fittings  $d\omega/dP$  of the frequency of all vibrational modes in the complete range of pressure is also furnished.

# Lista de Figuras

Figura 2.1: Projeção da célula unitária do cristal de L-asparagina monohidratada sobre o plano 010 (Ramanadham, 1972). .....	09
Figura 2.2: Projeção da célula unitária do cristal de L-asparagina monohidratada sobre o plano 100 (Ramanadham, 1972). .....	10
Figura 2.3: Vista esquemática da célula unitária do cristal de L-asparagina monohidratada, baseada em dados da Ref; (Ramanadham, 1972). .....	10
Figura 2.4: Raman spectra of LAM na região dos modos externos (Sasaki et al, 2000). .....	12
Figura 2.5: Difração de raios-X por energia dispersiva de cristal de LAM tomados à pressão ambiente (0,0 GPa) e à pressão de 0,2 GPa (Sasaki et al, 2000). .....	13
Figura 2.6: Diagrama de níveis de energia para o efeito Raman (Adapt. de Colthup et al., 1964). .....	14
Figura 2.7: O espectro Raman do tetracloreto de carbono (Adaptado de Colthup et al., 1964). .....	16
Figura 3.1: (a) Célula de pressão hidrostática de membrana. (b) Vista ampliada dos diamantes e da gaxeta. Para o carregamento com gás (neste caso usamos argônio (Klotz et al., 2009) como fluido compressor). .....	24
Figura 3.2: Pedaco de cristal de L-asparagina monohidratada e rubi (formato esférico) dentro do furo da gaxeta. ....	25
Figura 4.1: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 30 e 380 $\text{cm}^{-1}$ para pressões entre 0,0 e 7,4 GPa. ....	28
Figura 4.2: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 30 e 380 $\text{cm}^{-1}$ para pressões entre 7,4 e 17,9 GPa. ....	32
Figura 4.3: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 30 e 380 $\text{cm}^{-1}$ para pressões entre 17,9 e 29,6 GPa. ....	33
Figura 4.4: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada com ajustes no intervalo espectral entre 30 e 225 $\text{cm}^{-1}$ para pressões entre 0,0 e 7,4 GPa. ....	35
Figura 4.5: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada com ajustes no intervalo espectral entre 30 e 225 $\text{cm}^{-1}$ para pressões entre 9,9 e 28,3 GPa. ....	36



Figura 4.6: Gráfico da frequência <i>versus</i> pressão dos modos de baixa frequência da LAM no intervalo espectral entre 30 e 225 cm <sup>-1</sup> para pressões de até 9,9 GPa. ....	37
Figura 4.7: Gráfico da frequência <i>versus</i> pressão dos modos de baixa frequência da LAM no intervalo espectral entre 30 e 225 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 9,9 e 29,6 GPa. ....	38
Figura 4.8: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 280 e 800 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 17,9 e 29,6 GPa. ....	40
Figura 4.9: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 280 e 800 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 7,4 e 17,9 GPa. ....	42
Figura 4.10: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 280 e 800 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 17,9 e 29,6 GPa. ....	44
Figura 4.11: Gráfico da frequência <i>versus</i> pressão dos modos da LAM no intervalo espectral entre 300 e 475 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa. ....	46
Figura 4.12: Gráfico da frequência <i>versus</i> pressão dos modos da LAM no intervalo espectral entre 500 e 850 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa. ....	46
Figura 4.13: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 800 e 1200 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 0,0 e 7,4 GPa. ....	49
Figura 4.14: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 800 e 1200 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 7,4 e 17,9 GPa. ....	52
Figura 4.15: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 800 e 1200 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 17,9 e 29,6 GPa. ....	53
Figura 4.16: Gráfico da frequência <i>versus</i> pressão dos modos da LAM no intervalo espectral entre 800 e 1000 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa. ....	54
Figura 4.17: Gráfico da frequência <i>versus</i> pressão dos modos da LAM no intervalo espectral entre 1000 e 1250 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa. ....	55
Figura 4.18: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 1400 e 1800 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 0,0 e 7,4 GPa. ....	57
Figura 4.19: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 1400 e 1800 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 7,4 e 17,9 GPa. ....	59
Figura 4.20: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 1400 e 1800 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 17,9 e 29,6 GPa. ....	60

Figura 4.21: Gráfico da frequência <i>versus</i> pressão dos modos da LAM no intervalo espectral entre 1400 e 1750 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa. ....	62
Figura 4.22: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 2850 e 3400 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 0,0 e 7,4 GPa. ....	63
Figura 4.23: Possível conformação da molécula de L-metionina de acordo com a Ref. (Cao, 2002) e numeração dos átomos que definem os ângulos diedrais $\chi^1$ , $\chi^2$ e $\chi^3$ (ver texto). ....	65
Figura 4.24: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 2850 e 3400 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 7,4 e 17,9 GPa. ....	67
Figura 4.25: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 2850 e 3400 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 17,9 e 29,6 GPa. ....	69
Figura 4.26: Gráfico da frequência <i>versus</i> pressão dos modos da LAM no intervalo espectral entre 2850 e 3300 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa. ....	70
Figura 4.27: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 3300 e 3600 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 0,0 e 7,4 GPa. ....	71
Figura 4.28: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 3300 e 3650 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 7,4 e 17,9 GPa. ....	73
Figura 4.29: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 3300 e 3650 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 17,9 e 29,6 GPa. ....	75
Figura 4.30: Gráfico da frequência <i>versus</i> pressão dos modos da LAM no intervalo espectral entre 3300 e 3600 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa. ....	76
Figura 4.31: Espectros de luminescência do rubi para três diferentes valores de pressão. Percebe-se de uma forma muito clara que em todas as pressões as linhas R do rubi encontram-se bastante finas, confirmando a hidrostaticidade do ambiente onde se encontrava a amostra de LAM. ....	81
Figura 4.32: Espectros Raman da LAM no intervalo entre 50 e 275 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa num experimento de compressão (painel da direita) e num experimento de descompressão (painel da esquerda). ....	83
Figura 4.33: Espectros Raman da LAM no intervalo entre 3300 e 3800 cm <sup>-1</sup> para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa num experimento de compressão (painel da direita) e num experimento de descompressão (painel da esquerda). ....	84
Figura 4.34: Largura de linha da banda originalmente associada à vibração do tipo $\nu_A(\text{CH}_2)$ na LAM para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa. As linhas tracejadas indicam as separações de fase de acordo com a discussão anterior. ....	86

## Lista de Tabelas

TABELA 4.1. Valores experimentais da pressão em 0,0 GPa e coeficientes do ajuste  $\omega = \omega_0 + \beta P + \alpha P^2$  dos modos da L-asparagina monohidratada na fase 1 ( $P < 2,1$  GPa), fase 2 ( $3,1 < P(\text{GPa}) < 4,4$ ) e fase 3 ( $6,6 < P(\text{GPa}) < 9,9$ ). Os valores das frequências são dados em  $\text{cm}^{-1}$ , dos coeficientes  $\beta$  em  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$   $\alpha$  em  $\text{cm}^{-1}/(\text{GPa})^2$ . .....77

# Sumário

Dedicatória.....	i
Agradecimentos .....	ii
Resumo .....	iii
Abstract .....	iv
Lista de Figuras .....	v
Lista de Tabelas.....	viii
Sumário .....	ix
1 INTRODUÇÃO .....	01
2 ASPECTOS TEÓRICOS .....	08
2.1. A L-asparagina monohidratada .....	08
2.2. O Efeito Raman .....	13
2.2.1. A Polarizabilidade .....	16
2.2.2. Discussão sobre variações na Polarizabilidade .....	18
2.2.3. As Rotações Puras das Moléculas .....	20
3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL .....	22
3.1 As Amostras de L- asparagina monohidratada .....	22
3.2 Medidas de espectroscopia Raman .....	22
3.2.1 Medidas de espectroscopia Raman à temperatura ambiente .....	22
3.2.2 Medidas de espectroscopia Raman em função da pressão hidrostática .....	23
3.3 A Célula de pressão hidrostática .....	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27
<b>Sobre a reversibilidade das transições de fase .....</b>	<b>82</b>
<b>Sobre as transições de fase .....</b>	<b>84</b>
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	93
Referências .....	95



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Um tema de pesquisa com cerca de sessenta anos e que está relacionado a diversas áreas como Física, Química e Biologia é o das ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio (LH), que envolvem um elemento químico eletronegativo e o hidrogênio, que por sua natureza é eletropositivo, desempenham um papel fundamental nos diversos e complexos processos bioquímicos relacionados à vida. Assim, os processos enzimáticos que permitem a existência de milhões de espécies vivas no nosso planeta são possíveis graças a ocorrência desse particular tipo de ligação química.

Um dos primeiros pesquisadores a estudar sistematicamente esse tipo de ligação química foi Ubbelohde (Ubbelohde, 1939, 1946) que estudou entre vários aspectos as dimensões das LH, utilizou dados da anisotropia da expansão térmica para inferir sobre as LH, etc. Uma característica importante das LH é o fato de que ela pode ser restaurada facilmente depois que a força exercida sobre a ligação seja removida (Boldyreva, 2000). Assim, em sólidos nos quais as LH desempenham um papel fundamental, é esperado que transformações estruturais, sejam na sua maioria, reversíveis.

Entre os diversos sistemas cristalinos nos quais as LH desempenham um papel fundamental, encontram-se os aminoácidos. Elas são moléculas orgânicas relativamente simples que entram na estrutura primária das proteínas de todos os seres vivos. Quando no estado sólido os aminoácidos assumem a estrutura zwitteriônica,  $R-CH-CO_2^- -NH_3^+$  (onde R é um radical), de tal sorte que se cria a possibilidade dos grupos amina e carboxílico participarem das LH. Na verdade, como geralmente estas moléculas cristalizam-se com várias unidades por célula unitária, então várias ligações de hidrogênio poderão ser formadas. Submetendo-se o cristal de aminoácido à variação de algum parâmetro termodinâmico tal como temperatura ou pressão, fará com que as moléculas modifiquem suas posições, afetando em consequência, as LH. Eventualmente estas modificações induzem a ocorrência de uma transição de fase e o material assume uma nova simetria cristalina. Essa nova forma cristalina caracteriza outro polimorfo do cristal de aminoácido.

Quantos polimorfos existem para um determinado tipo de molécula? Embora nos últimos anos tenha havido avanços em cálculos computacionais, essa questão não pode ser respondida *a priori*. Em outras palavras, a partir do conhecimento da existência de uma determinada forma cristalina para uma molécula de aminoácido, não se pode dizer quantos polimorfos serão formados a altas pressões ou a diferentes temperaturas. Isso significa que para se descobrir novos polimorfos, uma investigação experimental deve ser realizada.

Por conta disso, muitos estudos relacionados às propriedades estruturais e vibracionais de aminoácidos foram realizados nos últimos anos e uma série de resultados já são conhecidos. Por exemplo, a  $\alpha$ -glicina quando é submetida a altas pressões, até cerca de 23 GPa, não sofre nenhuma modificação estrutural (Murli *et al.*, 2003). Ligações de hidrogênio relativamente curtas do tipo N-H...O formam camadas paralelas ao plano ac e são conectadas por ligações de hidrogênio mais fracas que formam camadas duplas antiparalelas (Murli *et al.*, 2003). Uma possível justificativa para explicar a estabilidade da estrutura a altas pressões é a dificuldade de rearranjar as duplas camadas em uma estrutura cristalina (Boldyreva, 2007). Este fato é bastante diferente do que ocorre com as formas  $\beta$ - e  $\gamma$  da glicina. A  $\beta$ -glicina tem uma estrutura bastante similar à da  $\alpha$ -glicina, embora esta última forma seja mais estável e possa ser obtida da forma  $\beta$ - sob determinadas condições físicas (Dawson *et al.*, 2005). Para o cristal de  $\beta$ -glicina foi observado por espectroscopia Raman e luz polarizada uma transição de fase reversível em aproximadamente 0,76 GPa (Goryainov *et al.*, 2005). Tal transição de fase é acompanhada por pronunciadas mudanças nos espectros Raman do material, em particular por grandes descontinuidades na curva de frequência versus pressão. Adicionalmente, a transição é caracterizada por uma rápida propagação de uma fronteira de interface acompanhada por formação de rachadura no cristal conforme verificado pelos autores da Ref. (Goryainov *et al.*, 2005). Sob descompressão, a fase de altas pressões ( $\beta$ -glycine) transforma-se na fase  $\beta$ -glicina sem histerese (Goryainov *et al.*, 2005). Enquanto as  $\alpha$ - e  $\beta$ - da glicina cristalizem-se em uma estrutura monoclínica, respectivamente, nos grupos espaciais  $P2_1/n$  e  $P2_1$ , a  $\gamma$ -glicina cristaliza-se numa simetria trigonal ( $P3_1$ ) (Boldyreva *et al.*, 2003). Sob condições ambiente, as formas  $\alpha$ - e  $\gamma$ - da glicina são estáveis por um longo tempo, mas sob altas temperaturas ( $T \sim 440$  K) é observada uma transição de fase da forma  $\gamma$ - para a forma  $\alpha$ -glicina. Em relação ao comportamento da  $\gamma$ -glicina sob alta pressão hidrostática, através de

medidas de raios-X, os autores da Ref. (Boldyreva *et al.*, 2004) observaram que o cristal sofre uma transição de fase em 2,7 GPa. Essa transição, embora seja caracterizada por uma abrupta variação de volume da célula unitária, não é completada até 7,8 GPa. Na compressão de até cerca de 2,5 GPa, a estrutura da  $\gamma$ -glicina varia anisotropicamente de tal maneira que o raio  $a/c$  decresce. Em 2,7 GPa a reflexão característica de uma nova fase, a  $\delta$ -glicina, começa a aparecer, mas quando a pressão é relaxada mesmo até a pressão ambiente, a nova fase não desaparece completamente. Em outras palavras, parte da fase  $\delta$  de altas pressões permanece até a pressão ser totalmente relaxada e a transformação  $\gamma - \delta$ , portanto, não é completamente reversível (Boldyreva *et al.*, 2005). Durante a descompressão das fases  $\gamma$  e  $\delta$  também foi observado o aparecimento de uma nova fase 0,62 GPa, a glicina- $\zeta$ , que pode ser observada claramente por espectroscopia Raman (Goryainov *et al.*, 2006).

Entre os aminoácidos, a L-alanina é o sistema cristalino mais estudado. Embora não exista nenhuma indicação de transição de fase a baixas temperaturas, é conhecido que o parâmetro de rede  $c$ , aumenta com a diminuição da temperatura (Destro *et al.*, 1988) através de uma dinâmica por degraus (Barthes *et al.*, 2004). Sob condição de baixa temperatura, os autores (Migliori *et al.*, 1988) observaram um comportamento anômalo da intensidade dos modos em 41 e 49  $\text{cm}^{-1}$ , associando o fenômeno à ocorrência de estados vibracionais localizados. Estes modos também possuem um comportamento interessante sob altas pressões: entre 0 e 2,3 GPa, a intensidade da banda de mais baixa energia aumenta enquanto a intensidade da banda de mais alta energia diminui; acima da pressão crítica de 2,3 GPa, um efeito inverso é observado, ou seja, enquanto a banda de mais baixo comprimento de onda diminui de intensidade, a outra banda aumenta (Teixeira *et al.*, 2000). Além disso, o comportamento dos modos da rede apontam para uma transição de fase estrutural em  $\sim 2,3$  GPa (Teixeira *et al.*, 2000), que parece ser confirmado por medidas de difração de raios-X (Olsen *et al.*, 2008). Contudo, resultados de difração de raios-X bastante recentes reinterpretem as medidas como mudanças conformacionais do grupo amônia (Funnel *et al.*, 2010; Tumanov *et al.*, 2010). Adicionalmente, dados de espectroscopia Raman foram correlacionados com uma mudança contínua nas interações intermoleculares, e não exatamente numa transição de fase estrutural (Tumanov *et al.*, 2010). Além disso, parece que em torno de 2 GPa os parâmetros de célula  $a$  e  $b$  tornam-se



acidentalmente iguais (Funnel *et al.*, 2010; Tumanov *et al.*, 2010), mas mantendo a mesma estrutura ortorrômbica ( $P2_12_12_1$ ), diferentemente do trabalho da ref. (Olsen *et al.*, 2008) que interpretaram os resultados de raios-X como consequência de uma transição de fase da simetria ortorrômbica  $\rightarrow$  tetragonal. Isso mostra o quão complexa é a interpretação de uma simples transição de fase num cristal de aminoácido submetido a altas pressões.

Além da L-alanina, existem três outros aminoácidos alifáticos que foram investigados sob altas pressões por espectroscopia Raman: L-leucina, L-isoleucina e L-valina. À pressão atmosférica a L-leucina ( $C_6H_{13}NO_2$ ) cristaliza-se numa estrutura monoclínica ( $C_2^2$ ) (Harding; Howieson, 1976), embora tenha sido reportada uma transição de fase a altas temperaturas,  $T > 353$  K (Façanha Filho *et al.*, 2008). Uma série de modificações nos espectros Raman do cristal de L-leucina foi observada sob condições de altas pressões (Façanha Filho *et al.*, 2009). As modificações ocorrem em três diferentes intervalos de pressão: (i) entre 0 e 0,46 GPa, (ii) entre 0,8 e 1,46 GPa, e (iii) em torno de 3,6 GPa. A primeira modificação observada nos espectros Raman envolve movimentos das unidades CH e  $CH_3$ , como pode ser compreendido pelo comportamento das bandas de altas frequências (em torno de  $3000\text{ cm}^{-1}$ ). Tal mudança também está associada com mudanças nas ligações de hidrogênio uma vez que o aumento da largura de linha da banda associada com a torção do  $CO_2^-$  é verificada em 0,46 GPa, embora não seja verificada grande modificação nos modos da rede. Pelo contrário, as mudanças observadas entre 0,8 e 1,46 GPa ocorrem tanto na região dos modos internos quanto nos modos da rede do cristal, indicando uma transição de fase estrutural sofrida pela L-leucina. Finalmente, em torno de 3,6 GPa mudanças nas curvas de frequência *versus* pressão associadas às unidades  $CO_2^-$  foram observadas indicando mudança associadas a ligações de hidrogênio (Façanha Filho *et al.*, 2009).

Já os espectros Raman da L-valina, ( $C_5H_{11}NO_2$ ) sob pressão, apresentam várias mudanças entre 0.0 e 6,9 GPa (Hermínio da Silva *et al.*, 2009). Em particular, um aumento extraordinário da intensidade das bandas associadas aos estiramentos C – H são verificados em torno de 3 GPa e um decréscimo da intensidade é observado em  $\sim 5,3$  GPa. Simultaneamente, descontinuidades são observadas nos gráficos de frequência *versus* pressão para todos os modos do espectro Raman nos dois valores de pressão, indicando possíveis transições de fase sofridas pelo cristal. A L-isoleucina ( $C_6H_{13}NO_2$ ) é um outro

aminoácido alifático cujos espectros Raman foram investigados a altas pressões (Sabino *et al.*, 2009). Desse estudo preliminar, foram observadas mudanças nas bandas associadas com modos do tipo *rocking* do  $\text{NH}_3^+$ ,  $r(\text{NH}_3^+)$ , e *rocking* do  $\text{CO}_2^-$ ,  $r(\text{CO}_2^-)$ , bem como em modos da rede em  $\sim 2,3$  GPa e 5,0 GPa. Tais modificações na L-isoleucina foram associadas com mudanças conformacionais ou mesmo transições de fase sofridas pelo cristal. Obviamente, uma confirmação da ocorrência de transições de fase na L-valina, na L-leucina e na L-isoleucina através de medidas de difração de raios-X serão necessárias.

Dois diferentes aminoácidos contendo enxofre já foram investigados sob altas pressões, a L-metionina (Lima *et al.*, 2008) e a L-cisteína (Minkov *et al.*, 2008, 2010; Moggach *et al.*, 2006; Murli *et al.*, 2006). A L-metionina ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ ) cristaliza-se em uma estrutura monoclinica e sob compressão uma transição de fase em torno 2,2 GPa foi observada. Esta modificação foi inferida pela observação do aparecimento de um intenso pico entre uma banda associada ao estiramento SC,  $\nu(\text{SC})$ , e uma banda associada ao *wagging* do  $\text{CO}_2^-$ ,  $\omega(\text{CO}_2^-)$ . Em  $P = 2,7$  GPa, a intensidade das bandas associadas a  $\nu(\text{SC})$  e  $\omega(\text{CO}_2^-)$  vão a zero. Adicionalmente, duas novas estruturas são observadas em torno de  $540 \text{ cm}^{-1}$ , que é a região onde se espera ser observada a banda associada ao *rocking* do  $\text{CO}_2^-$ ,  $r(\text{CO}_2^-)$ . Este quadro foi interpretado como uma transição de fase sofrida pelo cristal de L-metionina, com uma histerese de cerca de 0,8 GPa. Por outro lado, a L-cisteína pode se cristalizar em dois diferentes polimorfos, com simetrias monoclinica e ortorrômbica (Minkov *et al.*, 2010). No polimorfo monoclinico da L-cisteína foram observadas transições de fase em 2,9 e 3,9 GPa com mudanças nos espectros Raman que sugerem que as ligações de hidrogênios são distorcidas e que a ligação S-H...O domina sobre as ligações S-H...S a altas pressões. No que diz respeito ao polimorfo ortorrômbico, uma série de diferentes fases foi observada, embora não tenha sido obtida evidência de que o material se transforme para a fase monoclinica mais densa, que também é estável à pressão atmosférica. Além disso, a transição de fase no polimorfo ortorrômbico está relacionada com conformação molecular, enquanto que a transições de fase induzidas por pressão no polimorfo monoclinico estão relacionadas com modificações nas ligações de hidrogênio (Minkov *et al.*, 2010).

A L-treonina ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$ ) (Silva *et al.*, 2000) foi investigada até pressões de 4,3 GPa através de espectroscopia Raman. Desse estudo foram observadas diversas modificações nos espectros, incluindo modificações nos modos da rede que apontam para uma transição

de fase em aproximadamente 2,2 GPa. Outras modificações acima de 3 GPa também foram observadas, mas medidas de difração de raios-X ainda não foram realizadas até o momento. No que diz respeito à L-serina sob altas pressões, alguns estudos já foram publicados na literatura (Boldyreva *et al.*, 2005b, 2006a, 2006b; Moggach *et al.*, 2005, 2006). Das medidas de difração de raios-X (Moggach *et al.*, 2006) foi observado que em ~ 4,8 GPa o cristal sofre uma transição de fase com mudanças na rede de ligações de hidrogênio: enquanto a fase de baixas pressões é caracterizada por cadeias de ligações de hidrogênio OH...OH, a fase de altas pressões é caracterizada por ligações mais curtas do tipo OH...carboxila. A Ref. (Moggach *et al.*, 2006) mostra ainda que a transição de fase ocorre com mudança em dois ângulos de torção mas sem maiores modificações nas orientações das moléculas na célula unitária. Já o estudo da Ref. (Boldyreva *et al.*, 2006b) confirma a transição de fase previamente reportada pela Ref. (Moggach *et al.*, 2006), embora com um valor da pressão de transição de fase de ~ 5,3 GPa, além de apontar para a existência de uma outra transição de fase em 7,8 GPa. Na segunda transição de fase novas ligações de hidrogênio OH...O(CO) e uma nova ligação NH...OH são formadas, mostrando que o grupo OH se torna tanto um doador quanto um aceitador de próton.

Estudo em função da pressão também realizado usando-se a técnica de espalhamento Raman, mostraram que a taurina, que é um aminoácido não proteico, sofre uma transição de fase em aproximadamente 0,7 GPa e possivelmente uma segunda transição de fase ocorrendo acima de 5,2 GPa (Lima, *et al.* 2001). A primeira transição estaria relacionada ao giro da ligação NCC, ou seja, a uma mudança na estrutura induzida pela aplicação de pressão. No que diz respeito ao cristal de L-histidina clorohidrato monohidratado estudos de espectroscopia Raman mostraram a ocorrência de uma transição de fase estrutural entre 2,7 e 3,1 GPa. Tal transição foi caracterizada pela separação de uma banda relacionada à torção do  $\text{CO}_2^-$ , pelo desaparecimento e aparecimento de modos relacionados ao estiramento  $\text{OH}^-$  e deformação do  $\text{CO}_2^-$ , além de mudanças em bandas de baixa energia que estão relacionadas aos modos da rede (De Sousa *et al.*, 2011). Mais recentemente ainda, foi feito um estudo de espalhamento Raman na forma  $\beta$  do ácido L-glutâmico sob pressões de até 21 GPa (Luz-Lima *et al.*, 2012). Desse estudo foram observadas grandes modificações nos modos externos, sugerindo que no mínimo quatro transições de fase ocorram: (i) entre 0,5 e 1,3 GPa; (ii) entre 2,6 e 3,1 GPa; (iii) entre 5,4 e

6,4 GPa; (iv) entre 13,9 e 15,9 GPa. Uma vez que também foram observadas modificações em modos associados ao *rocking* do  $\text{CO}_2^-$ , estiramento CH e estiramento do  $\text{CH}_3$ , isso indica que nessas transições de fase, rearranjos moleculares também estão ocorrendo.

Finalmente fala-se sucintamente de resultados na L-asparagina monohidratada que foi investigada até pressões de 2 GPa por espectroscopia Raman (Moreno *et al.*, 1997) e por difração de raios-X (Sasaki *et al.*, 2000). Ambos os estudos apontam para a ocorrência de três transições de fase entre 0 e 1,3 GPa, que faz com que, até o momento, esta seja a estrutura de cristal de aminoácido mais instável conhecida.

Nesse trabalho investigar-se-á o comportamento vibracional da L-asparagina monohidratada submetida a pressões de até cerca de 30 GPa. Portanto, a presente Tese tem o objetivo de investigar o comportamento dos modos vibracionais da L-asparagina monohidratada para valores de pressão uma ordem de grandeza maior do que anteriormente fora investigado.

Essa Tese está dividida nos seguintes capítulos. No capítulo 2 são apresentados diversos aspectos teóricos relacionados com o presente estudo. Em particular apresentam-se informações gerais sobre o cristal de L-asparagina monohidratada e sobre o espalhamento Raman, que é a técnica experimental utilizada neste trabalho. No capítulo 3 faz-se a descrição do aparato experimental utilizado no trabalho, bem como se discute um pouco sobre as amostras de aminoácidos utilizados. No capítulo 4 são apresentados os resultados e as discussões relativas ao nosso estudo, se constituindo, portanto, no capítulo principal desta Tese. Finalmente, no capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões e as perspectivas de continuidade do presente trabalho.

# CAPÍTULO 2

## ASPECTOS TEÓRICOS

### 2.1. A L-asparagina monohidratada:

Nessa seção discutem-se algumas propriedades gerais L-asparagina monohidratada,  $\text{NH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (LAM), incluindo-se aí o conhecimento já existente sobre as propriedades vibracionais do cristal a pressões de até cerca de 4 GPa.

Entre os 20 protéicos, a asparagina foi o primeiro aminoácido a ser isolado, isso ainda no ano de 1886. Apesar disso, somente em 1932 foi possível encontrar este aminoácido em proteínas. A LAM apresenta estrutura zwitteriônica numa complexa rede cristalina constituída por sete ligações intermoleculares envolvendo todos os átomos de hidrogênio. Nenhuma ligação de hidrogênio intramolecular foi observada nesse cristal. À temperatura ambiente, a LAM apresenta-se numa estrutura ortorrômbica, pertencendo ao grupo espacial  $P212_12_1$  ( $D_2^4$ ) com 4 moléculas por célula unitária ocupando sítios  $C_1$ . Seus parâmetros de rede são  $a=5,588(1)$ ,  $b=9,774(1)$  e  $c=11,721(2)$  Å (Ramanadham *at al*, 1972; Moreno *at al*, 1996). As quatro moléculas encontram-se localizadas em posições  $A(x,y,z)$ ,  $B(1/2+x, 1/2-y, z)$ ,  $C(x, 1/2+y, 1/2-z)$  e  $D(1/2-x, y, 1/2+z)$  [2]. Na Figura 2.1 é apresentada uma projeção da célula unitária da LAM no plano 010 e na Figura 2.2 é apresentada uma projeção no plano 100. Uma vista da célula unitária do cristal de L-asparagina monohidratada, baseada nos dados da Ref. (Ramanadham *et al*, 1972) é apresentada na Figura 2.3.

No que diz respeito às propriedades vibracionais, as várias moléculas de asparagina e de água na célula unitária produzem 237 modos óticos no centro da Zona de Brillouin, que são distribuídos entre as várias representações irredutíveis do grupo fator  $D_2$  como:

$$\Gamma = 60 A + 59 (B_1 + B_2 + B_3) .$$

Fônons pertencentes à simetria A são ativos no Raman, enquanto que os fônons pertencentes às simetrias B são ativos tanto no Raman quanto no infravermelho. No trabalho da Ref. (Moreno *et al*, 1999) é fornecido o conjunto de espectros Raman polarizados pertencentes às quatro diferentes simetrias, todos à temperatura ambiente.

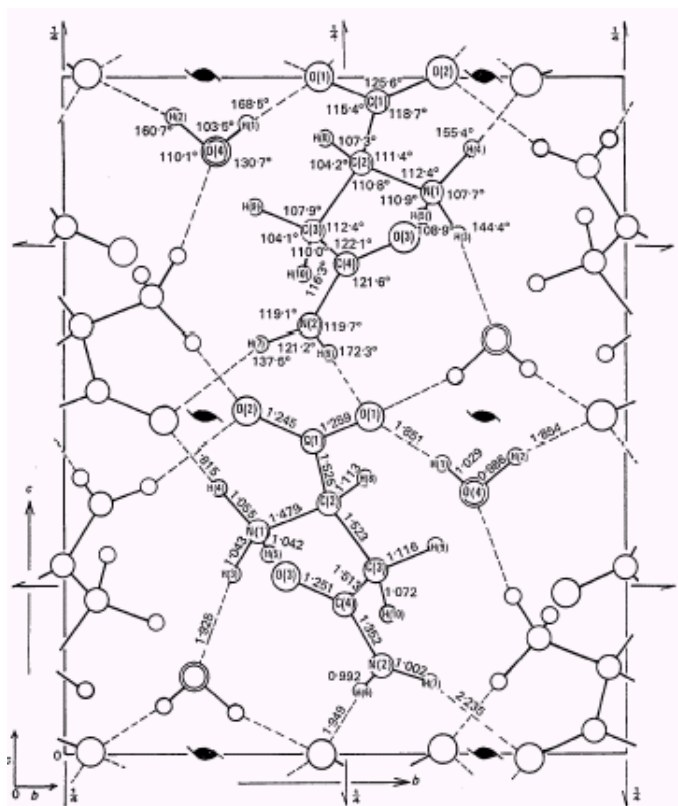


Figura 2.1: Projeção da célula unitária do cristal de L-asparagina monohidratada sobre o plano 010 (Ramanadham *et al*, 1972).

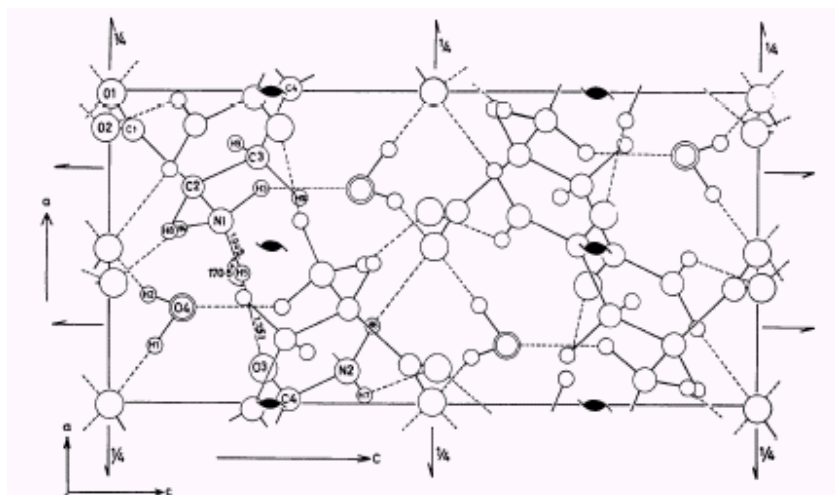


Figura 2.2: Projeção da célula unitária do cristal de L-asparagina monohidratada sobre o plano 100 (Ramanadham *et al*, 1972).

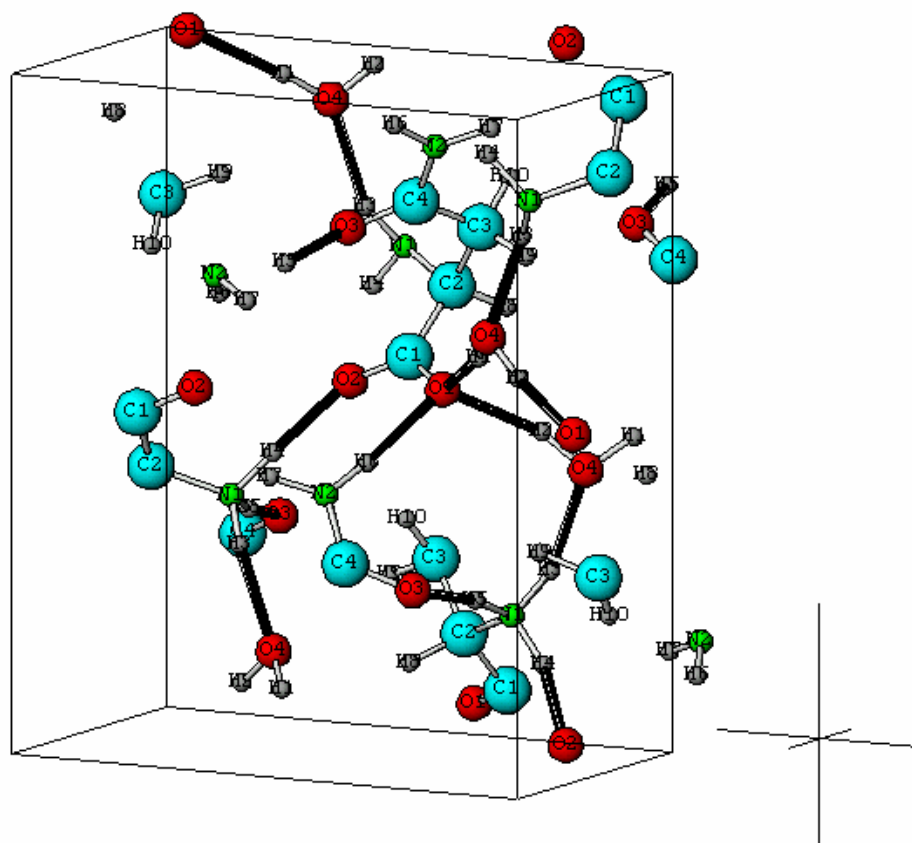


Figura 2.3: Vista esquemática da célula unitária do cristal de L-asparagina monohidratada, baseada em dados da Ref; (Ramanadham *et al*, 1972).

Experimentos de espectroscopia Raman com a temperatura foram realizadas em cristais de LAM tanto a baixas (Moreno *et al*, 2004) quanto a altas temperaturas (Bento *et al*, 2007). As medidas a baixas temperaturas mostraram que o cristal sofre uma transição de fase entre 140 e 150 K, enquanto que as medidas realizadas a altas temperaturas mostraram que o material modifica sua simetria entre 363 e 367 K, possivelmente com a perda de moléculas de água da célula unitária e a modificação de diversas ligações de hidrogênio (Bento *et al*, 2007).

Os resultados que são mais importantes para o desenvolvimento dessa Tese estão relacionados com medidas de espalhamento Raman realizados em cristais de LAM submetidos a altas pressões (Moreno *et al*, 1996, 1997). Nos estudos anteriormente realizados observou-se que entre 0,0 e 1,7 GPa o referido cristal sofre três diferentes transições de fase e as principais modificações verificadas nos espectros Raman são reproduzidas na Figura 2.4. Tais modificações são resumidas da seguinte forma. Entre 0,0 e 0,2 GPa observam-se diversas mudanças nos espectros Raman: (i) aparece uma banda em aproximadamente  $140\text{ cm}^{-1}$  em torno de 0,1 GPa. Esta banda é resultado da separação de uma banda que em 0,0 GPa está marcada na Figura 2.4 com um asterisco. A nova banda está marcada no espectro de 0,2 GPa também por um asterisco. A segunda transição de fase acontece entre 0,2 e 0,6 GPa. Isso é claramente visto na Figura 2.4 onde um modo em  $135\text{ cm}^{-1}$ , que aparecera no espectro em 0,2 GPa não encontra-se mais presente no espectro de 0,6 GPa. Outra mudança ocorre entre 0,9 e 1,3 GPa, quando um pico em cerca de  $130\text{ cm}^{-1}$  se separa em dois, caracterizando assim a terceira transição de fase.



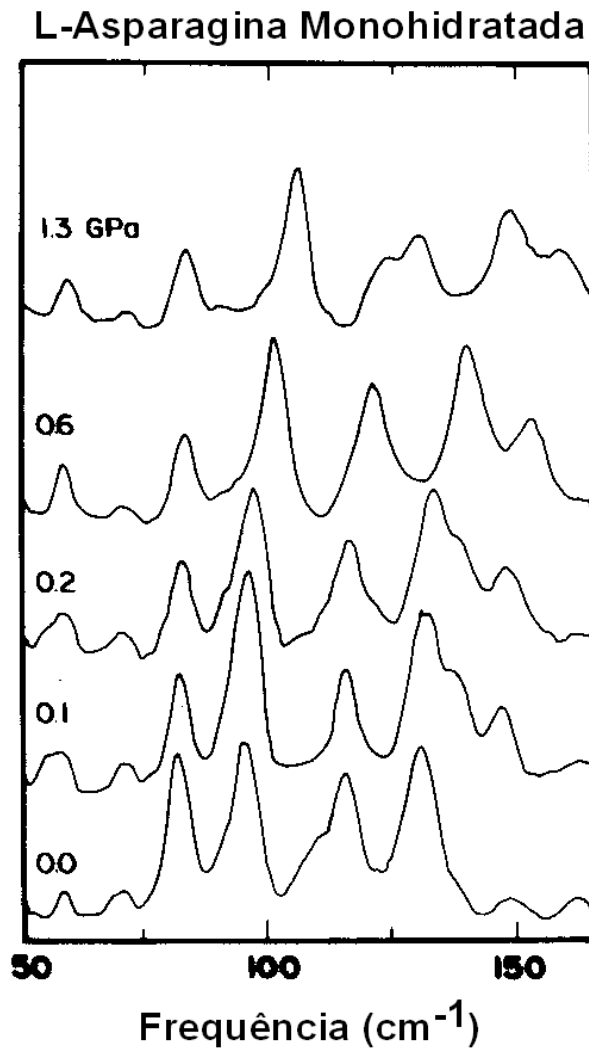


Figura 2.4: Raman spectra of LAM na região dos modos externos (Sasaki *et al*, 2000).

Com o objetivo de confirmar as mudanças estruturais aferidas pela espectroscopia Raman, posteriormente realizou-se medidas de difração de raios-X nos cristais de LAM (Sasaki *et al*, 2000). Tal medida foi realizada com radiação policromática da linha wiggler X17C doo NSLS do Laboratório Nacional de Brookhaven. Deste cuidadoso estudo confirmou-se que de fato o cristal de LAM sofre três diferentes transições de fase, conforme dados apresentados na Ref. (Sasaki *et al*, 2000)] e ilustrado na Figura 2.5 abaixo.

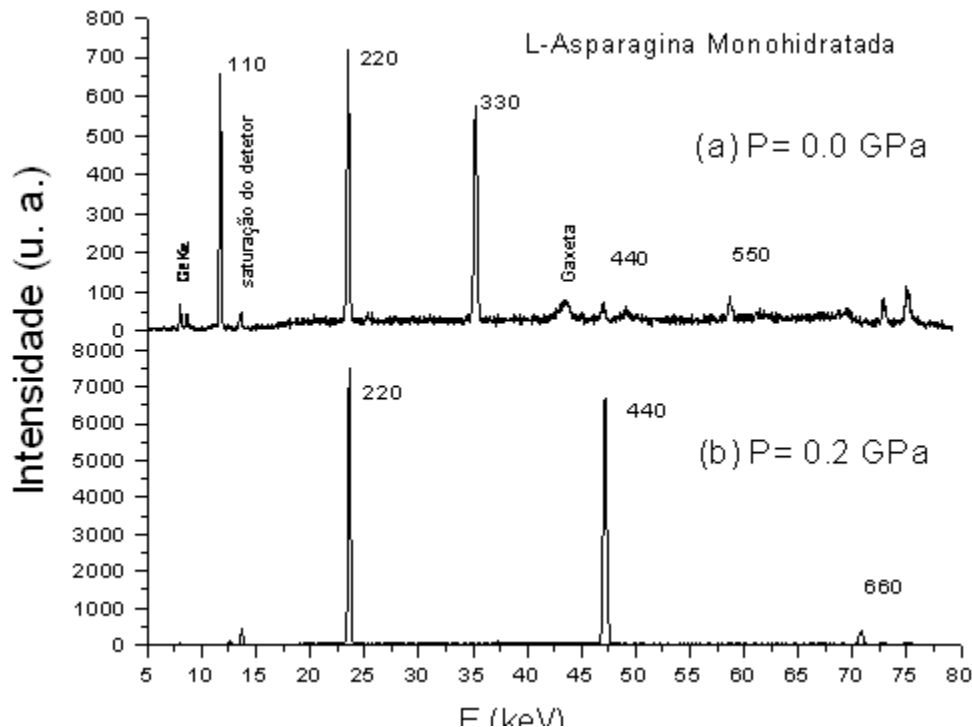


Figura 2.5: Difração de raios-X por energia dispersiva de cristal de LAM tomados à pressão ambiente (0,0 GPa) e à pressão de 0,2 GPa (Sasaki et al, 2000).

## 2.2. O Efeito Raman

Quando radiação eletromagnética de energia  $h\nu$  irradia uma molécula, a energia deve ser *transmitida*, *absorvida* ou *espalhada*. No efeito Tyndall a radiação é espalhada por partículas. No espalhamento Rayleigh a luz é espalhada por moléculas. Nenhuma variação ocorre no comprimento de onda de um fóton individual em qualquer dos espalhamentos Tyndall ou Rayleigh. Em 1928, C. V. Raman descobriu outro tipo de espalhamento conhecido como efeito Raman. Este efeito havia sido teoricamente previsto por Smekal antes das sucessivas demonstrações experimentais deste efeito realizadas por Raman é referida freqüentemente como efeito Smekal-Raman na literatura germânica. No efeito Raman fótons da radiação excitante interage com as moléculas da amostra que está sendo irradiada. As energias dos fótons espalhados são acrescidas ou diminuídas relativamente ao fóton da radiação excitante por incrementos quantizados que correspondem às diferenças nos níveis de energia vibracional e rotacional da molécula ou

níveis vibracionais de um cristal. Foi mostrado previamente que a absorção infravermelha também depende destes níveis de energia vibracional e rotacional. Como os espectros Raman e infravermelho têm esta similaridade eles não são exatamente duplicatas desde que as regras de seleção e a intensidade relativa das bandas diferem em muitos casos. Por exemplo, quando uma molécula tem um centro de simetria, todas as vibrações que são simétricas com respeito ao centro são infravermelho inativo e todas vibrações que são anti-simétricas com respeito ao centro são Raman inativo. Um exemplo de tal molécula é o dióxido de carbono. Somente o *stretching* simétrico vibracional dá origem a uma banda no efeito Raman. Nos cristais quando entre os seus elementos de simetria existir um centro simetria ou inversão, os modos vibracionais ativos no Raman não serão ativos no infravermelho e quando ativos no infravermelho serão inativos no Raman.

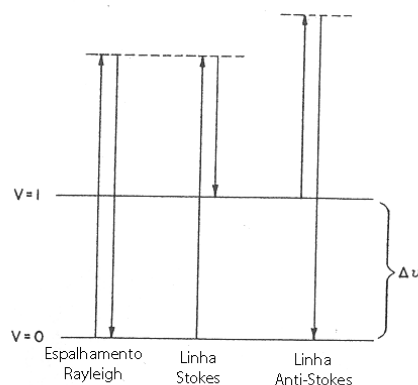


Figura 2.6: Diagrama de níveis de energia para o efeito Raman (Adapt. de Colthup *et al.*, 1964).

Na Fig. 2.6 as linhas designadas por  $v=0$  e  $v=1$  representam os níveis de energia vibracional da molécula. Quando um fóton interage com uma molécula no estado fundamental ( $v=0$ ), a molécula é excitada momentaneamente para um nível de energia mais alto (indicado por uma linha tracejada) que não é um nível de energia estável para a molécula na temperatura ambiente. Como a molécula não pode permanecer neste nível de energia instável ela deve espalhar um fóton e decai para o estado fundamental como está ilustrado na Fig. 2.6. O fóton espalhado tem, portanto, a mesma energia e frequência do

fóton excitante que interagiu com a molécula, e dá origem ao espalhamento Rayleigh. Contudo, é possível que a molécula não decaia para o estado fundamental mas pode também decair para um estado excitado de energia vibracional tal como  $v=1$ , ver Fig. 2.6. Novamente a molécula deve espalhar um fóton cuja energia é igual à energia do fóton excitante *menos* a diferença de energia entre os níveis  $v=1$  e  $v=0$ . Portanto o comprimento de onda do fóton espalhado é maior que o do fóton da radiação incidente. As linhas Raman com maior comprimento de ondas (ou baixas frequências) do que a da radiação excitante incidente são chamadas linhas Stokes. Esta terminologia surgiu da regra da fluorescência de Stokes que afirma que a radiação fluorescente sempre ocorre com comprimentos de onda maiores que o da radiação excitante.

A possibilidade final é que a moléculas em um nível excitado (tal como  $v=1$ ) é elevado para um nível instável mais alto por interação com o fóton excitante. A molécula deve então espalhar um fóton e retornar ao estado fundamental ( $v=0$ ). A energia do fóton espalhado é igual a energia do fóton excitante *mais* a diferença de energia entre os níveis  $v=1$  e  $v=0$ . A linha espectral observada que tem um comprimento de onda menor e uma frequência mais alta) que a radiação incidente é chamada de linha anti-Stokes. Na temperatura ambiente muitas das moléculas estão no estado fundamental em vez de num estado excitado. Conseqüentemente, as linhas anti-Stokes têm menor intensidade que as linhas Stokes, particularmente as linhas anti-Stokes originadas de níveis de energia mais elevados desde que estas têm menor população molecular que os níveis de energia mais baixos.

Um diagrama do espectro Raman do tetracloreto de carbono é mostrado na Fig. 2.7 (Colthup, 1964). A linha de mercúrio em  $4358.4 \text{ \AA}$  ( $22,945 \text{ cm}^{-1}$ ) é a radiação monocromática excitante incidente. Na Fig. 2.7 são mostradas cinco linhas Stokes e somente três linhas anti-Stokes. As linhas anti-Stokes são menos intensas que as correspondentes linhas Stokes por razões previamente discutidas. Para ambos as linhas Stokes e anti-Stokes a mais intensa linha é a de  $459 \text{ cm}^{-1}$ . A linha inalterada excitante aparece no espectro Raman devido ao espalhamento Rayleigh e é muito mais intensa que as linhas Raman.

Visto que as linhas Raman mostram diferenças nas frequências, elas são também chamadas, Raman transferidos, e são designados por  $\Delta\nu$  em  $\text{cm}^{-1}$  e calculados por meio da fórmula,

$$\Delta\nu(\text{cm}^{-1}) = (10^8/\lambda_E) - (10^8/\lambda_R) \quad (1)$$

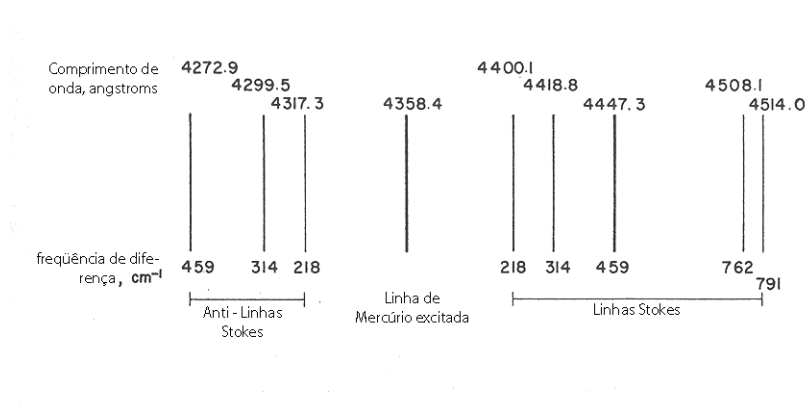


Figura 2.7: O espectro Raman do tetracloreto de carbono (Adaptado de Colthup *et al.*, 1964).

onde  $\lambda_E$  é o comprimento de onda em angstroms da linha excitante e  $\lambda_R$  é o comprimento em angstrom da linha Raman. A equação (1) dá a linha Stokes; para as linhas anti-Stokes ambos os sinais da equação devem ser invertidos.

### 2.2.1. A Polarizabilidade

Como foi afirmado quando tratávamos das vibrações moleculares, vimos que uma vibração molecular que causa uma variação no momento de dipolo é infravermelho ativo. Para uma vibração molecular ser Raman ativo deve existir uma variação “induzida” no momento de dipolo, resultante de *uma variação na polarizabilidade* da molécula. A natureza complexa da polarizabilidade será discutida a seguir.

Um átomo hipotético com elétrons esfericamente distribuídos não deve ter momento de dipolo permanente. Nos átomos das placas de um capacitor carregado os elétrons serão atraídos para a placa positiva e os prótons para a placa negativa. O átomo agora polarizado tem um momento de dipolo induzido por um campo elétrico E, externo.

Se  $\mathbf{E}$  representa o vetor campo elétrica do campo e  $\boldsymbol{\mu}$  representa o vetor momento de dipolo induzido, orientado na direção e sentido de  $\mathbf{E}$ , então,

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E} \quad (2)$$

onde  $\alpha$  é a polarizabilidade do átomo. Quando o campo elétrico é escrito em coordenadas cartesianas suas componentes são dadas por,

$$\mu_x = \alpha E_x \quad \mu_y = \alpha E_y \quad \mu_z = \alpha E_z \quad (3)$$

onde  $\mu_x, \mu_y,$  e  $\mu_z$  são os componentes do momento de dipolo induzido e  $E_x, E_y,$  e  $E_z$  são os componentes do campo elétrico nas direções x, y e z respectivamente. As equações (3) são aplicadas somente a sistemas completamente simétricos.

Desde que muitas moléculas geralmente têm uma estrutura que não é esfericamente simétrica, a polarizabilidade  $\alpha$  deve ser diferente nas direções x, y, e z. Cada molécula é dita ser anisotrópica. Para este caso geral aplica-se as seguintes equações,

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (4)$$

onde  $\alpha_{xx}, \alpha_{xy}, \alpha_{xy}, \dots$  são as constantes de proporcionalidade entre  $\mu_x$  e  $E_x$ ,  $\mu_x$  e  $E_y$ ,  $\mu_x$  e  $E_z$ , ... , etc. A polarizabilidade está então com o sistema de constantes ou coeficientes, de um modo geral, totalmente inteiro. Cada sistema de coeficientes que estabelece uma relação de linearidade entre vetores é chamado de tensor, então a *polarizabilidade* é um *tensor*.

O tensor polarizabilidade é um tensor simétrico, isto é,  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ , e  $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ . Tensores simétricos têm a propriedade que um particular grupo de coordenadas,  $x'$ ,  $y'$ , e  $z'$ , pode ser escolhido de tal forma que somente  $\alpha_{x'x'}$ ,  $\alpha_{y'y'}$ ,  $\alpha_{z'z'}$  são diferentes de zero (todos termos envolvendo  $\alpha_{x'y'}$ ,  $\alpha_{x'z'}$ , e  $\alpha_{y'z'}$ , são iguais a zero). Estes três eixos especiais

são mutuamente perpendiculares a direção na molécula para qual os momentos de dipolo induzidos sejam paralelos ao campo elétrico. Então as equações (4) são reduzidas para,

$$\begin{aligned}\mu_{x'} &= \alpha_{x'x'} E_{x'} \\ \mu_{y'} &= \alpha_{y'y'} E_{y'} \\ \mu_{z'} &= \alpha_{z'z'} E_{z'}\end{aligned}\tag{5}$$

Os três eixos nestas três direções são chamados de eixos principais da polarizabilidade. Uma coleção de pontos no espaço euclidiano cujas coordenadas satisfazem a uma ou mais condições algébricas tal como  $1/\sqrt{\alpha}$  quando plotados em qualquer direção da origem produz uma superfície chamada de elipsoide de polarizabilidade cujos eixos são  $x'$ ,  $y'$  e  $z'$ . Para uma molécula que é completamente anisotrópica  $\alpha_{x'x'} \neq \alpha_{y'y'} \neq \alpha_{z'z'}$ , implica que o elipsóide tem três eixos de comprimentos desiguais. Se dois dos três eixos tem a mesma magnitude (isto é,  $\alpha_{x'x'} = \alpha_{y'y'} \neq \alpha_{z'z'}$ ) o elipsóide torna-se um elipsóide de revolução e a polarizabilidade será a mesma nas direções  $x'$  e  $y'$ . Se todos os três eixos são iguais a polarizabilidade será esférica e a molécula é dita ser isotrópica e conseqüentemente terá a mesma polarizabilidade nas três direções.

Como o elipsóide tem maior simetria então todos os elementos de simetria possuídos pela molécula serão também contidos pelo elipsóide. Se a polarizabilidade varia em tamanho, forma, ou orientação como resultado de uma vibração ou rotação originará um efeito Raman.

### 2.2.2. Discussão sobre variações na Polarizabilidade

A variação temporal do campo elétrico  $E$  de uma radiação luminosa cuja frequência é  $\nu'$  é dado por,

$$E = E_0 \text{sen} 2\pi \nu' t\tag{6}$$

onde  $E_0$  é uma constante, o valor máximo do campo, e  $t$  é o tempo. Para o caso de um átomo esfericamente simétrico  $\mu = \alpha E$ . Uma onda luminosa incidente induzirá um

momento de dipolo oscilante  $\mu$  no átomo cuja frequência será a mesma da onda de luz excitante, isto é,

$$\mu = \alpha E_0 \text{sen}2\pi \nu' t \quad (7)$$

Classicamente, o átomo agora pode emitir radiação de frequência  $\nu'$ , que é a mesma da onda incidente, produzindo o espalhamento Rayleigh.

Nas moléculas,  $\alpha$  não é constante, desde que certas vibrações e rotações podem causar variações na polarizabilidade do átomo. Durante a vibração de uma molécula diatômica, por exemplo, a forma molecular é alternadamente deformada por compressão e distensão. Visto que a nuvem de elétrons não é idêntica nos extremos da vibração, o efeito resultante é uma variação na polarizabilidade. Para pequenas deformações a polarizabilidade de uma molécula diatômica é dada por,

$$\alpha = \alpha_0 + [ \partial \alpha / \partial(\Delta r) ] \Delta r \quad (8)$$

onde  $\alpha_0$  é a polarizabilidade no equilíbrio,  $\Delta r$  é a diferença entre as distâncias internucleares em qualquer tempo e a distância internuclear no equilíbrio e  $\partial\alpha/\partial(\Delta r)$  é a razão da variação da polarizabilidade com respeito a  $\Delta r$ . Devido a radiação incidente, a vibração é uma vibração harmônica, então  $\Delta r$  é dado por,

$$\Delta r = a \text{sen}2\pi \nu'_{\nu} t \quad (9)$$

onde  $\nu'_{\nu}$  é a frequência vibracional em ( $s^{-1}$ ),  $a$  é uma constante, o valor máximo de  $\Delta r$ , e  $t$  é o tempo. Substituindo-se o valor de  $\Delta r$  na equação (8) obtemos,

$$\alpha = \alpha_0 + [ \partial \alpha / \partial(\Delta r) ] a \text{sen}2\pi \nu'_{\nu} t \quad (10)$$

Substituindo o valor de  $\alpha$  na equação (7) obtemos,



$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi \nu' t + a E_0 [\partial\alpha/\partial(\Delta r)] (\sin 2\pi\nu_v t) (\sin 2\pi\nu' t) \quad (11)$$

e desenvolvendo-se a equação (11) obtemos,

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi\nu' t + (a E_0/2) [\partial\alpha/\partial(\Delta r)] \{ \cos 2\pi(\nu' - \nu'_v)t - \cos 2\pi(\nu' + \nu'_v)t \} \quad (12)$$

A equação acima mostra claramente que o momento de dipolo induzido varia com três frequências componentes  $\nu'$ ,  $\nu' - \nu'_v$ ,  $\nu' + \nu'_v$  e pode portanto dar origem a um espalhamento Rayleigh, e as frequências Stokes e ante-Stokes respectivamente. A intensidade das linhas Raman dependem do termo  $\partial\alpha/\partial(\Delta r)$  e a intensidade do espalhamento Rayleigh depende do termo  $\alpha_0$ . Para moléculas poliatômicas o termo  $\partial\alpha/\partial(\Delta r)$  é substituído por uma expressão geral  $\partial\alpha/\partial Q$ , que é a razão com a qual a polarizabilidade  $\alpha$  varia durante um dado modo normal de vibração (Q) quando os átomos passam através de sua posição de equilíbrio.

### 2.2.3. As Rotações Puras das Moléculas

As rotações puras de uma molécula produzirão um espectro Raman rotacional puro se a polarizabilidade da molécula variar em diferentes direções em certos ângulos com os eixos de rotação. De acordo com o que foi desenvolvido no item *Rotação Molecular* vimos que na mecânica quântica a energia rotacional,  $E_{\text{rot}}$ , é dada por,

$$E_{\text{rot}} = J(J+1)h^2/8\pi^2 I_b = J(J+1)h^2/8\pi^2 I_b = Bhc J(J+1) \quad (13)$$

onde J é o número quântico rotacional que pode assumir os valores 0,1,2,3, ..., e  $B = h^2/8\pi^2 I_b$  que é chamado de constante rotacional. Portanto moléculas simétricas tais como H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> têm espectro Raman rotacional puro. A regra de seleção para mudanças na energia rotacional pura é  $\Delta J = 0, \pm 2$ , para moléculas lineares. Aplicando esta regra de seleção para

a energia rotacional pura dada pela equação (13) podemos obter as frequências em  $\text{cm}^{-1}$  para as linhas Stokes mudando  $J$  por  $J + 2$ , então temos,

$$\Delta E_{\text{rot.}}/hc \text{ (cm}^{-1}\text{)} = B(4J + 6) \quad J = 0,1,2,3,\dots \quad (14)$$

e para as linhas ante-Stokes mudando  $J$  por  $J - 2$ , então temos ,

$$\Delta E_{\text{rot.}}/hc \text{ (cm}^{-1}\text{)} = B(4J - 2) \quad J = 2,3,4,\dots \quad (15)$$

onde  $J$  é o número quântico do estado rotacional inicial. Ambos os conjuntos de linhas tem o espaçamento igual a  $4B$  e espaço entre a primeira linha e a linha excitante é igual a  $6B$ . Quando  $\Delta J = 0$  as linhas coincidem com a linha excitante.

Todas as moléculas simétricas superiores devem possuir espectro Raman rotacional puro. Contudo, a polarizabilidade não é afetada por rotações em torno do eixo de maior simetria. Neste caso a regra de seleção é  $\Delta J = 0 \pm 1, \pm 2$  com  $\Delta K = 0$  e pode ser aplicada a equações,  $E_{\text{rot.}}=J(J+1)Bhc + K^2(C-B)hc$  e  $E_{\text{rot.}}=J(J+1)Bhc + K^2(A-B)HC$ . O espaçamento entre as linhas é igual a  $2B$ . Entretanto o momento de inércia em torno do eixo de simetria não pode ser obtido do espaçamento.

Moléculas esféricas superiores que são isotrópicas não podem ter espectro Raman rotacional puro. Moléculas assimétricas superiores não têm equação simples para a energia.

# CAPÍTULO 3

## DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo apresentamos o aparato experimental utilizado neste trabalho. Os equipamentos utilizados nas medidas de espalhamento Raman à temperatura ambiente e altas pressões hidrostáticas, além do método utilizado para a obtenção dos cristais de L-asparagina monohidratada são descritos.

### **3.1 As Amostras de L- asparagina monohidratada**

Os cristais de L-asparagina monohidratada foram obtidos pelo método de evaporação lenta do solvente, que consiste em dissolver uma certa quantidade de reagente p. a. (L-asparagina.H<sub>2</sub>O) em uma determinada quantidade de água destilada, baseando-se na curva de solubilidade do reagente, para garantir que a solução fique num estado de supersaturação. Em seguida a solução é posta em um becker que é tampado com um plástico PVC onde são feitos pequenos orifícios para que a água evapore com mais facilidade. A solução preparada é posta em um ambiente com temperatura controlada de 275 K e após aproximadamente duas semanas verifica-se a formação dos primeiros cristais. Os cristais obtidos por este método tinham diversas formas, destacando-se a forma de pirâmide. Para garantir que o material crescido era realmente a L-asparagina monohidratada, foi realizada uma medida de difração de raios-X de pó em nossas amostras, o que confirmou a estrutura cristalina do mesmo.

### **3.2 Medidas de espectroscopia Raman**

#### **3.2.1 Medidas de espectroscopia Raman à temperatura ambiente**

Para a obtenção dos espectros Raman foi utilizado um sistema de micro-Raman usando a geometria de retro-espalhamento. Nas medidas em temperatura ambiente foi utilizado ainda um laser de argônio da marca Coherent modelo 70c emitindo na linha 514,5

nm. Foi utilizado ainda um espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T 64000, um detetor CCD (*Charge-Coupled Device*) resfriado a nitrogênio líquido, uma câmara de vídeo acoplada a um monitor e um microscópio da marca Olympus. A lente utilizada nestas medidas tinha um aumento de 50x e as fendas foram ajustadas de modo a se obter uma resolução de aproximadamente  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Para estas medidas a região espectral variou entre 50 e  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros são compatíveis com os espectros da Ref. (Moreno et al. 1999).

### **3.2.2 Medidas de espectroscopia Raman em função da pressão hidrostática**

Para as medidas de espectroscopia Raman a altas pressões utilizou-se um espectrômetro monocromador HR 460 da Jobin Yvon e um laser 2017 da Spectra Physics emitindo em 514,32 nm como fonte de excitação.

### **3.3 A Célula de pressão hidrostática**

Além do aparato utilizado nos experimentos Raman, descrito anteriormente, utilizou-se também uma câmara de pressão hidrostática para as medidas a altas pressões e que será abordada nos parágrafos seguintes.

A célula utilizada nas medidas de pressão hidrostática é uma *Diamond Anvil Cell* (DAC) do tipo membrana (Chervin *et al.*, 19995). Um esquema da célula é mostrado na Figura 3.1. Na parte (a) da figura são mostradas as três partes que compõem a célula: o capô, o corpo e o pistão (da esquerda para a direita). Para montar a célula uma gaxeta é colocada sobre o diamante do corpo em seguida são colocados o rubi e a amostra no furo da gaxeta e então é colocado o pistão por cima e por último a célula é fechada enroscando-se o capô sobre o pistão. Na parte inferior da figura 3.1(a) vemos a célula montada.

(a)



(b)

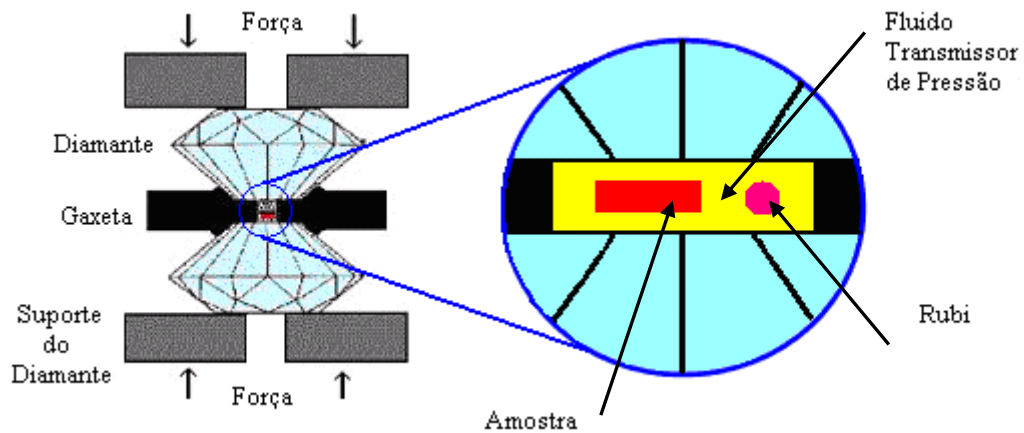


Figura 3.1: (a) Célula de pressão hidrostática de membrana. (b) Vista ampliada dos diamantes e da gaxeta. Para o carregamento com gás (neste caso usamos argônio (Klotz *et al.*, 2009) como fluido compressor).

A célula, depois de fechada é colocada em uma câmara conectada a uma bomba que injeta o gás na câmara para que este preencha o furo da gaxeta e sirva como transmissor de pressão. Depois de injetado o gás o capô é apertado mais um pouco para que o gás não

escape. Este é justamente um ponto de desvantagem do carregamento com gás pois este aperto eleva a pressão da amostra e para alguns casos (especialmente no nosso caso que estamos estudando aminoácidos) esta pressão pode ser suficiente para que o material sofra alguma transição de fase. Para tentar ter um maior controle sobre as modificações sofridas pela amostra tomou-se o cuidado de realizar uma medida Raman antes do carregamento com gás quando a amostra ainda estava submetida à pressão ambiente (nos espectros do capítulo 04 esta medida está indicada pela pressão 0,0 GPa) depois do carregamento a pressão atingiu 0,8 GPa e uma nova medida Raman foi realizada. Em seguida a célula é conectada a um compressor que insuflando um gás no capô fazendo a membrana nele contido pressionar o pistão contra o corpo da célula aumentando ainda mais a pressão da amostra (é bom não confundir este gás que insufla a membrana com o gás usado como fluido transmissor).

O mecanismo de aumento da pressão é visualizado na parte (b) da Figura 3.1. Quando o pistão é pressionado contra o corpo da célula os dois diamantes pressionarão o gás dentro do furo da gaxeta e este transmitirá o aumento ao rubi e à amostra.

As gaxetas utilizadas no experimento eram lâminas de uma liga metálica de aço inox com espessura de 200  $\mu\text{m}$ . O furo das gaxetas foi feito pelo processo de eletro-erosão e tinha um diâmetro de 150  $\mu\text{m}$ . A Figura 3.2 mostra o pedaço de cristal de L-treonina utilizado no experimento e o rubi (formato esférico) dentro do furo da gaxeta.

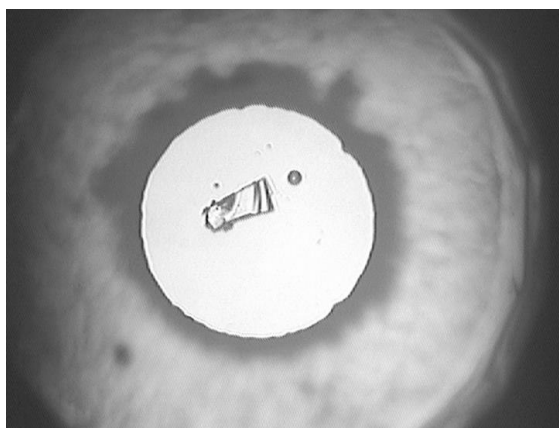


Figura 3.2: Pedaço de cristal de L-asparagina monohidratada e rubi (formato esférico) dentro do furo da gaxeta.

A calibração da pressão no interior da câmara foi feita através de técnica de luminescência do rubi (Piermarini *et al.* 1975, Mao *et al.* 1978, 1986; Jayaraman, 1983, Mao *et al.* 1986. Por esta técnica sabe-se que as duas linhas do rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ),  $R_1$  e  $R_2$ , correspondente à transição eletrônica  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  do cromo, deslocam-se linearmente em função da pressão até o limite de 30 GPa. A pressão no interior da câmara pode ser encontrada pela expressão:

$$P = \frac{\varpi_{R_i} - \varpi_{R_i}^0}{7,5}, \quad (3.1)$$

onde  $i$  varia de 1 a 2,  $\varpi_{R_i}$  é a posição da linha  $R_i$  (dada em  $\text{cm}^{-1}$ ) para uma dada pressão  $P$  (dada em GPa) e  $\varpi_{R_i}^0$  é a posição da linha  $R_i$  à pressão ambiente (também dada em GPa).

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo discutimos os resultados experimentais para este trabalho de Tese. Inicialmente apresentamos uma análise das medidas de espalhamento Raman realizadas na L-asparagina monohidratada (LAM) submetida a pressões de até 29,6 GPa, alargando-se as investigações sobre este material proporcionando-se um maior número de informações em relação a um trabalho já publicado anteriormente (Moreno *et al.*; 1997).

A região espectral que vai de 0 até aproximadamente 200  $\text{cm}^{-1}$  destaca o caráter das bandas associadas aos chamados modos da rede. Estes modos são importantes porque carregam informações sobre a simetria da célula unitária do sistema, e quando o cristal está submetido a variações de pressão, é possível verificar-se mudanças no número de modos, isto é um forte indício de que a simetria do cristal mudou, originando o que denominamos de transição de fase estrutural. No que diz respeito à região dos modos da rede em cristais de aminoácidos, diversas investigações já foram realizadas. Alguns exemplos em materiais estudados no Laboratório de Espalhamento de Luz do Departamento de Física da UFC poderiam ser citados.

Em primeiro lugar podemos nos referir à própria LAM já discutida no capítulo “Aspectos Teóricos”, o qual apresenta uma série de modificações observadas nos espectros Raman dos modos externos desta região. Tais modificações foram associadas a três transições de fase: (i) entre 0,0 e 0,2 GPa; (ii) entre 0,2 e 0,6 GPa; (iii) entre 0,9 e 1,3 GPa (Moreno *et al.*, 1999). Essas transições de fase serão tratadas oportunamente. Como outros exemplos podemos nos reportar à L-treonina, que apresenta modificações nos espectros Raman entre 2,0 e 2,2 GPa (Silva *et al.*, 2000) e à L-valina, que apresenta modificações espectrais bruscas na região dos modos externos em torno de 3 GPa, (Silva *et al.*; 2009).

Feitas as citações dos exemplos ilustrativos, iniciaremos o nosso trabalho sobre a L-asparagina monohidratada observando-se o comportamento dos modos normais de vibração de baixa energia apresentados nos espectros Raman da referida região mostrados na Figura 4.1, no intervalo espectral entre 30 e 350  $\text{cm}^{-1}$  submetida a pressões variando entre 0,0 e 7,4 GPa. Os modos com frequências inferiores a 200  $\text{cm}^{-1}$  são classificados como modos da



rede embora a banda larga em aproximadamente  $191\text{ cm}^{-1}$  possa ser associada a uma torção do  $\text{CO}_2^-$ ,  $\tau(\text{CO}_2^-)$ .

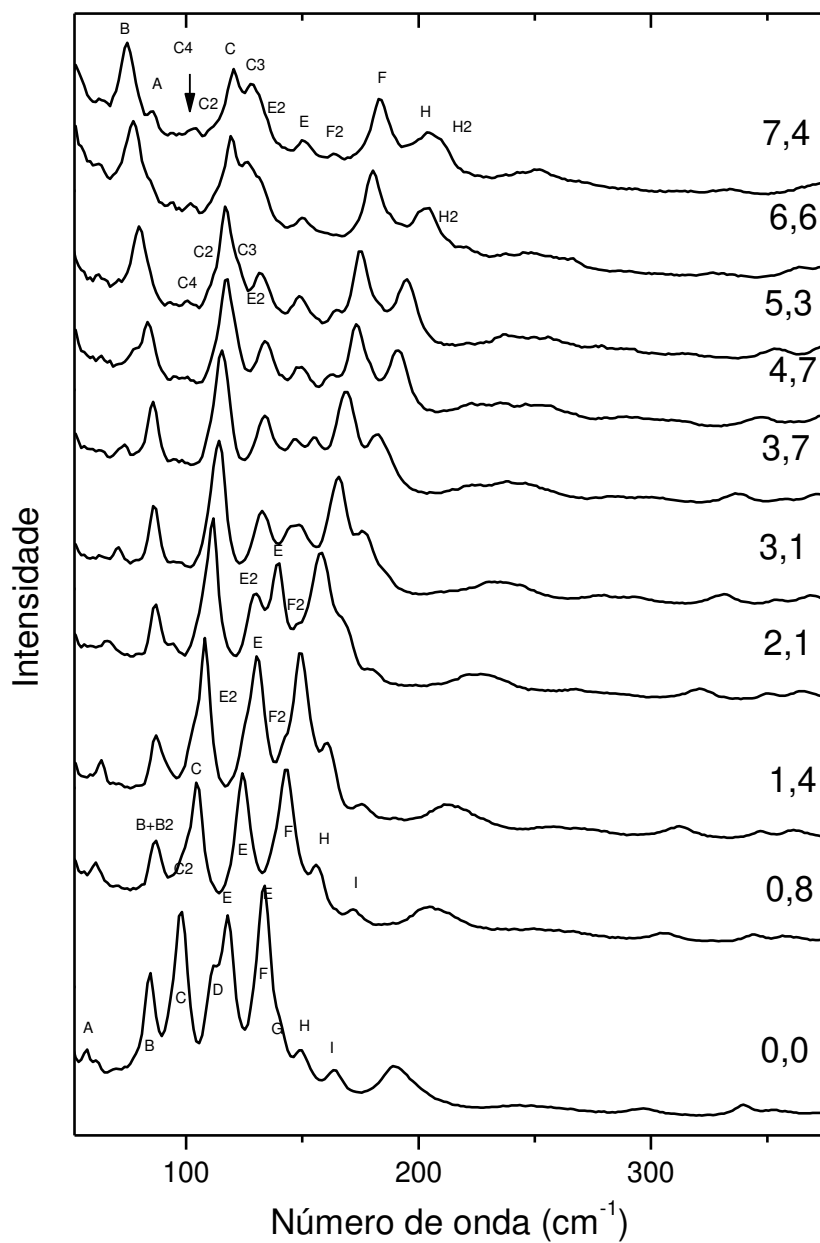


Figura 4.1: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 30 e  $380\text{ cm}^{-1}$  para pressões entre 0,0 e 7,4 GPa.

Em  $P=0,0$  GPa os modos estão muito bem definidos. Além disso, é fácil verificar que o espectro neste valor de pressão pertence à representação irreduzível  $B_2$  do grupo fator  $D_2$  (Moreno *et al.*, 1999). De fato, de todas as bandas que aparecem no espectro Raman em  $P=0,0$  GPa da Figura 4.1, apenas uma banda em aproximadamente  $54\text{ cm}^{-1}$  não foi observada no espectro da representação  $B_2$  apresentado na Ref. [Moreno *et al.*, 1999].

Devido à especificidade da célula de pressão utilizada onde o diamante tem uma pequena área de mesa, exatamente para se atingir altas pressões, quando se faz o primeiro giro no parafuso da máquina de pressão, a pressão já atinge valores próximos de 1 GPa. Nos espectros apresentados na Figura 4.1, o primeiro ponto de pressão já é de 0,8 GPa. Nesse valor de pressão, como discutido anteriormente, o cristal de LAM já sofreu duas transições de fase (uma entre 0,0 e 0,2 GPa e outra entre 0,2 e 0,6 GPa, de acordo com a Ref. (Moreno *et al.*, 1997)). Comparando-se o espectro de 0,0 com o de 0,8 GPa na Figura 4.4, percebe-se claramente que o pico B, em torno de  $79\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, desdobra-se em dois no espectro de 0,8 GPa, e que o dubleto formado pelos picos D e E observados à pressão ambiente colapsa-se num único pico em  $P=0,8$  GPa, bem como o dubleto G e F, indicando no mínimo uma mudança de simetria.

Entre 0,8 e 1,4 GPa, percebe-se que o pico resultante do colapso dos dois outros, novamente se separam em duas novas bandas (E e E2). As mudanças observadas, entre 0,8 e 1,4 GPa justificam a existência de uma nova transição de fase que coincide com a terceira transição de fase que anteriormente fora observada entre 0,9 e 1,3 GPa. Assim, de uma maneira geral, os resultados apresentados entre 0,0 e 1,4 GPa na Figura 4.1 coincidem com aqueles constantes na literatura. Entre 1,4 e 2,1 GPa nenhuma grande mudança é observada.

Lembrando que o trabalho da Ref. (Moreno *et al.*, 1997) estudou o cristal de LAM apenas até a pressão de 2,0 GPa, então toda a discussão relativa a pressões maiores ou igual a 2,1 GPa são inéditas na literatura. Vamos iniciar, então, a descrição do comportamento dos espectros Raman do cristal de LAM para pressões superiores a 2,0 GPa.

Inicialmente comparemos os espectros entre 2,1 e 3,1 GPa. Neste intervalo de pressão observa-se uma clara descontinuidade na frequência de diversos modos (ver Fig. 4.6) bem como o desaparecimento do modo  $B_2$ . Tal mudança, muito clara na Figura 4.4, denota a ocorrência de outra transição de fase, agora acontecendo entre 2,1 e 3,1 GPa, a

primeira transição observada fora do intervalo de pressão da Referência (Moreno *et al.*, 1997).

Observando-se o comportamento das bandas nos espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo de pressão entre 0,0 e 3,1 GPa verifica-se a existência de quatro transições de fase neste pequeno intervalo de pressão; um fato inédito até o momento entre os cristais de aminoácidos já estudados até hoje.

Acrescendo-se a pressão adicionalmente a partir de 3,1 até 4,7 GPa, observa-se que as bandas vão se deslocando para a região de mais alta energia. Entretanto, esta evolução não ocorre com a mesma taxa de variação para todas as bandas. Assim, por exemplo, as bandas E e F2 no espectro de 3,1 GPa ficam cada vez mais separadas à medida em que a pressão cresce até 4,7 GPa.

Comparando-se os espectros de 4,7 e 6,6 GPa observa-se pequenas modificações que merecem ser consideradas. A primeira é que a banda denominada por C no espectro de 4,7 GPa, aparentemente se separa em duas em 6,6 GPa, que se justifica através da assimetria do modo. A segunda é que aparentemente a banda nomeada H, espectro com P = 5,3 GPa se mostra um dubleto no espectro em 6,6 GPa. Como será visto na discussão mais adiante, a região dos modos internos não mostra evidências de ocorrência de transição de fase nesse intervalo de pressão. Portanto, fica a dúvida se existe uma transição de fase no intervalo 4,7 – 6,6 GPa.

A Figura 4.2 exhibe os espectros Raman da LAM no intervalo entre 30 a 350  $\text{cm}^{-1}$  para pressões variando no intervalo entre 7,4 e 17,9 GPa. A evolução dos espectros Raman entre as pressões de 7,4 e 9,3 GPa não apresenta nenhuma mudança brusca, embora ocorra mudança de intensidade nos modos de mais baixa energia.

Entretanto, entre 9,3 e 9,9 GPa uma clara mudança no perfil do espectro é observada. Em particular, verifica-se que a banda designada por C no espectro registrado em 9,3 GPa não é mais visível no espectro em 9,9 GPa. Há de se destacar ainda que as bandas qualificadas por F, H e H2 no espectro tomado em 9,3 GPa não são mais visíveis no espectro de 9,9 GPa, bem como grandes mudanças no perfil das bandas abaixo de 100  $\text{cm}^{-1}$  são observadas entre os dois valores de pressão. Tal avaliação aponta para uma nova transição de fase sofrida pelo cristal de L-asparagina monohidratada no intervalo de pressão

entre 9,3 e 9,9 GPa. Como será visto mais adiante mudanças em outras regiões também foram observadas neste intervalo de pressão.

No interstício de pressão entre 9,9 GPa até 17,9 GPa, aparentemente não há grandes mudanças quantitativas nos espectros Raman na região de baixa frequência. Pode-se destacar, entretanto, que no espectro tomado em 13,6 GPa os picos indicados por K, N e O divide-se em dois, N e N2, nos espectros subsequentes. Deve-se também destacar que estes picos são de baixa intensidade e não se pode concluir com absoluta segurança que os picos já não estejam presentes nos espectros de mais baixa pressão. O dobramento dos picos designado por K, N e O, poderia justificar a ocorrência de uma transição de fase em torno de 15 GPa.

A Figura 4.3 apresenta a evolução dos espectros Raman da LAM no intervalo entre 30 e 350  $\text{cm}^{-1}$  para pressões no intervalo entre 17,9 e 29,6 GPa. Tais valores de pressão são bem superiores aqueles valores normalmente utilizados até hoje na investigação de propriedades vibracionais e estruturais de cristais de aminoácidos.

Inicialmente discutamos o comportamento das duas bandas, K e K2, que no espectro tomado em 17,9 GPa encontram-se localizadas em torno de 90  $\text{cm}^{-1}$ . À medida que a pressão torna-se maior, as duas bandas vão se afastando para a região de mais alta energia, embora a diferentes taxas  $d\omega/dP$ . Como consequência, as duas bandas que no espectro de 17,9 GPa estão bem juntas, ficam bastante separadas no espectro de 29,6 GPa. No espectro obtido com o cristal submetido a uma pressão de 22,4 GPa, existe um pico de baixa intensidade denominado L (ver o espectro de 29,6 GPa). Entretanto, é possível que ele já esteja presente nos espectros de pressões mais baixas, uma vez que ele encontra-se próximo a uma banda de alta intensidade que apresenta uma certa assimetria em sua base esquerda.

A banda M deve ser ressaltada pelo fato de existir em todos os espectros Raman registrados na Figura 4.3. Observa-se que a referida banda no espectro de 17,9 GPa é uma das mais intensas no intervalo espectral apresentado nesta figura. No entanto, de uma forma bastante evidente, à medida que o cristal é comprimido, tal banda vai decaindo em intensidade de tal forma que no espectro de 29,6 GPa ela não é mais mensurável, isto é, 28,2 GPa é o valor máximo de pressão em que a banda existe. Vale também salientar que o pico intenso, que no espectro em 17,9 GPa é observado em 200  $\text{cm}^{-1}$ , permanece único até

atingir aproximadamente a pressão de 22,4 GPa. A partir da pressão de 23,7 GPa esta banda começa a se desdobrar em duas (Q e Q2), assim permanecendo até o máximo valor de pressão atingido nos nossos experimentos. Destacamos ainda o surgimento dos modos O3 e N3 que embora tenham baixas intensidades podem ser vistos no espectro de 23,7 GPa.

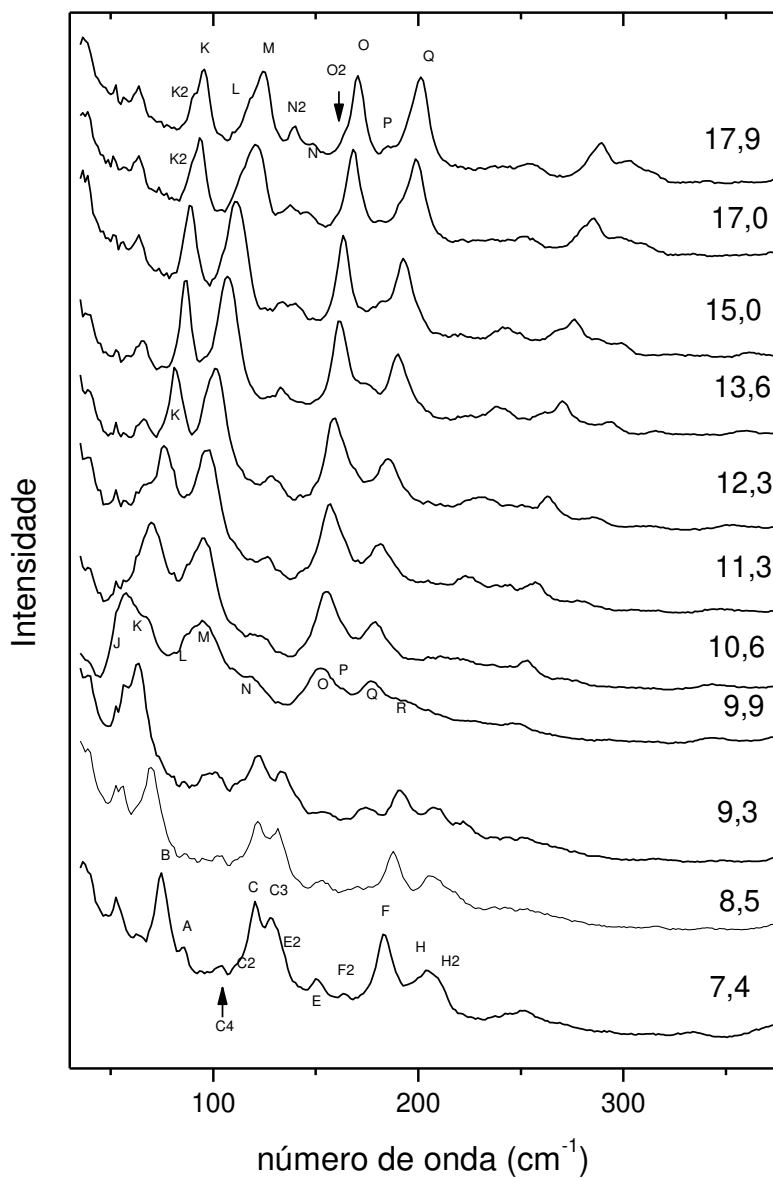


Figura 4.2: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 30 e 380  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 7,4 e 17,9 GPa.

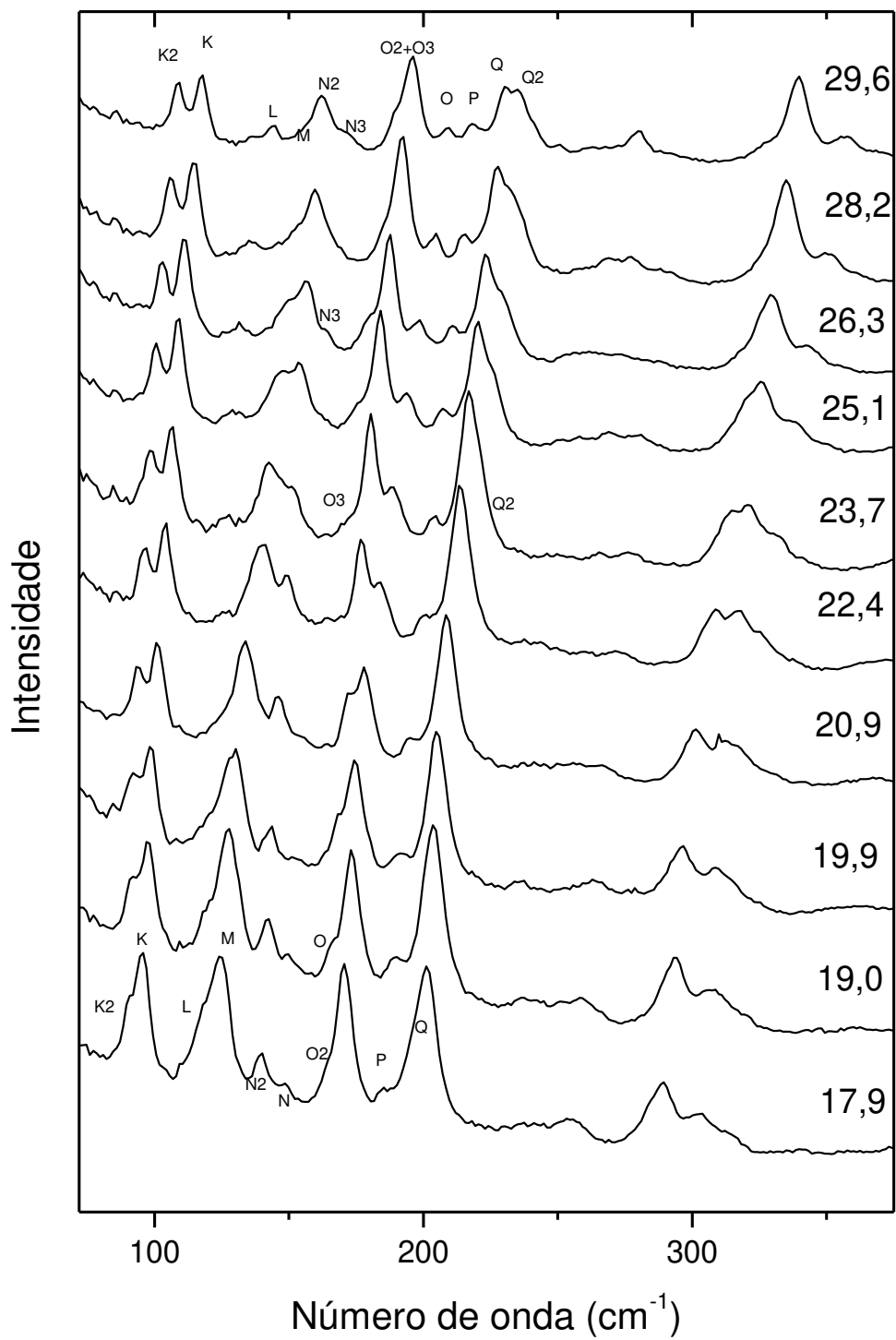


Figura 4.3: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 30 e 380  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 17,9 e 29,6 GPa.

Efetuada as análises sobre a evolução dos espectros Raman da LAM no intervalo de pressão entre 17,9 e 29,6 GPa podemos afirmar que entre 22,4 e 25,1 GPa o cristal sofre uma nova transição de fase, justificada pelo comportamento das bandas acima discutidas.

Outros efeitos nos espectros Raman da LAM no intervalo de pressão entre 17,9 e 29,6 GPa podem adicionalmente ser destacados. Por exemplo, o dubleto O2-O que originalmente (em 17,9 GPa) é observado em aproximadamente  $170\text{ cm}^{-1}$  vai invertendo suas intensidades à medida que os espectros são efetuados em pressões mais elevadas, de tal modo que no registro de 20,9 para o de 22,4 GPa a inversão se estabelece e inicia-se a separação entre eles até que em 29,6 GPa estão bem separados. Observe-se ainda que na região espectral entre  $220$  e  $270\text{ cm}^{-1}$ , que apresenta bandas de muito baixa intensidades, é possível perceber-se que existe grande diferença entre os espectros tomados a partir de 25,1 e 29,6 GPa, confirmando aquilo exposto no parágrafo anterior, que asseverava que em torno de 25,1 o cristal de LAM sofre uma transição de fase.

Para se realizar uma análise quantitativa dos espectros Raman é fundamental a realização de um ajuste de todos os picos. Utilizando-se funções lorentzianas através do programa Peakfit, fizemos os ajustes de todas as bandas para todas as pressões e em todos os intervalos de número de ondas. As Figuras 4.4 e 4.5 mostram alguns desses ajustes.

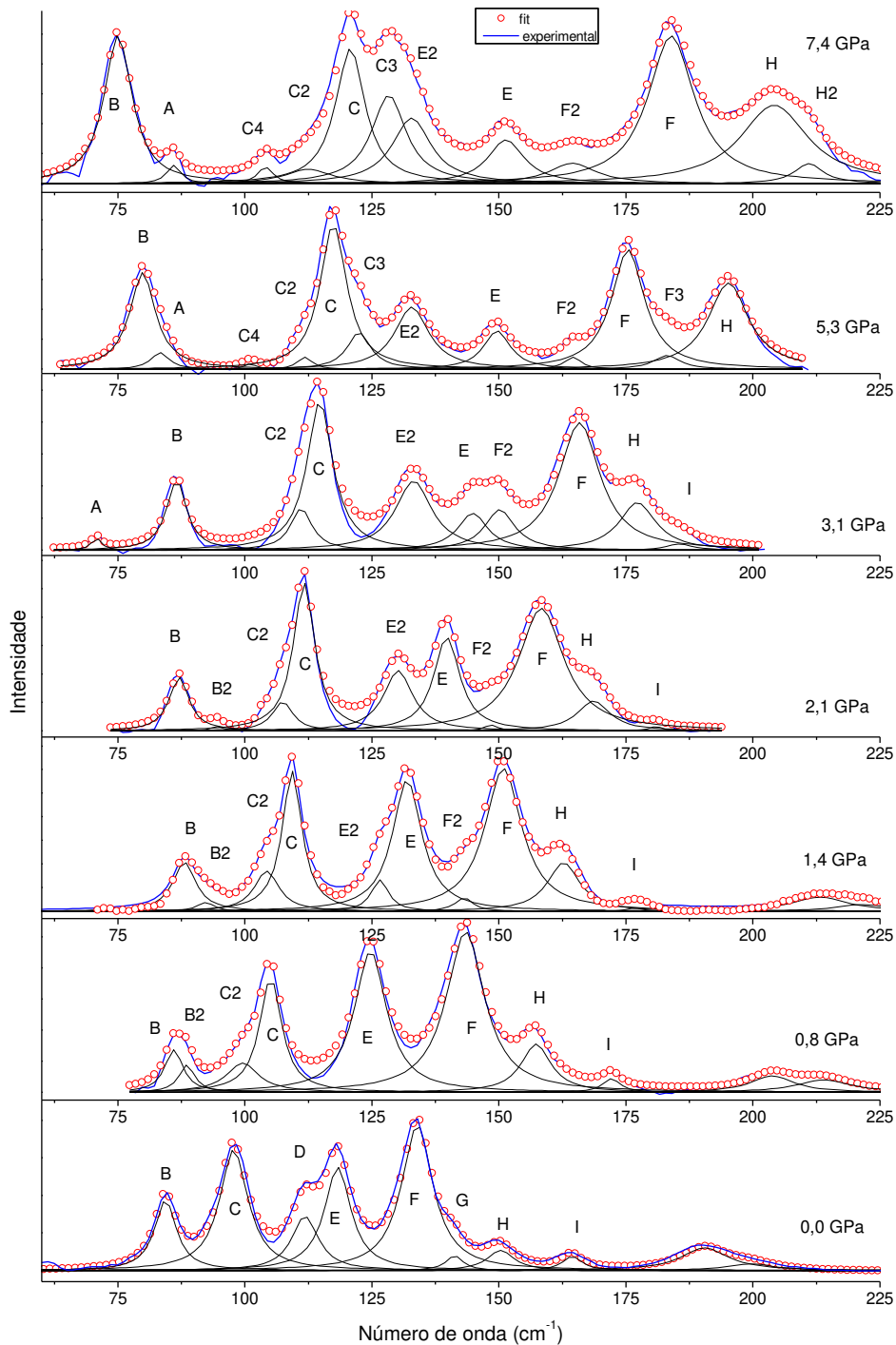


Figura 4.4: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada com ajustes no intervalo espectral entre 30 e 225 cm<sup>-1</sup> para pressões entre 0,0 e 7,4 GPa.



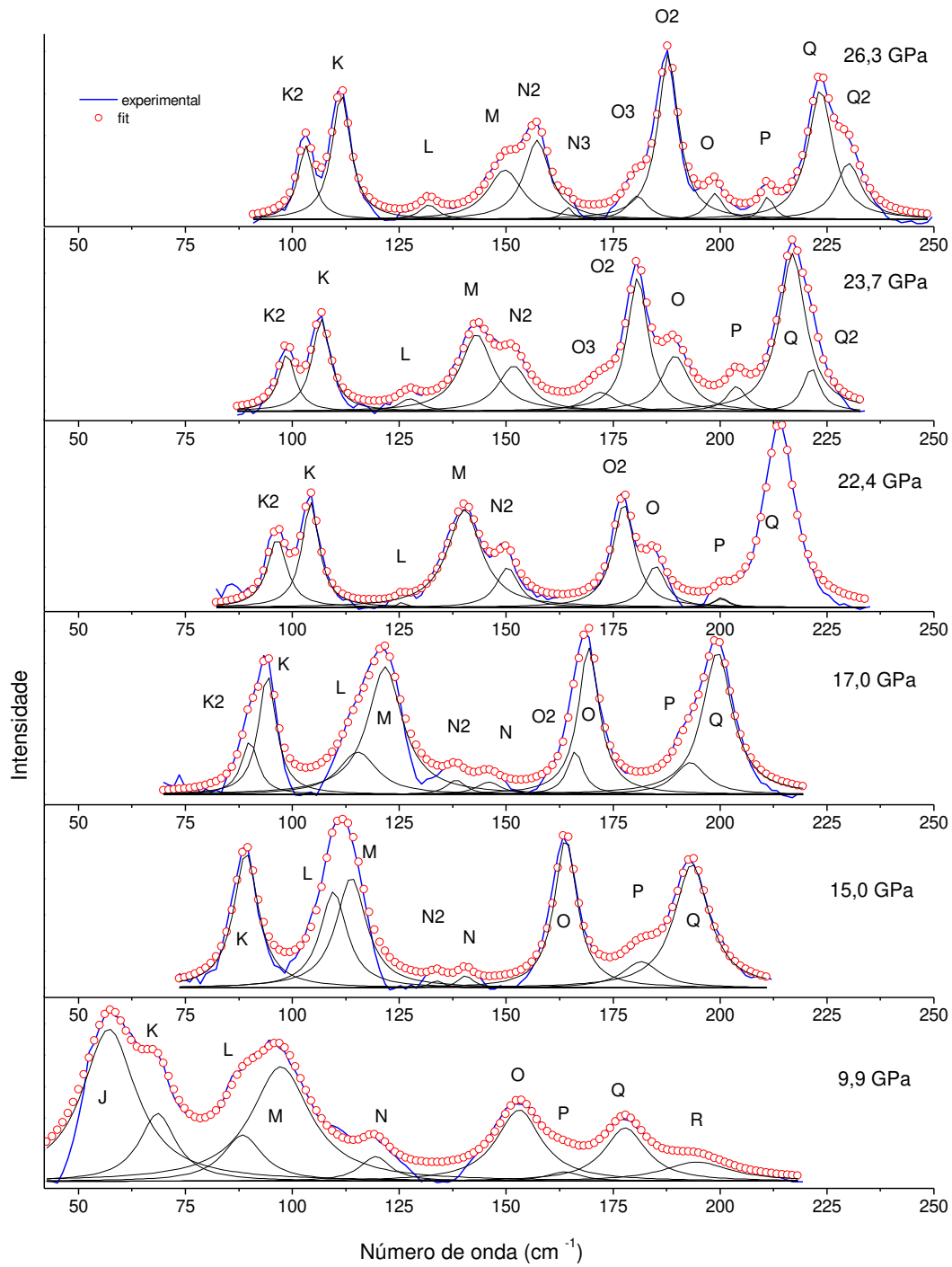


Figura 4.5: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada com ajustes no intervalo espectral entre 30 e 225  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 9,9 e 28,3 GPa.

A Figura 4.6 apresenta a evolução das frequências Raman da LAM em função da pressão no intervalo entre 50 e 225  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 0,0 e 9,9 GPa. Desta figura é possível observar-se diferentes comportamentos das frequências em diferentes intervalos de pressão. Em particular confirma-se a discussão anterior de que existem modificações entre 2,1 e 3,1 GPa, bem como entre 9,3 e 9,9 GPa. Além disso, da discussão dos espectros Raman apontou-se para a possibilidade de também haver uma transição entre 4,7 e 6,6 GPa. Observando-se a região hachurada da Figura 4.6 observa-se que realmente deve estar ocorrendo mudanças neste intervalo de pressão.

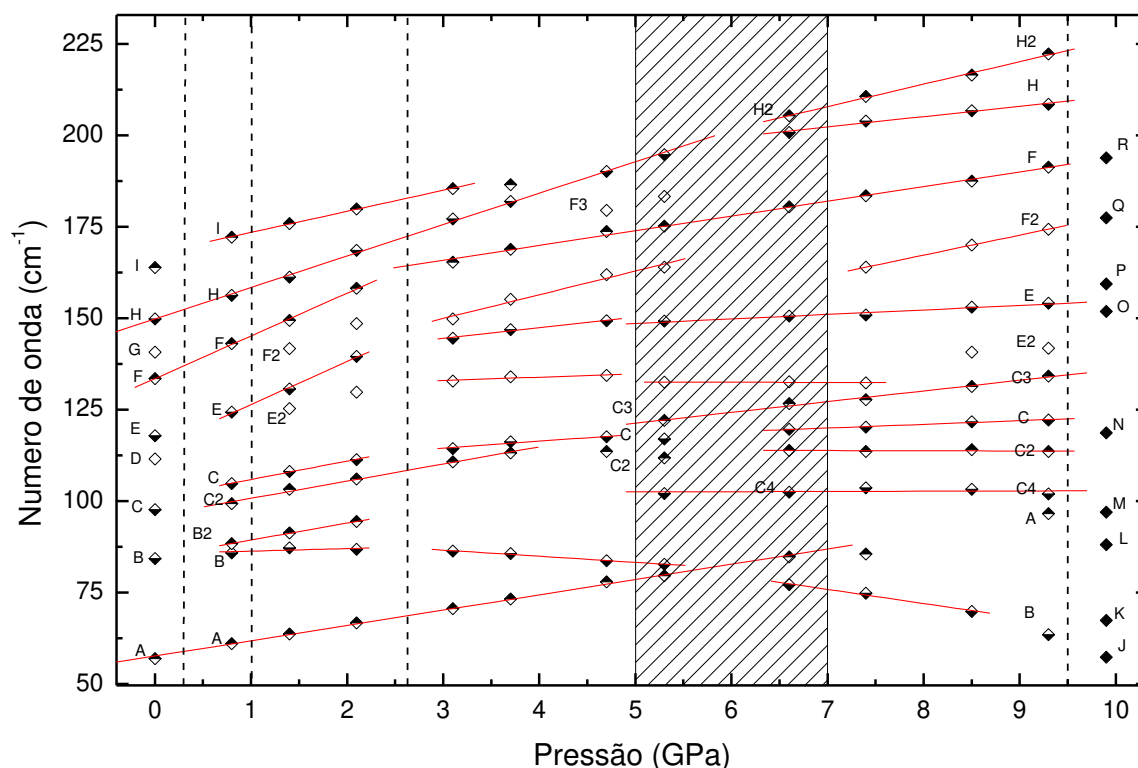


Figura 4.6: Gráfico da frequência *versus* pressão dos modos de baixa frequência da LAM no intervalo espectral entre 30 e 225  $\text{cm}^{-1}$  para pressões de até 9,9 GPa.

A evolução das frequências Raman da LAM em função da pressão no intervalo entre 50 e 225  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 9,9 e 29,6 GPa é apresentada na Figura 4.7.

Conforme discussão anterior notou-se a existência de duas fortes modificações que podem estar associadas a mudanças estruturas nesse intervalo de pressão, quais sejam, entre 15 e 17 GPa e entre 22,4 e 25,1 GPa. A partir da análise da Figura 4.7 observa-se claramente que o comportamento das frequências confirmam a existência de modificações tanto em torno de 16 GPa, representada por uma linha tracejada, quanto na região em torno de 25 GPa, que está representada por uma região hachurada.

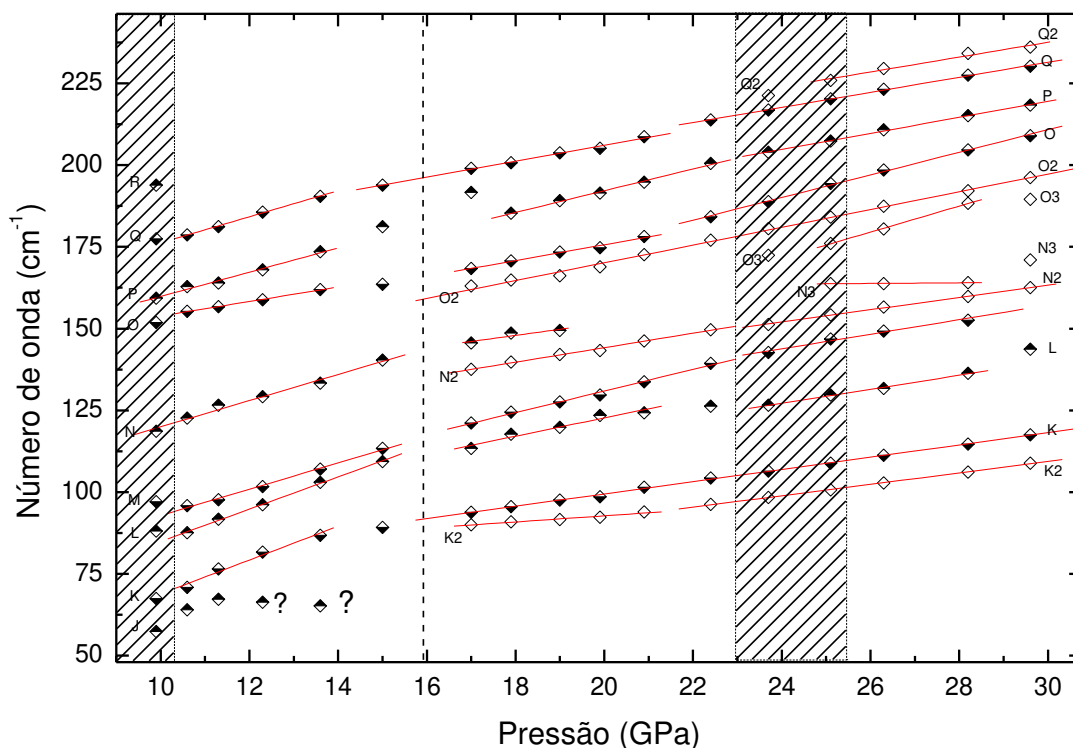


Figura 4.7: Gráfico da frequência *versus* pressão dos modos de baixa frequência da LAM no intervalo espectral entre 30 e 225  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 9,9 e 29,6 GPa.

A reação do cristal de L-asparagina monohidratada submetida à pressão hidrostática entre 0,0 e 7,4 GPa no intervalo espectral de 250 e 800  $\text{cm}^{-1}$  está mostrada na Figura 4.8 através dos espectros Raman obtidos no intervalo de pressão acima mencionado. Examinando minuciosamente os espectros de 0,0 e 0,8 GPa da Figura 4.8 observa-se algumas mudanças que devem estar associadas às duas transições de fase que ocorreu neste intervalo de pressão referidas em (Moreno *et al.*, 1997). As mudanças acentuadas entre os espectros de 0,0 e 0,8 GPa são: (i) o duplete constituído pelos picos E e G, em torno de 400  $\text{cm}^{-1}$ , em 0,0 GPa, se desdobra em um tripleto no espectro de 0,8 GPa; (ii) uma nova banda citada como banda P, surge no espectro de 0,8 GPa. Além disso, examinando-se os

espectros registrados em 0,8 e 1,4 GPa ver-se algumas mudanças que podem estar associada à terceira transição de fase anteriormente relatada (0,9 – 1,3 GPa) (Moreno *et al.*, 1997). É claro que a observação de mudanças nesta região espectral não é o principal argumento para se definir a transição de fase, uma vez que na região apresentada na Figura 4.8, apenas modos internos estão presentes. De qualquer modo, consideremos os dois picos que são designados por C e D no espectro em 0,8 GPa, os quais estão associados às vibrações correspondentes à deformação do esqueleto da estrutura (Moreno *et al.*, 1999). Quando se atinge a pressão de 1,4 GPa os picos estão com as intensidades invertidas. Também é nítido o aumento da largura da banda composta centrada em torno de  $400\text{ cm}^{-1}$  (associadas à torção do  $\text{NH}_3^+$ , em  $390\text{ cm}^{-1}$ , e à deformação do esqueleto, em  $407\text{ cm}^{-1}$ ), que inclusive pode estar aumentando sua largura devido às diferentes taxas de evolução  $d\omega/dP$  das bandas que a compõem.

Aumentando-se a pressão adicionalmente até 4,7 GPa, observa-se que a banda C, de mais baixa energia entre as bandas C e D (no espectro de 0,8 GPa), vai diminuindo de intensidade até praticamente desaparecer no espectro de 5,3 GPa. O modo distinguido como B no espectro de 4,7 GPa, que também está associada a uma deformação do esqueleto, vai se juntando ao pico remanescente denominado por D, de tal forma que no espectro de 7,4 GPa os dois picos estão juntos. Acrescentemos a estas considerações o fato de que, o dubleto originalmente formado pelos picos E e G, a partir da pressão de 0,8 GPa, passa a ser composto por três bandas e esse número de picos permanece até 7,4 GPa. Também vale ressaltar o aparecimento do modo designado por J2 em 4,7 GPa e que em 7,4 GPa é mais intenso que o modo J. Destacamos que estas alterações, sumiço da banda C e aparecimento da banda J2, podem estar relacionadas com a possível transição entre 4,7 e 6,6 GPa.

É interessante destacar nesse ponto que embora o estudo dos modos normais da LAM na região de baixa energia indique a ocorrência de uma transição de fase entre 2,1 e 3,1 GPa, a análise dos espectros Raman apresentados na Figura 4.8 não mostra muito claramente a ocorrência dessa transição.

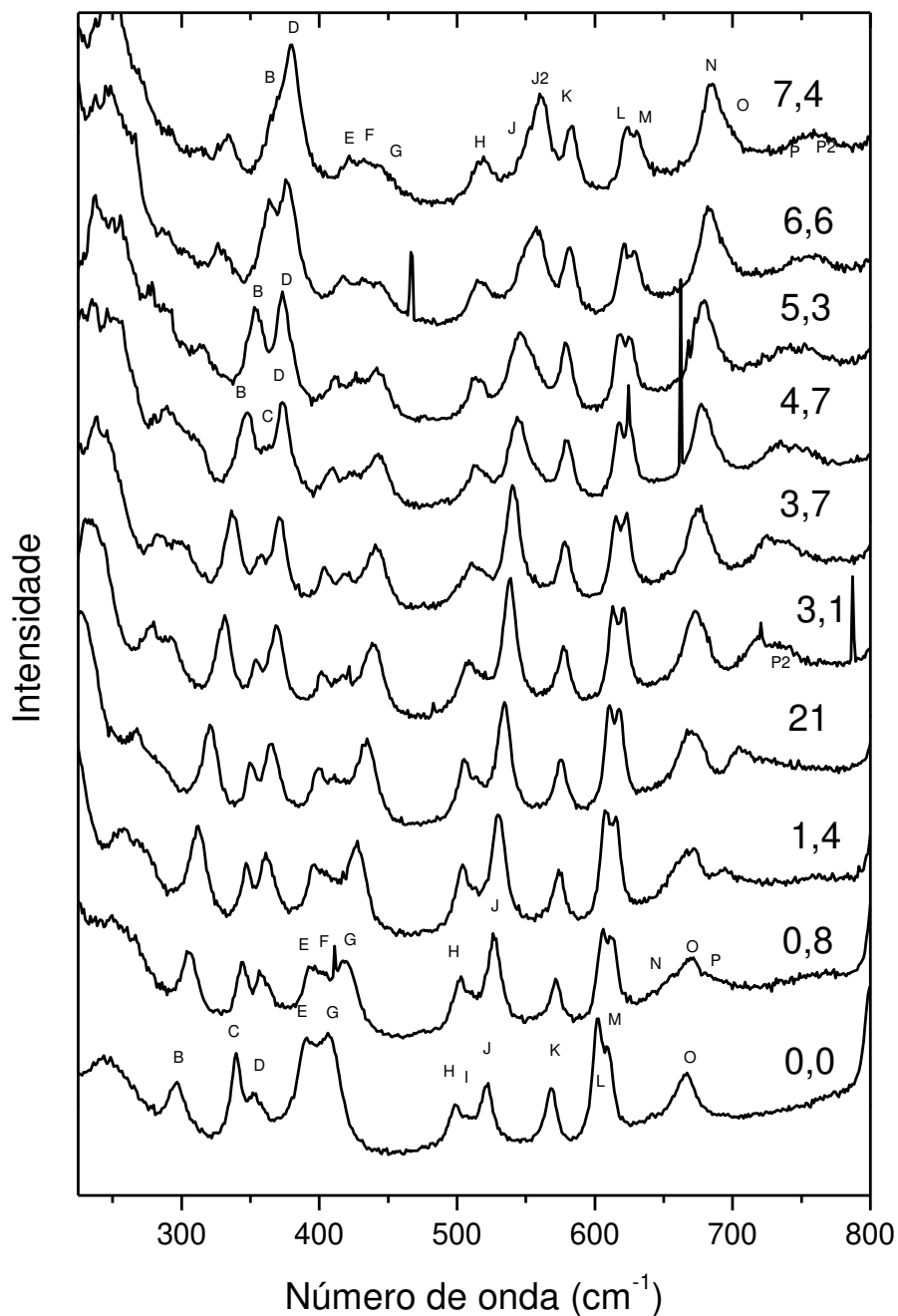


Figura 4.8: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 280 e 800  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 17,9 e 29,6 GPa.

A Figura 4.9 apresenta a evolução dos espectros Raman da LAM no intervalo espectral entre 300 e 800  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 7,4 e 17,9 GPa. Entre 7,4 e 9,3 GPa não

são verificadas grandes mudanças nos espectros, mas entre 9,3 e 9,9 GPa observa-se claramente que a banda K, no espectro em 9,3 GPa, não é mais visível no espectro registrado em 9,9 GPa. Outras diferenças também podem ser percebidas entre os espectros das duas pressões: (i) o delineamento das bandas B e D, que compõem um dubleto situado em aproximadamente  $375\text{ cm}^{-1}$  no espectro de 7,4 GPa, e o sumiço da banda B no espectro de 9,9 GPa, ao lado da banda D originalmente identificada como uma deformação do  $\text{CONH}_2$ ,  $\delta(\text{CONH}_2)$  (Moreno *et al.*, 1999); (ii) o alargamento da banda situada em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$  no espectro de 9,3 GPa que nesta pressão foi ajustada por dois picos (N e D), mas em 10,6 GPa o ajuste desta mesma banda se estabeleceu com os modos N, N2 e O. Todo este conjunto de modificações deve estar associado à transição de fase apresentada quando da discussão da Figura 4.2.

Considerando ainda a Figura 4.9, apreende-se que o espectro apresentado em 9,9 GPa é bastante singular no sentido de que o mesmo é bem diferente tanto daquele registrado em pressões ligeiramente acima como um pouco abaixo dele. Observe-se, em particular, que a banda J2, a mais intensa no espectro de 9,9 GPa, em  $\sim 570\text{ cm}^{-1}$ , se transforma num dubleto composto pelas bandas J2 e J3 na pressão de 10,6 GPa. A partir da última pressão acima referida os dois picos possuem uma evolução bastante diferente: o pico de mais alta energia (J3) possui um  $d\omega/dP$  muito maior do que o de mais baixa energia, de tal modo que em 17,9 GPa eles estão bastante separados.

O que desperta bastante interesse também é o comportamento da banda H que originalmente (em 0,0 GPa) foi observada em  $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ . Este modo começa a se transformar em dois em torno de 10,6 GPa, embora nestes valores de pressão as intensidades das novas bandas H e H2 sejam bem baixas. Como será visto na próxima figura, as bandas H e H2 aumentam bastante de intensidade nos espectros de mais altos valores de pressão.

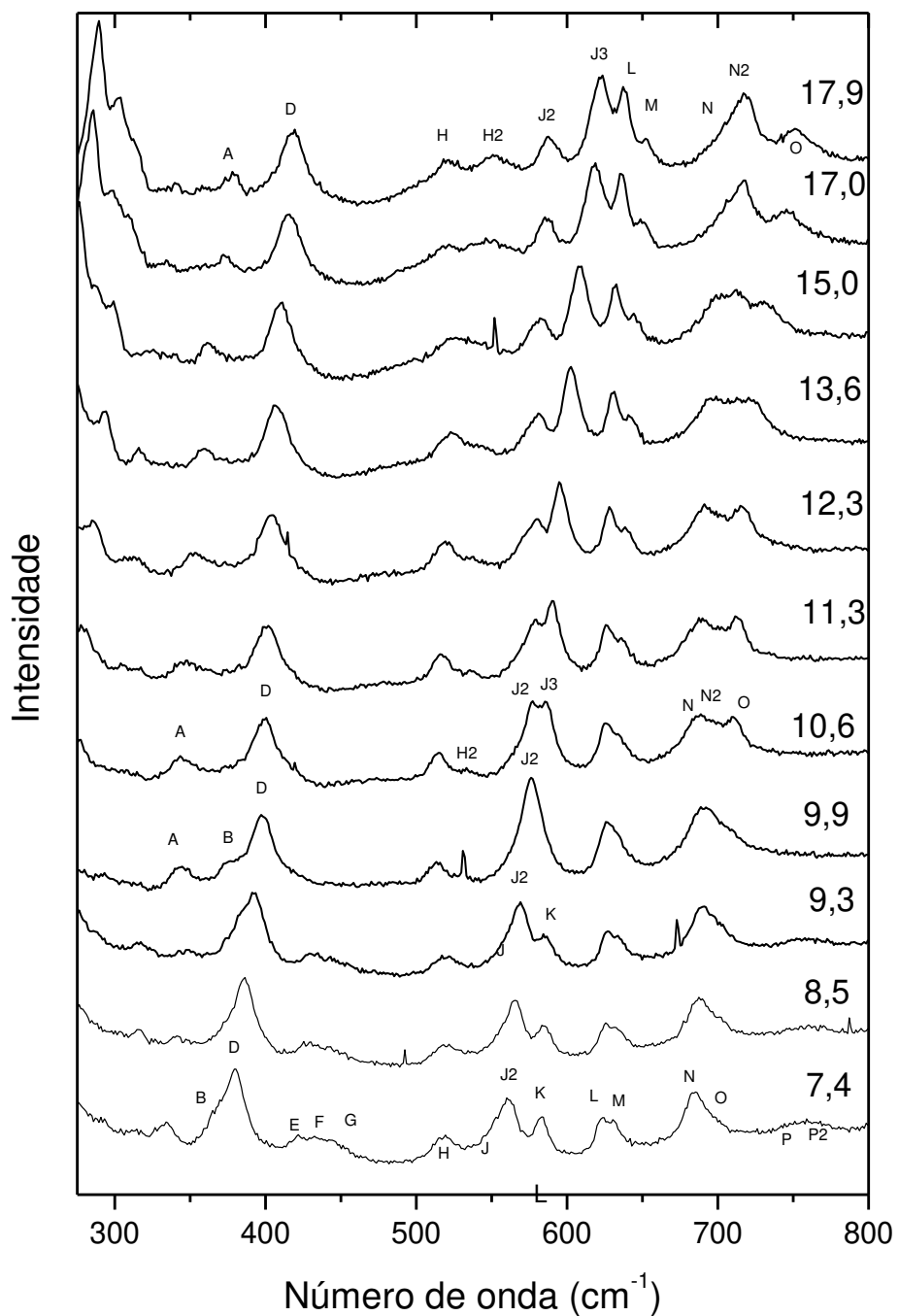


Figura 4.9: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 280 e 800  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 7,4 e 17,9 GPa.

Na Figura 4.10 podemos verificar a evolução dos espectros Raman da LAM no intervalo de pressão entre 17,9 e 29,6 GPa na região espectral entre 300 e 800  $\text{cm}^{-1}$ . Observa-se, primeiramente que as bandas marcadas por H e H2 aumentam bastante de

intensidade no intervalo de pressão investigado. A banda composta por três picos em torno de  $300\text{ cm}^{-1}$  é originária da banda próxima a  $200\text{ cm}^{-1}$  em  $0,0\text{ GPa}$  (ver Figura 4.1) que deve estar associada à vibração do tipo torção do  $\text{CO}_2^-$ ,  $\tau(\text{CO}_2^-)$ . No espectro tomado em  $17,9\text{ GPa}$  esta banda está marcada por um T. É nítido que no intervalo de pressão apresentado na Figura 4.6 ocorre uma distribuição de intensidade entre as três bandas que compõem o conjunto de bandas associadas à  $\tau(\text{CO}_2^-)$ , indicando que variações na estrutura do  $\text{CO}_2^-$  devem estar ocorrendo neste intervalo de pressão.

Consideremos com atenção a banda marcada por D (na Figura 4.10), que é associada a uma deformação do esqueleto da molécula da asparagina. Observando-se com atenção a evolução da banda D com respeito à variação de pressão na Figura 4.10 podemos inferir que a referida banda desde a pressão atmosférica até aproximadamente  $19,9\text{ GPa}$  se mantém única, como podemos ver com clareza na Figura 4.11, e acima desta pressão, em torno de  $20,0\text{ GPa}$ , a banda se transforma num dubleto.

Já vimos que a banda denominada J2 se estabelece em  $4,7\text{ GPa}$  (ver Fig. 4.8). Olhando a Figura 4.9, constatamos que os modos J e K que ladeiam o pico J2, somem entre  $0,0$  e  $9,9\text{ GPa}$  restando somente o modo J2 entre  $550$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, da Figura 4.9, observa-se o surgimento em  $10,6\text{ GPa}$  do dubleto formado pelos picos J2 e J3 de mesma intensidade. Continuando a comprimir-se a L-asparagina monohidratada de  $17,9$  a  $25,1\text{ GPa}$  verifica-se que o modo J2 vai reduzindo sua intensidade até aniquilar-se em  $25,1\text{ GPa}$ , conforme a Figura 4.10. Finalmente, no que diz respeito aos espectros da Figura 4.10 é possível observar-se que uma banda qualificada por N, no espectro da pressão de  $17,9\text{ GPa}$ , vai diminuindo de intensidade até desaparecer completamente em  $25,1\text{ GPa}$ . O conjunto de resultados observados e relatados fornecem os elementos necessário e suficientes para confirmar que a pressão de  $25,1\text{ GPa}$  é uma pressão crítica para mudanças que devem estar ocorrendo com as moléculas na célula unitária da LAM.



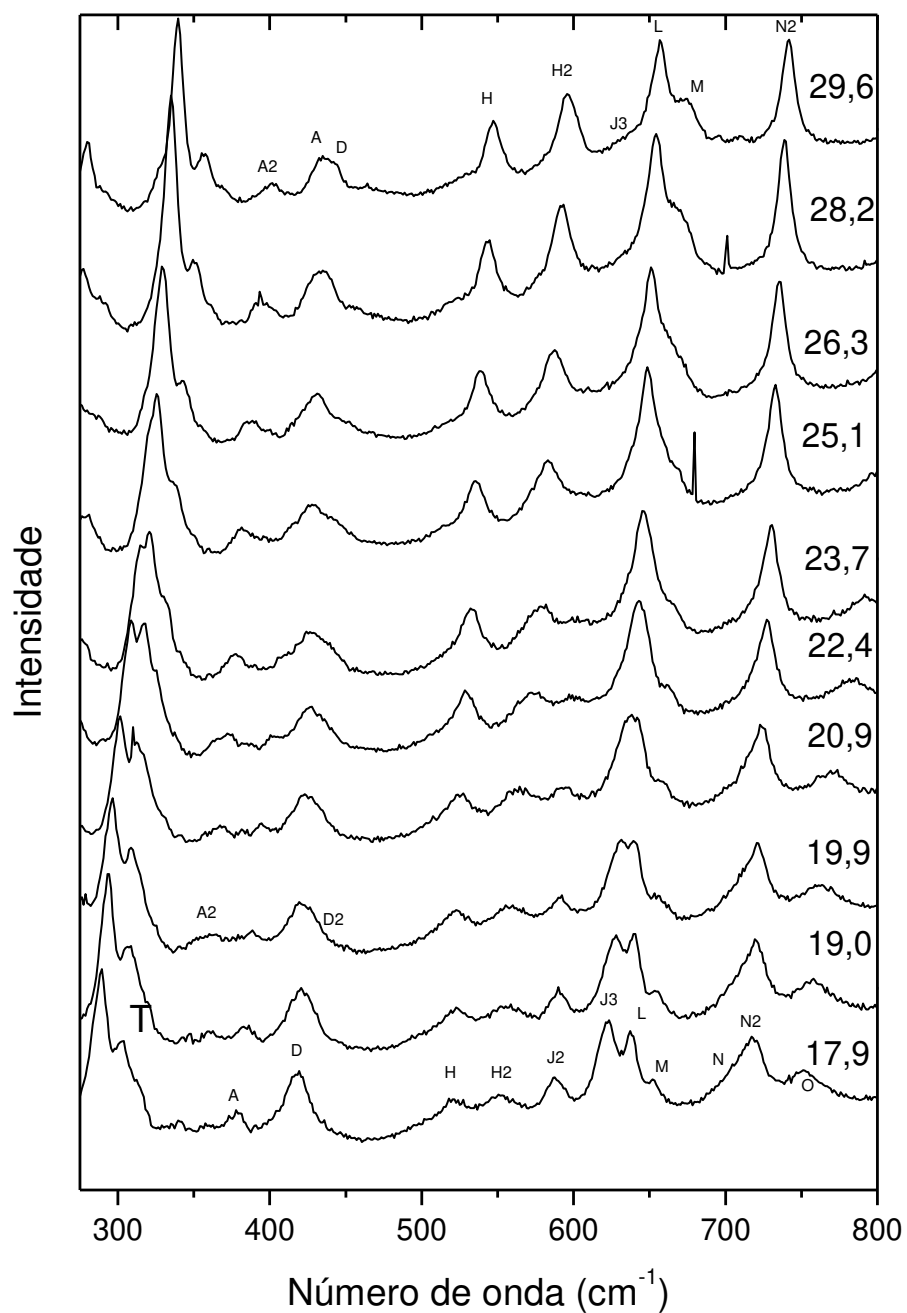


Figura 4.10: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 280 e 800  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 17,9 e 29,6 GPa.

A Figura 4.11 demonstra a evolução das frequências Raman da LAM em função da pressão para o intervalo entre 0,0 e 29,6 GPa para frequências entre 300 e 475  $\text{cm}^{-1}$ . Observe-se em particular o comportamento das bandas originalmente observadas em torno de 400  $\text{cm}^{-1}$  (marcadas com as letras E e G na Figura 4.8): uma das bandas possui um

comportamento bastante não linear no intervalo de pressão entre 0,0 e 6,0 GPa. Após essa pressão a banda retorna ao comportamento linear mais comumente encontrado em experimentos de pressão. O comportamento não linear para a banda de mais alta energia (em torno de  $410\text{ cm}^{-1}$ ) é curioso, uma vez que esta banda foi anteriormente classificada como uma deformação do esqueleto da molécula (Moreno *et al.*, 1997). Tal comportamento seria esperado para a banda originalmente observada em torno de  $390\text{ cm}^{-1}$ , uma vez que ela está associada à torção do  $\text{NH}_3^+$ , ou seja, envolvendo ligações de hidrogênio. Isso pode sugerir um acoplamento entre a deformação do esqueleto da molécula com a vibração de torção do  $\text{NH}_3^+$ , uma hipótese que deverá ser mais bem estudada futuramente. Dessa figura também ficam claras as mudanças sofridas pelos modos normais de vibração em torno de 6,0, 9,9 e 25,0 GPa, em concordância com as discussões anteriores.

A Figura 4.12 apresenta a evolução das frequências Raman da LAM em função da pressão para o intervalo entre 0,0 e 29,6 GPa para frequências entre  $500$  e  $850\text{ cm}^{-1}$ . Todas as frequências que aparecem neste intervalo apresentam um comportamento linear com a pressão. Observa-se ainda da Figura 4.12 que modificações no número de ondas das diversas bandas são verificadas nos valores de pressão onde se supõe a ocorrência de transições de fase ou, pelo menos, de mudanças conformacionais das moléculas de asparagina na célula unitária cristalina.

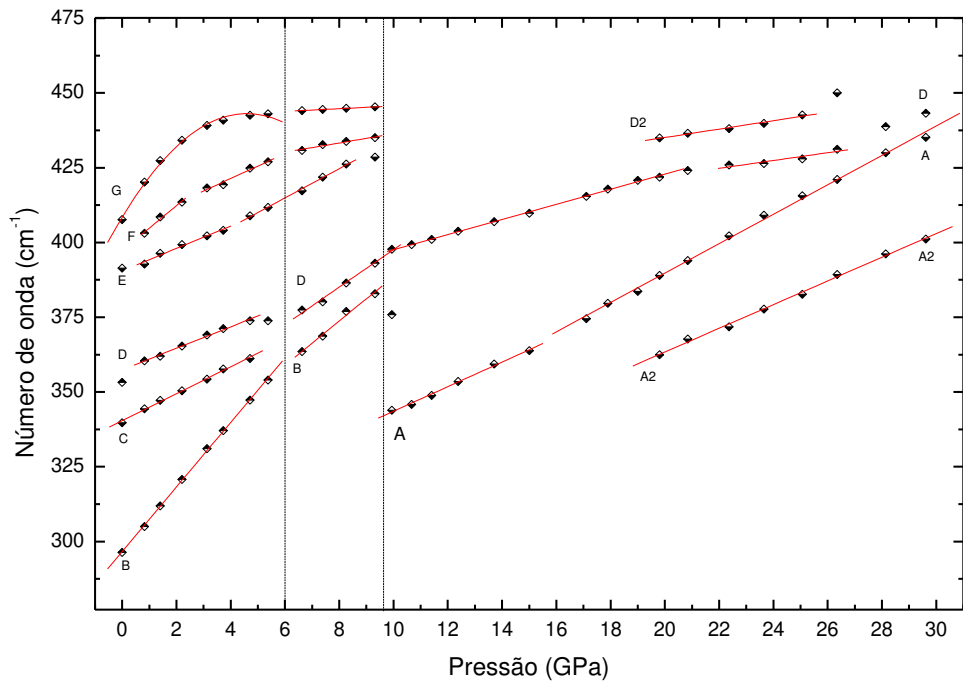


Figura 4.11: Gráfico da frequência *versus* pressão dos modos da LAM no intervalo espectral entre 300 e 475  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa.

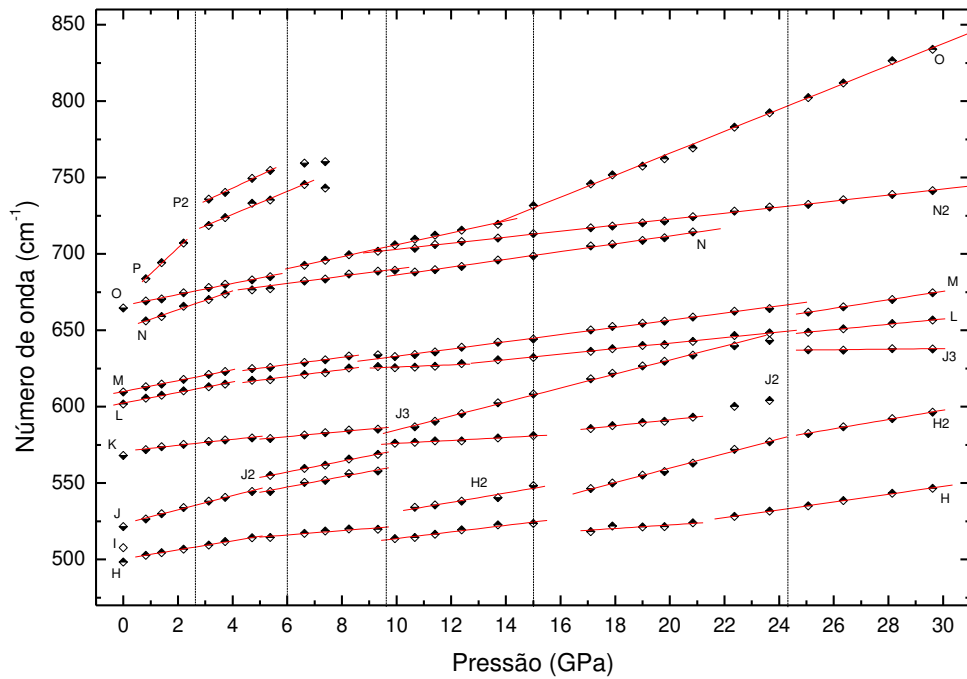


Figura 4.12: Gráfico da frequência *versus* pressão dos modos da LAM no intervalo espectral entre 500 e 850  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa.

A Figura 4.13 exibe os espectros Raman da LAM no intervalo de frequência entre 800 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  para pressões no intervalo entre 0,0 e 7,4 GPa. É importante destacar que o intervalo 1200 – 1400  $\text{cm}^{-1}$  não foi investigado nos experimentos aqui expostos porque em 1322  $\text{cm}^{-1}$  existe um modo de vibração do tipo estiramento C-C oriundo do diamante da célula de pressão. Este pico é extremamente intenso, de tal forma que se ele aparecesse no espectro Raman da LAM encobriria todo o sinal da amostra na região das frequências dos modos do diamante.

No espectro registrado a 0,0 GPa a banda demonstrada por B está associada a uma vibração *rocking* do  $\text{CH}_2$ ,  $r(\text{CH}_2)$ ; as vibrações em 825 e 841  $\text{cm}^{-1}$ , designadas por C e D, estão associadas às vibrações fora do plano,  $\gamma(\text{CO}_2^-)$  e  $\gamma(\text{NH}_2)$ , respectivamente. As bandas, E em 890, G em 910 e H em 1008  $\text{cm}^{-1}$ , estão todas associadas às vibrações de estiramento C – C,  $\nu(\text{CC})$ , de acordo com a referência (Moreno *et al.*, 1999). Já a banda assinalada por I está associada a uma vibração de estiramento C-N,  $\nu(\text{CN})$ , enquanto que os picos cujas frequências aproximadas são 1102 e 1145  $\text{cm}^{-1}$  que estão relacionados por J e K respectivamente são associados às vibrações *rocking* do  $\text{NH}_3^+$  e a banda em 1154  $\text{cm}^{-1}$  nomeada L, é associada a uma vibração do tipo *rocking* do  $\text{NH}_2$  (Moreno *et al.*, 1999).

Com o domínio desses dados podemos proceder a realização de uma análise do comportamento de todas as bandas do intervalo 800 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Iniciemos com o comportamento da banda  $r(\text{NH}_2)$ . Entre 0,0 e 3,7 GPa esta banda permanece com o mesmo formato e sem grande variação de intensidade. Isso significa que ela não é afetada pelas três transições de fase anteriormente reportadas no intervalo 0,0 – 1,3 GPa, bem como pela transição de fase que ocorre entre 2,1 e 3,1 GPa. Entretanto, a partir de 4,7 GPa essa banda começa a se deformar e em 5,3 GPa está muito clara a existência de duas bandas. Em pressões superiores, a separação entre estas bandas torna-se ainda maior.

Neste ponto vale a pena tentar entender o significado dessa separação. Em primeiro lugar, nem toda a separação de bandas associadas a modos internos está relacionada a transição de fase. Por exemplo, num estudo realizado em cristas de taurina mostrou-se que a separação de uma banda associada a uma deformação do  $\text{SO}_3$  não tinha correlação com a ocorrência de uma transição de fase (Lima *et al.*, 2001). Entretanto, foi visto nos espectros da região de baixa frequência da LAM (Figura 4.1) que entre 5,3 e 6,6 GPa ocorre a separação de uma banda em torno de 180  $\text{cm}^{-1}$ . Quando da discussão dos espectros

apresentados na Figura 4.1 ficou a dúvida se aquela separação discreta estaria ou não associada a uma transição de fase. O resultado apresentado nestes dois últimos parágrafos parece reforçar a hipótese de que também deve ocorrer uma transição de fase entre 5,3 e 6,6 GPa.

Destaca-se também que a separação de uma banda associada a uma vibração do tipo *rocking* ocorrendo conjuntamente com uma transição de fase foi observada em outros cristais de aminoácidos, como na L-metionina, (Lima, *et al* 2008) e na L-leucina (Façanha Filho et al., 2009). De fato, mostrou-se que uma banda associada ao *rocking* do  $\text{CO}_2^-$ ,  $\nu(\text{CO}_2^-)$ , se separa em duas nas pressões de transição tanto no estudo levado a cabo na L-metionina quanto na L-leucina. É claro que se deve olhar com certo cuidado o fato das bandas associadas ao  $\nu(\text{CH}_2)$  na LAM e associadas ao  $\nu(\text{CO}_2)$  na L-metionina e na L-leucina: no primeiro caso, o  $\text{CH}_2$  pertence ao esqueleto do aminoácido enquanto nos outros dois casos o  $\text{CO}_2^-$  pertence a uma parte da molécula que necessariamente participa de ligações de hidrogênio. Assim, nos exemplos da leucina e da metionina poder-se-ia pensar que o dobramento do pico estaria relacionado com um rearranjo molecular envolvendo modificação nas ligações de hidrogênio, enquanto que no caso da LAM essa associação não é tão direta.

Continuemos a análise da evolução com a pressão dos espectros mostrados na Figura 4.13. Observa-se que as duas bandas mais intensas neste intervalo espectral (C e D), associadas a vibrações fora do plano,  $\nu(\text{CO}_2^-)$  e  $\nu(\text{NH}_2)$ , vão se juntando à medida que a pressão vai aumentando, tornam-se apenas uma banda e depois voltam a se separar. Possivelmente pelo fato destas bandas terem diferentes valores  $d\omega/dP$ , elas se cruzam em aproximadamente 3,7 GPa e depois afastam-se novamente em energia.

No que diz respeito às bandas associadas a vibrações do tipo estiramento C – C, o comportamento das três que aparecem na Figura 4.13 é o seguinte: (i) a banda em  $890\text{ cm}^{-1}$  permanece como uma banda simples em todo o intervalo 0,0 – 7,4 GPa; (ii) a banda em  $1008\text{ cm}^{-1}$ , inicialmente larga e de baixa intensidade parece se dobrar a partir de 3,7 GPa. Com o ulterior aumento da pressão essa separação aumenta ainda mais.

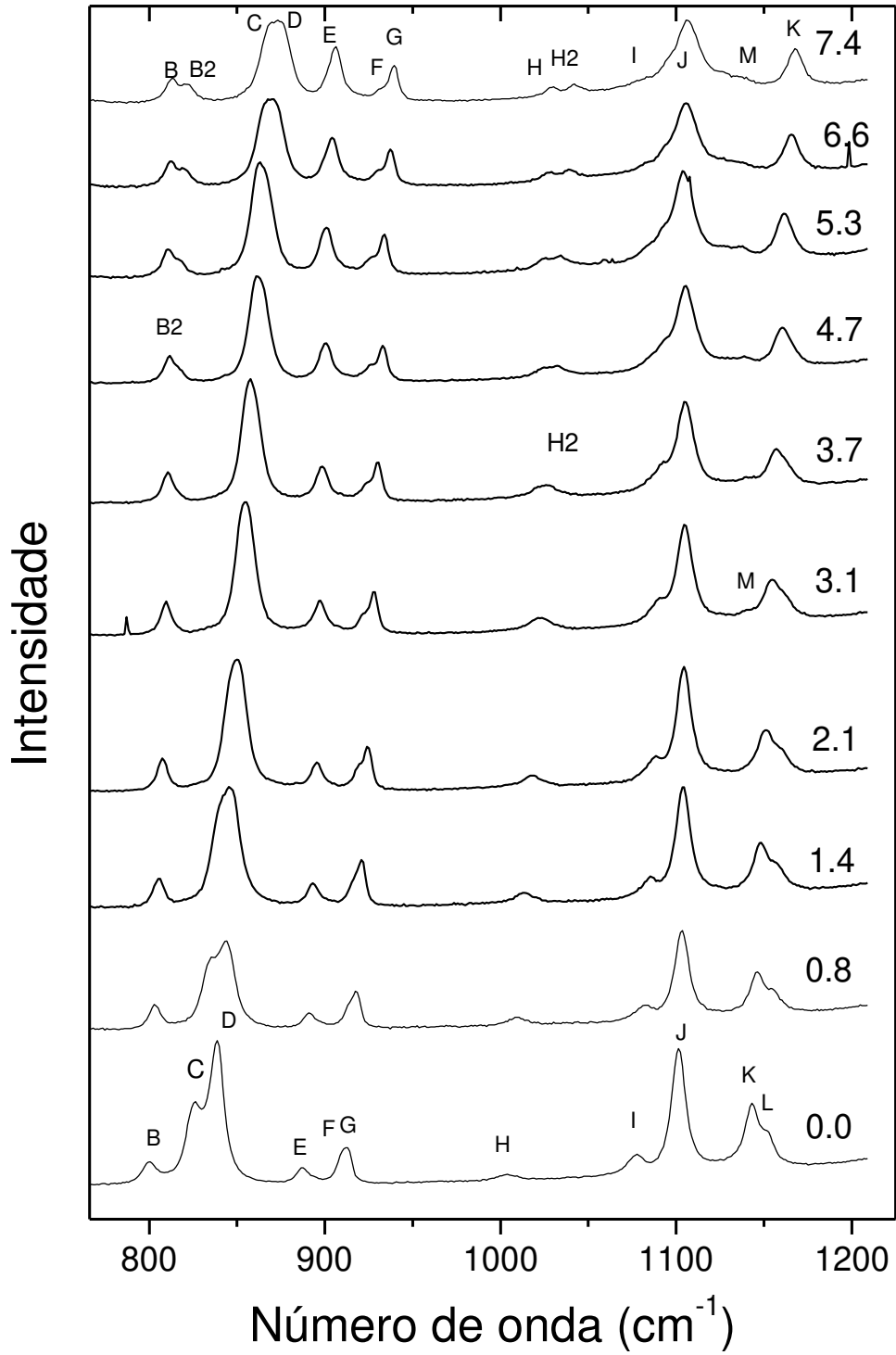


Figura 4.13: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 800 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 0,0 e 7,4 GPa.

É interessante destacar que num estudo realizado com o cristal de L-leucina sob altas pressões também foi possível verificar que no mínimo uma banda associada ao  $\nu(\text{CC})$  separou-se em duas no valor de pressão crítica (Façanha Filho *et al*, 2009). Como contra-exemplo é possível assinalar o caso da L-histidina clorohidrato monohidratada, que sofre uma transição de fase mas sem o dobramento de nenhuma banda associada ao  $\nu(\text{CC})$  (De Sousa *et al*, 2011).

A banda que está associada a um estiramento C – N, marcada por um I possui baixa intensidade e uma vez que a banda intensa ao seu lado aumenta a largura de linha com a compressão, ela passa a ser apenas uma assimetria na região de mais baixa energia da banda em  $1102 \text{ cm}^{-1}$ .

A banda intensa, originalmente observada em  $1102 \text{ cm}^{-1}$  ( $P = 0,0 \text{ GPa}$ ), está associada a uma vibração do tipo *rocking* do  $\text{NH}_3^+$ ,  $r(\text{NH}_3^+)$ , e possui um comportamento que vale a pena ser discutido: à medida em que a pressão aumenta, a frequência da banda permanece praticamente constante. Esta é uma situação diferente do comportamento da maioria das outras bandas nos espectros Raman em experimentos de compressão. Ou seja, para a maioria das vibrações, aumentando-se a pressão, aumenta-se a frequência de vibração dos modos normais do cristal. Por outro lado, se a vibração está associada com ligação de hidrogênio é possível ocorrer um *red-shift*, ou uma diminuição da frequência do modo normal. No caso da banda discutida nesse parágrafo um  $d\omega/dP \sim 0$  pode ser interpretado como uma contribuição positiva (*blue-shift*) do efeito do aumento da pressão e uma contribuição negativa (*red-shift*) do efeito da participação do  $\text{NH}_3^+$  numa ligação de hidrogênio.

É interessante também destacar que a banda marcada por L na Figura 4.13 e que está associada ao *rocking* do  $\text{NH}_2$  permanece visível até o espectro de  $3,7 \text{ GPa}$ , onde a banda em  $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  é ligeiramente assimétrica na região de mais alta energia. Essa assimetria é produzida exatamente pelo resquício da banda  $r(\text{NH}_2)$  existente nesta pressão. Assim, o desaparecimento dessa nova banda é uma evidência adicional de que o cristal de LAM sofre uma transição de fase entre  $5,3$  e  $6,6 \text{ GPa}$ .

A Figura 4.14 apresenta os espectros Raman da LAM no intervalo de frequência entre 800 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  para pressões variando entre 7,4 e 17,9 GPa. Inicialmente percebe-se que grandes mudanças ocorrem nos espectros Raman entre as pressões de 9,3 e 9,9 GPa, confirmando assim o que já fora inferido da análise da região de baixa frequência. As principais mudanças são: (i) a junção de duas bandas associadas ao  $r(\text{CH}_2)$  numa única banda; (ii) a união de duas bandas, que estão associadas às vibrações fora do plano  $\gamma(\text{CO}_2^-)$  e  $\gamma(\text{NH}_2)$  numa única banda bastante intensa (observe-se, entretanto, que uma banda de baixíssima intensidade – modo C – acompanha esta banda mais intensa); (iii) o desaparecimento das bandas J e K no espectro de pressão 9,9 GPa e o aparecimento de novas bandas entre 1110 e 1160  $\text{cm}^{-1}$ . Este quadro rico de modificações constitui-se na confirmação da transição de fase.

Antes de continuar a discussão talvez seja interessante destacar o fato de que a banda associada ao *rocking*  $\text{CH}_2$ ,  $r(\text{CH}_2)$ , inicialmente é uma banda única (0,0 – 3,1 GPa), depois transforma-se em um duplete (3,7 – 9,3 GPa) e a seguir, novamente, vira um pico único (acima de 9,9 GPa). Admitindo que a separação da banda esteja associada a uma diferente conformação da molécula de asparagina, constata-se no mínimo a ocorrência de três conformações para a referida molécula no intervalo de pressão investigado neste trabalho.

Aumentando-se ainda mais a pressão, isto é, comprimindo-se o cristal de LAM entre 9,9 e 17,9 GPa, não se observam mudanças substanciais nos espectros Raman, com exceção de uma banda que começa a aparecer no espectro de 13,6 GPa, que está denominado de modo N. Essa banda, que pode estar associada a um  $r(\text{NH}_3^+)$  ou  $r(\text{NH}_2)$  vai aumentando de intensidade com o aumento da pressão.

Finalmente, para encerrar a discussão sobre os espectros Raman da LAM no intervalo 800 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ , na Figura 4.15 apresentam-se os espectros no intervalo entre 17,9 e 29,6 GPa. Nos dez espectros aí mostrados não são observadas grandes modificações. Ao lado da banda mais intensa, na região de mais alta energia, existe um modo que é devido a uma vibração do tipo estiramento C – C,  $\nu(\text{CC})$ . Estes dois picos permanecem juntos até no mais alto valor de pressão obtido nos experimentos. Observa-se também que no espectro de 25,1 GPa uma nova banda de baixíssima intensidade (e marcada G2) começa a aparecer.



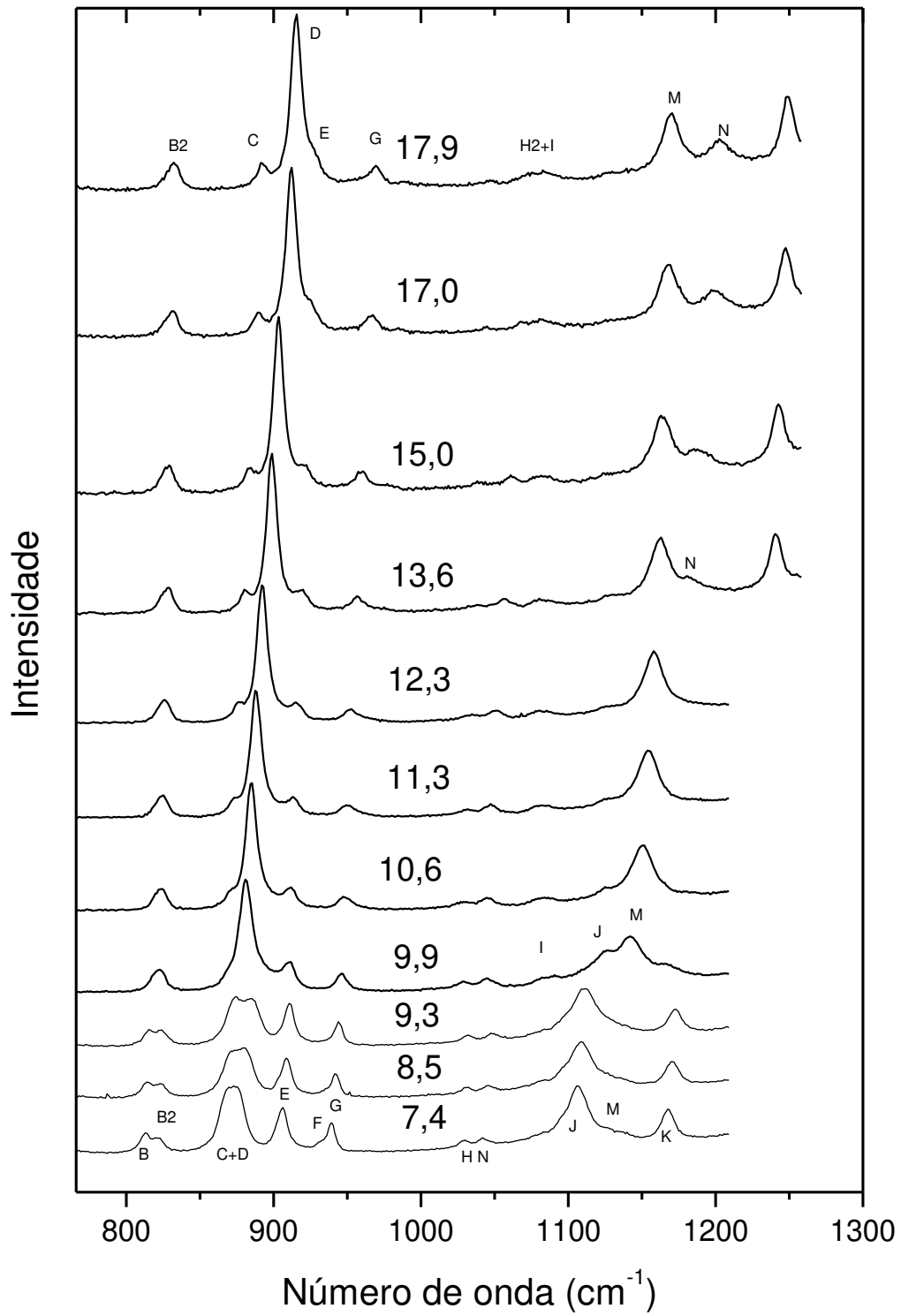


Figura 4.14: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 800 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 7,4 e 17,9 GPa.

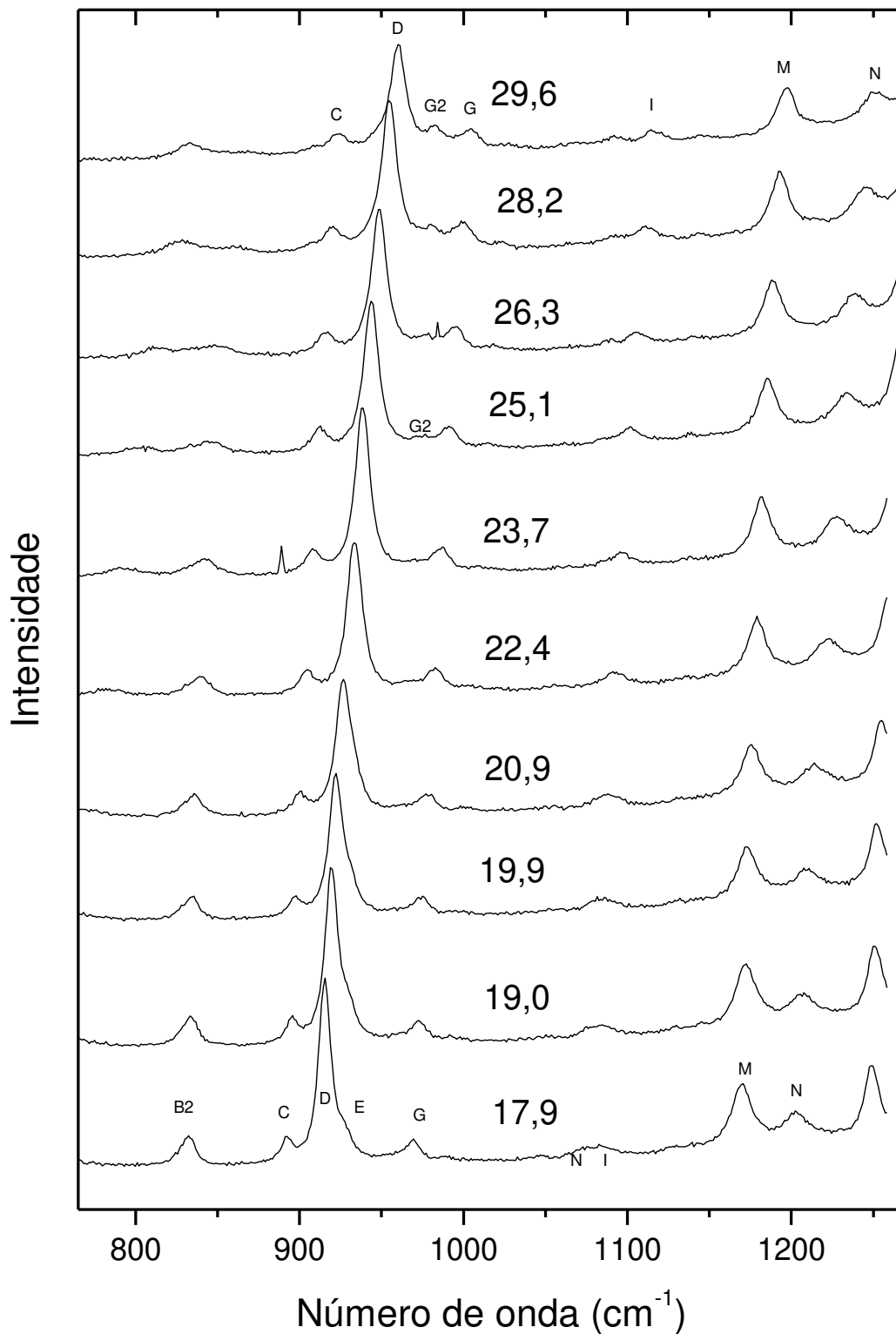


Figura 4.15: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 800 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 17,9 e 29,6 GPa.

A Figura 4.16 apresenta as frequências Raman da LAM em função da pressão para o intervalo entre 0,0 e 29,6 GPa para frequências compreendidas entre 800 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Quase todas as frequências que aparecem neste intervalo apresentam um comportamento linear com a pressão embora em pontos críticos ocorram descontinuidades ou mudança de inclinação dos ajustes lineares aos pontos experimentais. Entre estes pontos críticos de pressão pode-se citar a região em torno de 9,9 GPa e outra acima de 20 GPa. É interessante destacar que a mudança que ocorre entre 2,1 e 3,1 GPa não é muito clara nessa região, ou seja, as frequências das bandas que aparecem neste intervalo espectral praticamente não sentem a presença da mudança observada de uma forma clara na região dos modos externos.

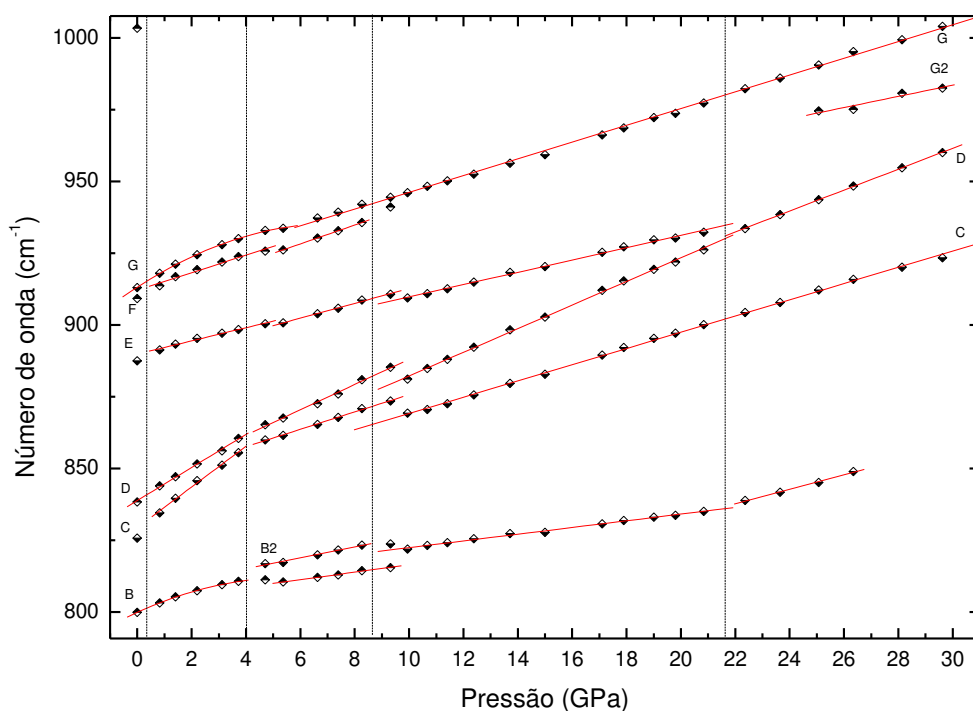


Figura 4.16: Gráfico da frequência *versus* pressão dos modos da LAM no intervalo espectral entre 800 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa.

A evolução das frequências Raman da LAM em função da pressão para frequências entre 1000 e 1250  $\text{cm}^{-1}$  no intervalo entre 0,0 e 29,6 GPa é apresentada na Figura 4.17. O comportamento das frequências é bastante diversificado nesta região espectral. Isso significa que além do comportamento esperado das frequências da maioria das bandas – aumentando com o aumento da pressão – também são observadas o decréscimo de algumas

frequências e o comportamento ligeiramente não linear de uma banda na fase de pressão entre 9,9 e 16 GPa. Essa banda, que está entre 1140 a 1150  $\text{cm}^{-1}$ , deve estar associada a uma vibração do tipo *rocking* do  $\text{NH}_3$ ,  $r(\text{NH}_3)$ . Sendo, portanto, uma banda oriunda de uma vibração que envolve ligação de hidrogênio, pode-se concluir que a referida ligação está desempenhando um papel importante no comportamento do material na fase entre 9,9 e 16 GPa. Como são várias ligações de hidrogênio existentes na célula unitária, um conhecimento exato de como é a variação das dimensões destas ligações exigirá estudos de difração de raios-X ou mesmo de difração de nêutrons com pressão num futuro próximo.

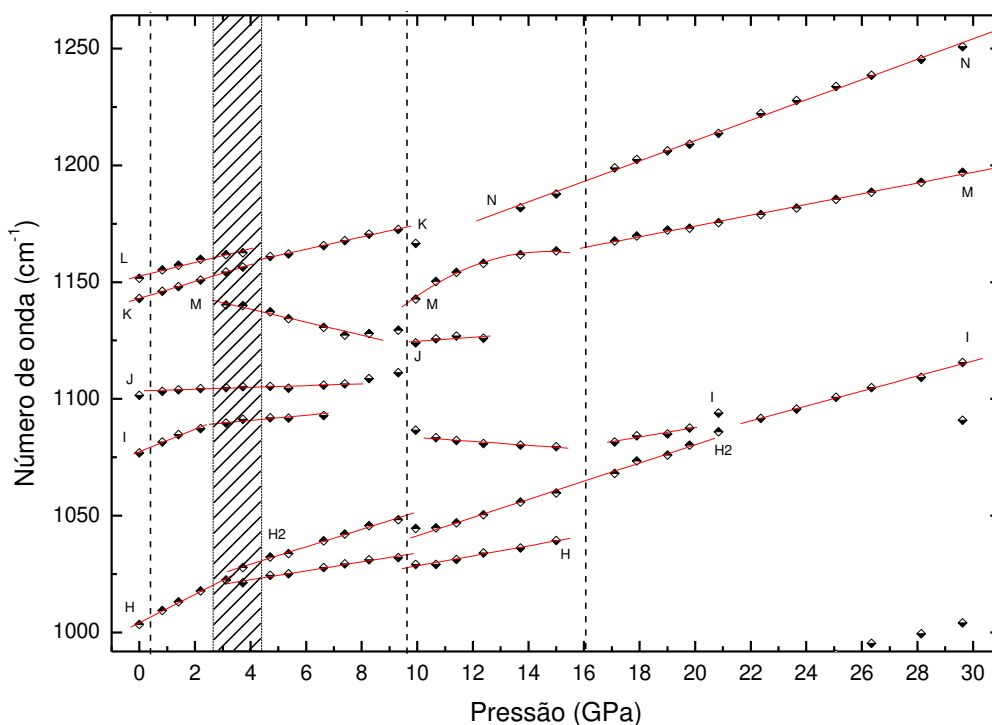


Figura 4.17: Gráfico da frequência *versus* pressão dos modos da LAM no intervalo espectral entre 1000 e 1250  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa.

A Figura 4.18 expõe a evolução dos espectros Raman da LAM no intervalo de pressão entre 0,0 e 7,4 GPa para a região espectral entre 1400 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ . O pico A em torno de 1400  $\text{cm}^{-1}$ , está associado a uma deformação C– N,  $\delta(\text{CN})$  enquanto que o pico B, o mais intenso nesta figura, foi associado a um estiramento simétrico do  $\text{CO}_2$ ,  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  em  $\sim 1426 \text{ cm}^{-1}$ , (Moreno *et al.*, 1999). O modo C que está localizado em aproximadamente 1435  $\text{cm}^{-1}$  e que aparece apenas como uma assimetria da banda B de alta intensidade foi

tentativamente associada a uma vibração de deformação  $\text{CH}_2$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ . Outra banda, de muito baixa intensidade denominada D e observada em  $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$ , é associada a uma deformação do  $\text{NH}_3$ ,  $\delta_S(\text{NH}_3)$ , enquanto que o modo E, um estiramento assimétrico do  $\text{CO}_2$ ,  $\nu_A(\text{CO}_2^-)$  observado em torno de  $1595 \text{ cm}^{-1}$ , concordando com o resultado da Ref. (Moreno *et al.*, 1999). Já o modo F, localizado em cerca de  $1645 \text{ cm}^{-1}$  está associada a um estiramento  $\text{C} = \text{O}$ ,  $\nu(\text{C} = \text{O})$ , e as bandas restantes E e G, de baixa intensidade, observadas em  $\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1695$  respectivamente, estão associadas às vibrações do tipo deformação assimétrica do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\delta_A(\text{NH}_3^+)$ .

Quando o cristal é comprimido a banda A, associada ao  $\delta(\text{CN})$  aumenta de intensidade, bem como sofre um *blue-shift*, ou seja, desloca-se para mais altas energias. Como será visto ela permanece como uma banda única até o mais alto valor de pressão obtido nos experimentos. No que diz respeito ao comportamento da banda B, a mais intensa, associada à vibração  $\nu_S(\text{CO}_2)$ , observa-se que com a compressão tal banda aumenta a sua frequência, mas não sofre nenhuma variação que evidencie a ocorrência de alguma das transições de fase ocorridas no cristal no intervalo de 0,0 a 7,4 GPa. Averigua-se também que a banda C, associada ao  $\delta_A(\text{CH}_2)$ , que no espectro registrado em 0,0 GPa aparece como uma assimetria da banda B, possui uma maior variação de frequência com a pressão, o que implica que em 7,4 GPa ela encontra-se mais afastada da outra banda, o que a torna mais definida.

A banda D associada à vibração  $\delta_S(\text{NH}_3)$  é bem visível até o registro de 7,4 GPa e o modo G  $\nu(\text{C}=\text{O})$  não é mais visível no espectro de 4,7 GPa, bem como o modo E que é observado somente até o registro de 3,7 GPa. Destaca-se também que no registro de 1,4 GPa em  $1562 \text{ cm}^{-1}$  começa a surgir a banda denominada E2, banda esta que deve estar associada também ao  $\nu_A(\text{CO}_2)$ . De fato, esta banda, mesmo no espectro tomado à pressão ambiente não é visível em todas as representações irredutíveis do grupo fator  $D_2$ , conforme informação da Ref. (Moreno *et al.*, 1999). Finalmente, as bandas D e G associadas à deformações simétrica e assimétrica do  $\text{NH}_3^+$ , possuem baixíssimas intensidades mesmo no espectro tomado em 0,0 GPa. Assim, seu comportamento com a pressão não é discutido no presente trabalho.

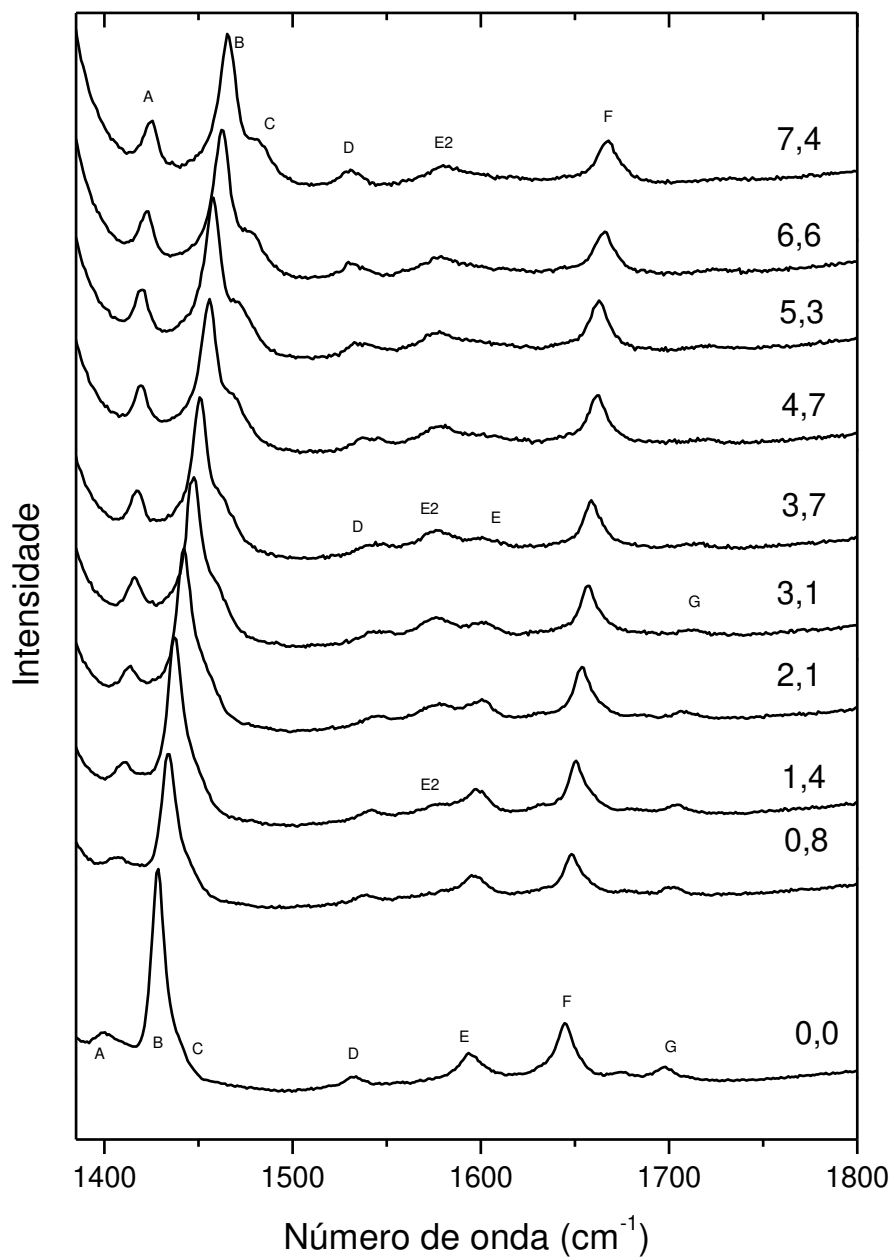


Figura 4.18: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 1400 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 0,0 e 7,4 GPa.

A Figura 4.19 demonstra a evolução dos espectros Raman da LAM no intervalo de pressão entre 7,4 e 17,9 GPa para a região espectral entre 1400 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Até 9,3 GPa não são observadas mudanças significativas nos espectros Raman nessa região. Entretanto, quando a pressão passa de 9,3 para 9,9 GPa verifica-se uma diferença bastante significativa entre as medidas registradas nestas duas pressões. Por exemplo, o pico B no espectro de 9,3 GPa aparece também no espectro de 9,9 GPa mas ao lado de um pico designado por B2, isto é, o modo B se transforma num dubleto. A banda B2 permanece presente até os espectros de mais altas pressões, mas a banda B só é visível até a pressão de 9,9 GPa. Similarmente, no espectro da pressão de 9,9 GPa surge a banda denominada F2 em aproximadamente 1650  $\text{cm}^{-1}$ , que forma um dubleto com o modo F já existente na pressão anterior. No registro de 10,6 GPa o modo F não é mais visível enquanto o pico F2 é visto até o espectro de pressões mais elevadas. É necessário destacar ainda que a partir do espectro de 9,9 GPa, a banda D some simplesmente. Tais resultados demonstram de uma forma bastante clara que a pressão de 9,9 GPa é realmente uma pressão crítica, no sentido de que esta pressão é a fronteira para o início de uma nova fase ou nova estrutura cristalina.

Ressalta-se ainda na Figura 4.19 que as bandas de média e alta energias C2 e H se evidenciam em aproximadamente 1512  $\text{cm}^{-1}$  e 1700  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, no espectro de 17,0 GPa. Devemos considerar com atenção que na região de mais baixa energia do intervalo de frequências desta figura, em torno de 1400  $\text{cm}^{-1}$ , existe uma banda bastante intensa que parece estar sofrendo um *blue-shift* com o aumento da pressão. De fato, a explicação para a ocorrência de uma banda que está caminhando para a região de altos números de onda é o estiramento C – C do diamante que compõe a célula de pressão. Este decaimento aumentará ainda mais para pressões maiores como será visto a seguir.

A Figura 4.20 singulariza-se por trazer os espectros Raman da LAM no intervalo de pressão entre 17,9 e 29,6 GPa para a região espectral entre 1400 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Consideremos primeiramente o pico A, que apresenta a mais baixa energia desta região espectral. Ele vai sendo englobado pela descida do pico intenso que está associado ao estiramento C – C do diamante, conforme discutido no parágrafo anterior. É interessante ressaltar que a banda B2, a mais intensa na pressão de 17,9 GPa surgida na transição de fase em torno de 9,9 GPa, e que deve estar associada à vibração  $\nu_s(\text{CO}_2)$ , perde bastante intensidade com a contínua compressão do cristal de LAM.

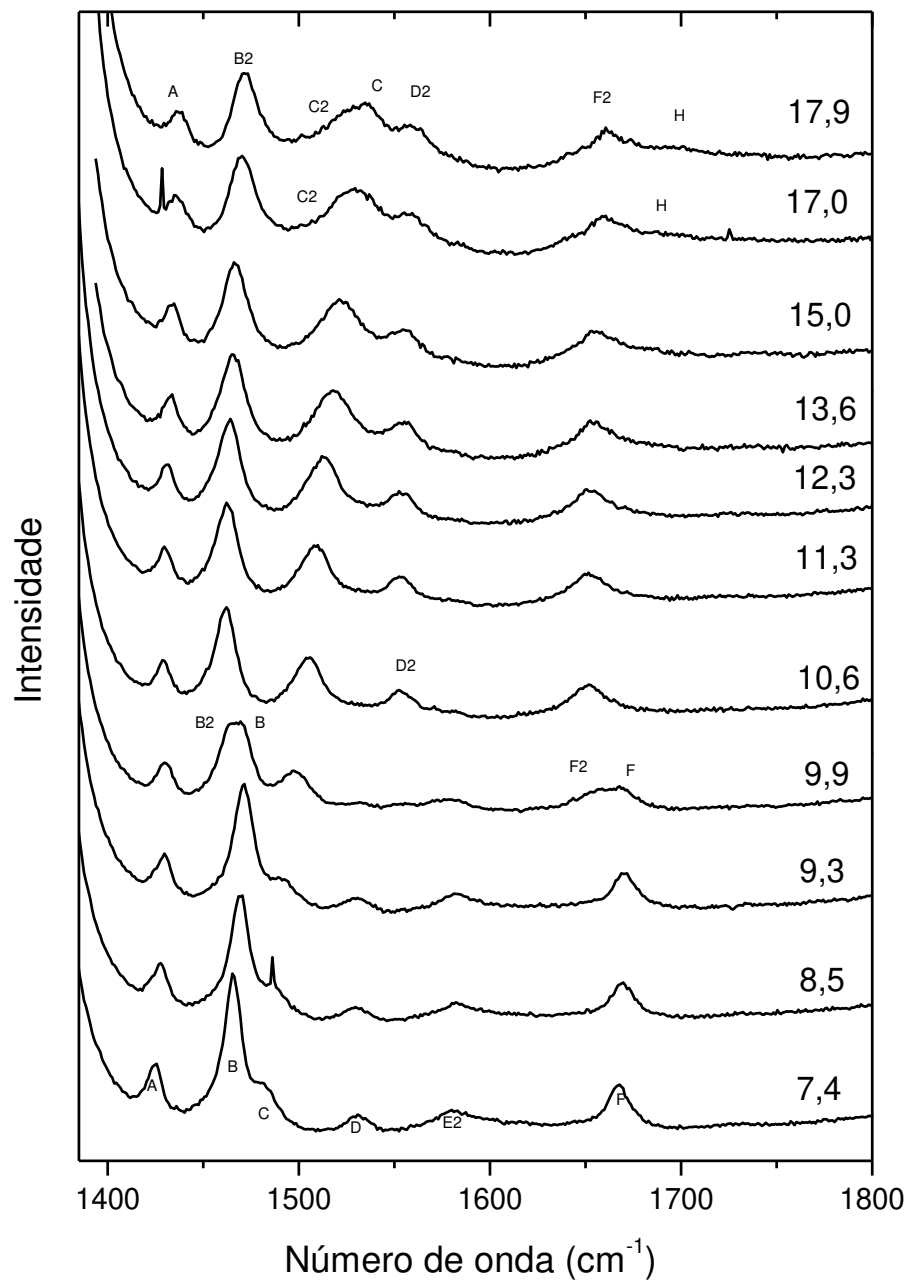


Figura 4.19: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 1400 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 7,4 e 17,9 GPa.



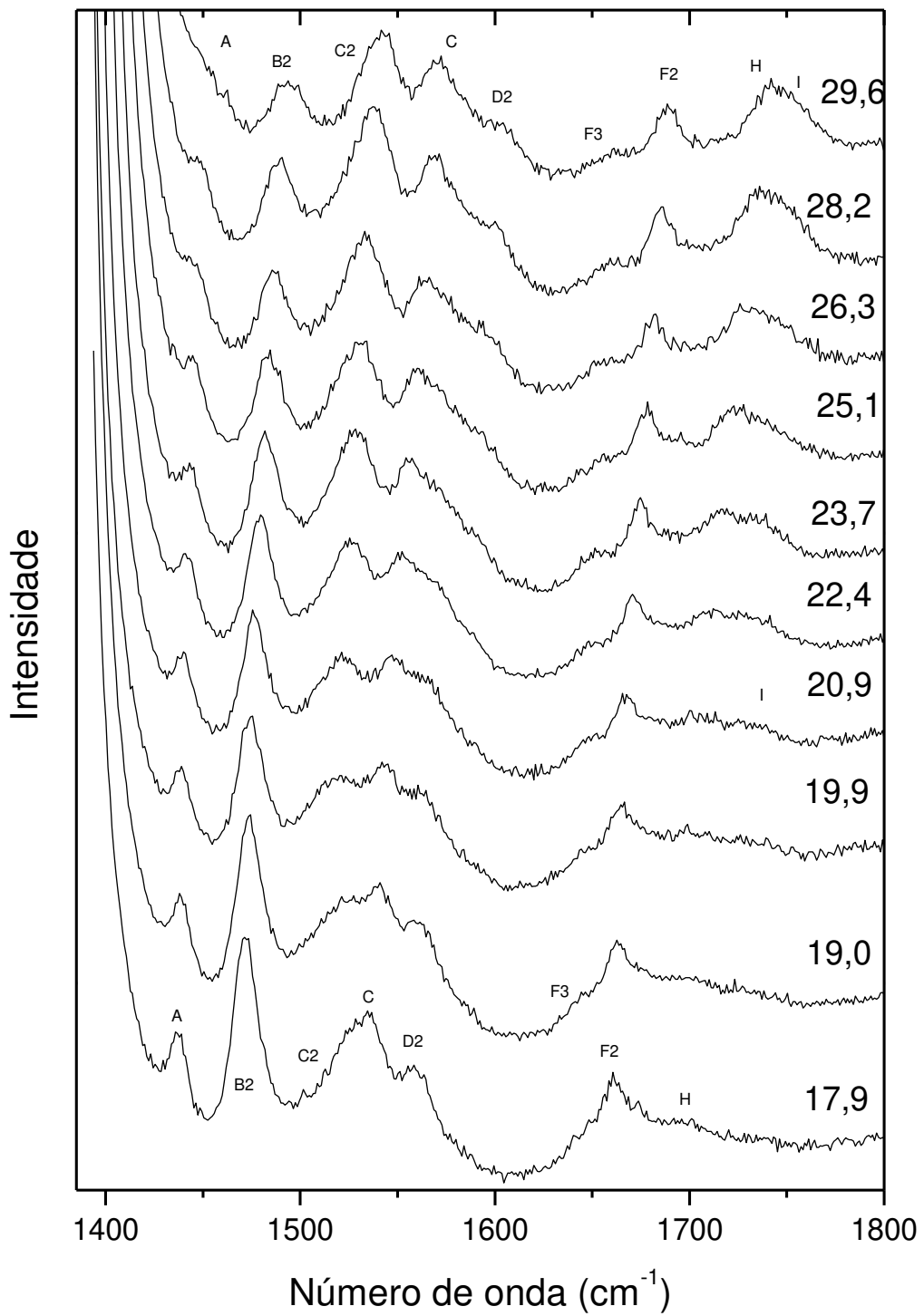


Figura 4.20: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 1400 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 17,9 e 29,6 GPa.

No espectro de 17,0 GPa vislumbra-se o nascimento de uma banda identificada por C2 situada em torno de  $1523\text{ cm}^{-1}$  (observe-se que tal banda está ausente nos espectros obtidos abaixo desta pressão). Essa nova banda vai ganhando intensidade de tal forma que em  $P = 29,6\text{ GPa}$  se constitui no pico mais intenso em todo o intervalo espectral da figura. Lembramos que inicialmente a banda C que está se separando em duas nesse valor de pressão aparecia como um pequeno ombro da banda B associada ao  $\nu_s(\text{CO}_2)$  no espectro de 0,0 GPa e estava associada com uma vibração do tipo deformação assimétrica do  $\text{CH}_2$ ,  $\delta_A(\text{CH}_2)$ . Por conta disso, identifica-se tentativamente essa nova banda como uma vibração do tipo  $\delta_A(\text{CH}_2)$ .

Outro resultado significativo é o aparecimento de banda H, larga e de baixa intensidade em aproximadamente  $1700\text{ cm}^{-1}$  no registro de 17,9 GPa, o qual evolui até a máxima pressão atingida nos experimentos. No espectro de 20,9 GPa em  $\sim 1737\text{ cm}^{-1}$  nasce um outro pico, largo e de baixa intensidade que é visível até 29,9 GPa. Os modos normais encontrados nesta região são tipicamente associados com vibrações do tipo deformação assimétrica do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\delta_A(\text{NH}_3^+)$ . Num estudo realizado num cristal de  $\alpha$ -glicina apenas a aplicação de baixos valores de pressão já era suficiente para fazer com que essa banda de baixa intensidade não fosse mais visível nos espectros Raman (Murli *et al.*, 2003). Similarmente, estudos realizados na L-cisteína e na DL-cisteína sob altas pressões não foram capazes de acompanhar o comportamento dos modos de deformação do  $\text{NH}_3^+$ , uma vez que eles possuíam baixíssimas intensidades nos espectros Raman (Minkov *et al.*, 2008). De qualquer forma, das nossas observações no cristal de LAM podemos admitir a hipótese de que as altas pressões induzem certa desordem na unidade  $\text{NH}_3^+$ , haja vista o aumento da largura de linha de uma das bandas associada a essa unidade estrutural.

A Figura 4.21 oferece a evolução das frequências Raman da LAM com a pressão para os modos no intervalo de frequência entre  $1400$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Nesta figura são bastante nítidas as mudanças de comportamento das frequências nas transições de fase em 9,9 e em aproximadamente 16 GPa. De uma maneira geral, em todas as regiões espectrais percebe-se que a fase 9,9 – 16 GPa é muito bem definida. Na fase de pressão maior do que 16 GPa todas as bandas apresentam uma variação positiva das frequências com a pressão.

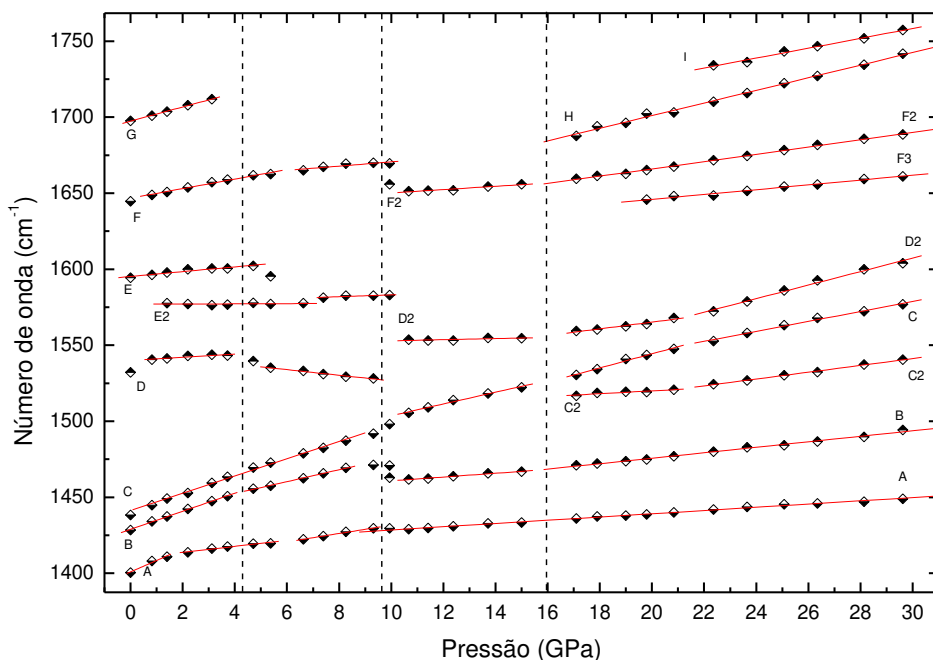


Figura 4.21: Gráfico da frequência *versus* pressão dos modos da LAM no intervalo espectral entre 1400 e 1750  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa.

A Figura 4.22 expõe de modo evidente a evolução dos espectros Raman da LAM no intervalo de frequência entre 2850 a 3400  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas que não aparecem totalmente nos registros em 3400  $\text{cm}^{-1}$  serão discutidas separadamente mais à frente. Essa região engloba modos de vibração que foram identificados nos experimentos e análises realizadas por (Moreno *et al.*, 1999) da seguinte forma:  $\nu_S(\text{NH}_3^+)$ , de baixa intensidade, que está identificado no espectro de 0,8 GPa como modo A em  $\sim 2921 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_S(\text{CH}_2)$ , estiramento simétrico do  $\text{CH}_2$ , denominado modo C que nesta figura é observado em  $\sim 2953 \text{ cm}^{-1}$ ; o estiramento do CH,  $\nu(\text{CH})$ , modo B, o qual é observado em 2935  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_A(\text{CH}_2)$ , estiramento assimétrico do  $\text{CH}_2$ , modo D, observado em 2953  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_A(\text{NH}_3^+)$ , estiramento assimétrico do  $\text{NH}_3^+$ , modo E, que é observado em 3115  $\text{cm}^{-1}$ .

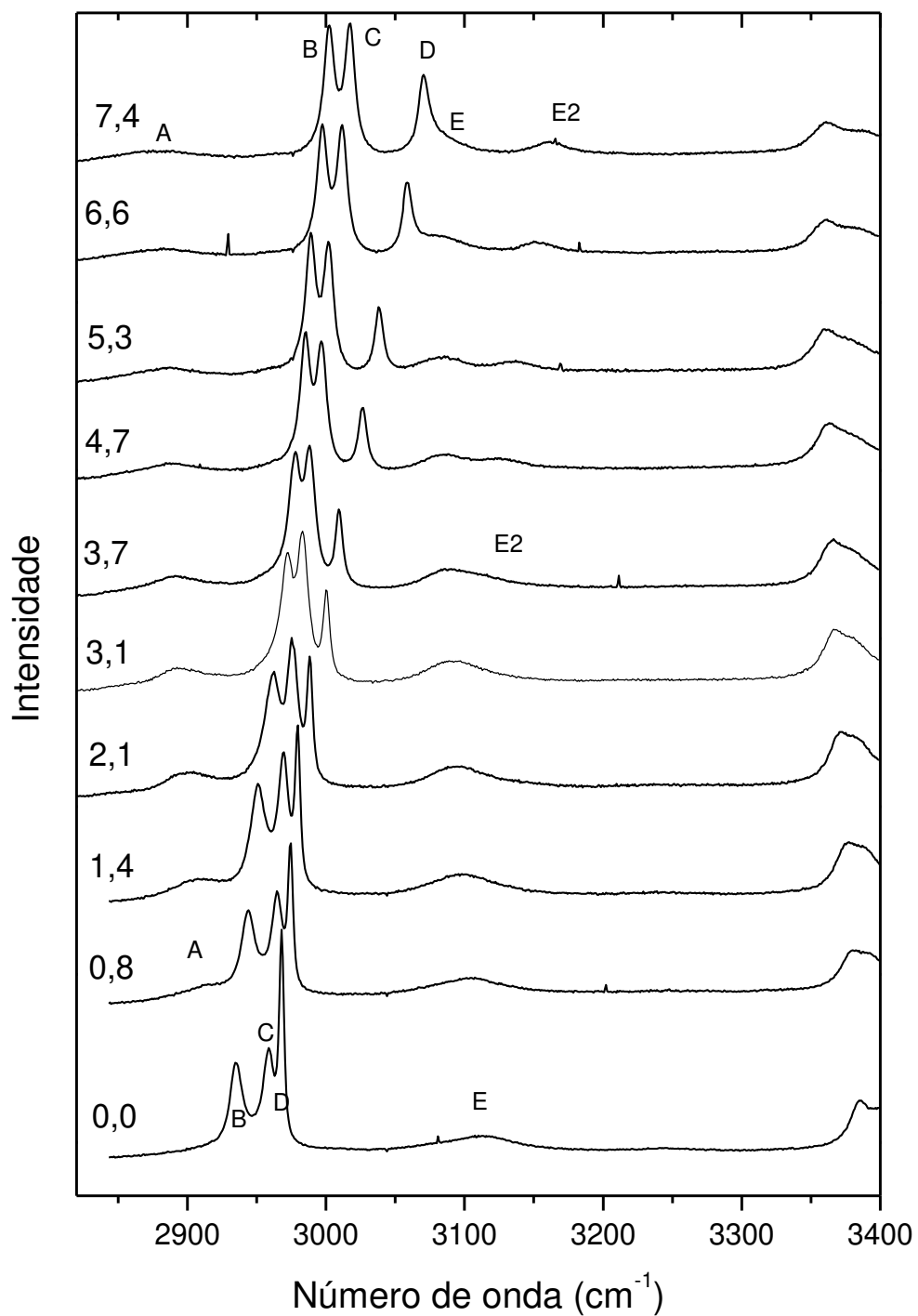


Figura 4.22: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 2850 e 3400  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 0,0 e 7,4 GPa.

Na região espectral acima de  $2800\text{ cm}^{-1}$ , muitos efeitos relevantes já foram observados em outros cristais de aminoácidos quando submetidos a condições de altas pressões. Na L-metionina, que foi estudada até a pressão de 4,7 GPa, quando aumenta-se a pressão ocorre *splitting* (separação) de bandas associadas às vibrações do tipo estiramentos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}$ , etc., conforme especificado no parágrafo anterior (Lima *et al.*, 2008). Na investigação de um cristal de L-leucina submetido a altas pressões também foi possível observar a separação de bandas e o aparecimento de outro pico em torno de  $2850\text{ cm}^{-1}$  (Façanha Filho *et al.*, 2008). Quando a L-valina é comprimida, observa-se a separação de uma banda localizada no intervalo  $2900 - 3000\text{ cm}^{-1}$ , pico esse que deve estar associado a uma vibração de estiramento  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CH}$  (Silva *et al.*, 2009). Finalmente, foi reportado na literatura que a L-isoleucina sob condições de altas pressões apresenta separação de bandas na região espectral aqui analisada (Sabino *et al.*, 2009).

De uma forma geral, foi descrito num estudo teórico que as intensidades das bandas vibracionais na região de grandes números de onda (em torno de  $3000\text{ cm}^{-1}$ ), tanto no Raman quanto no infravermelho, dependem da conformação das moléculas de aminoácidos, pelo menos no caso da L-metionina (Cao *et al.*, 2002). Tal conformação está definida em termos de três ângulos diedrais,  $\chi^1$ ,  $\chi^2$  e  $\chi^3$ , onde estes parâmetros dizem respeito aos ângulos formados pelos átomos numerados e apresentados na Figura 4.23. Assim,  $\chi^1$  é o ângulo formado por  $\text{N6} - \text{C4} - \text{C10} - \text{C13}$ ,  $\chi^2$  é o ângulo entre os átomos  $\text{C4} - \text{C10} - \text{C13} - \text{S16}$  e  $\chi^3$  é definido pelos ângulos  $\text{C10} - \text{C13} - \text{S16} - \text{C17}$ . A partir de cálculos do tipo *ab initio* foi possível estabelecer a existência de sete formas de conformeros mais estáveis, ou seja, conformações de moléculas energeticamente favoráveis que podem acontecer na natureza no interior de uma estrutura cristalina. O fundamental para a presente discussão é que diferentes conformações da molécula implicam na existência de diferentes intensidades Raman e infravermelho para as bandas associadas a vibrações de estiramento do  $\text{CH}_3$  e do  $\text{CH}$ , além de abrir a possibilidade de aparecerem novos picos nessa mesma região. Isso significa que diferentes conformações da molécula na célula unitária podem ser explicadas, pelo menos parcialmente, por diferentes conformações dessa molécula. Então, diferentes *splittings* das bandas em altos números de

O fundamental para a presente discussão é que diferentes conformações da molécula implicam na existência de diferentes intensidades Raman e infravermelho para as bandas associadas a vibrações de estiramento do CH<sub>3</sub> e do CH, além de abrir a possibilidade de aparecerem novos picos nessa mesma região. Isso significa que diferentes conformações da molécula na célula unitária podem ser explicadas, pelo menos parcialmente, por diferentes conformações dessa molécula. Então, diferentes *splittings* das bandas em altos números de os por exemplo, a banda A, que como explicitado anteriormente, está associada a uma vibração  $\nu_S(\text{NH}_3^+)$ . À medida que o cristal é comprimido a banda claramente caminha para mais baixos números de onda. Similarmente, a banda E, também associada a uma vibração  $\nu_A(\text{NH}_3^+)$  vai para mais baixos números de onda no intervalo entre 0,0 e 3,7 GPa; acima desse valor de pressão essa banda se transforma num dubleto formado com os modos E e E2 em 3,7 GPa, apresentando posteriormente um ligeiro deslocamento para a região de mais altos números de onda.

Para justificar o acontecimento do *red-shift* apresentado nas bandas A e E associadas ao estiramento da unidade NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, fazemos a seguinte argumentação. Devido a grande compressão, as moléculas de asparagina e da água existentes na célula unitária do cristal, se aproximam. Esta aproximação proporciona de uma maneira geral uma diminuição nas dimensões nas ligações dos hidrogênios tornando-as mais fortes. Contudo, o fortalecimento nas ligações de hidrogênios implica no enfraquecimento da covalente N-H, redundando na diminuição das frequências de vibração dos estiramentos N-H que são representadas pelas bandas A e E. Uma vez que as vibrações de estiramento NH<sub>3</sub><sup>+</sup> são difíceis de serem observadas nos espectros Raman, há poucos exemplos relacionados com o tema já estabelecidos na literatura. Podemos citar, entre eles, o caso da L-leucina onde uma vibração de estiramento do NH<sub>3</sub><sup>+</sup> permaneceu praticamente com a mesma frequência no intervalo de pressão entre 0,0 e 5,15 GPa (Façanha Filho *et al.*, 2009). Fazendo-se uma comparação entre o comportamento da LAM, no estudo aqui apresentado com aquele da L-leucina, constata-se que na LAM o efeito da pressão sobre as ligações de hidrogênio parece ser muito mais efetivo.

A Figura 4.24 apresenta a evolução dos espectros Raman da LAM no intervalo de frequência 2850 – 3400 cm<sup>-1</sup> para pressões no intervalo entre 7,4 e 17,9 GPa. À medida que a pressão sobe observa-se que as bandas B e C se aproximam cada vez mais até atingir a

pressão de 10,6 GPa e a partir deste valor de pressão as bandas se afastam. Isto significa que a razão da variação da frequência com a variação de pressão desses modos se relacionam da seguinte forma  $d\omega/dP [v_S(\text{CH}_2)] > d\omega/dP [v(\text{CH})]$ . Destacamos novamente a relação da variação das intensidades das bandas B e C, associadas às vibrações  $v(\text{CH})$  e  $v_A(\text{CH}_2)$  respectivamente, com a banda D, associada à vibração  $v_A(\text{CH}_2)$ ,

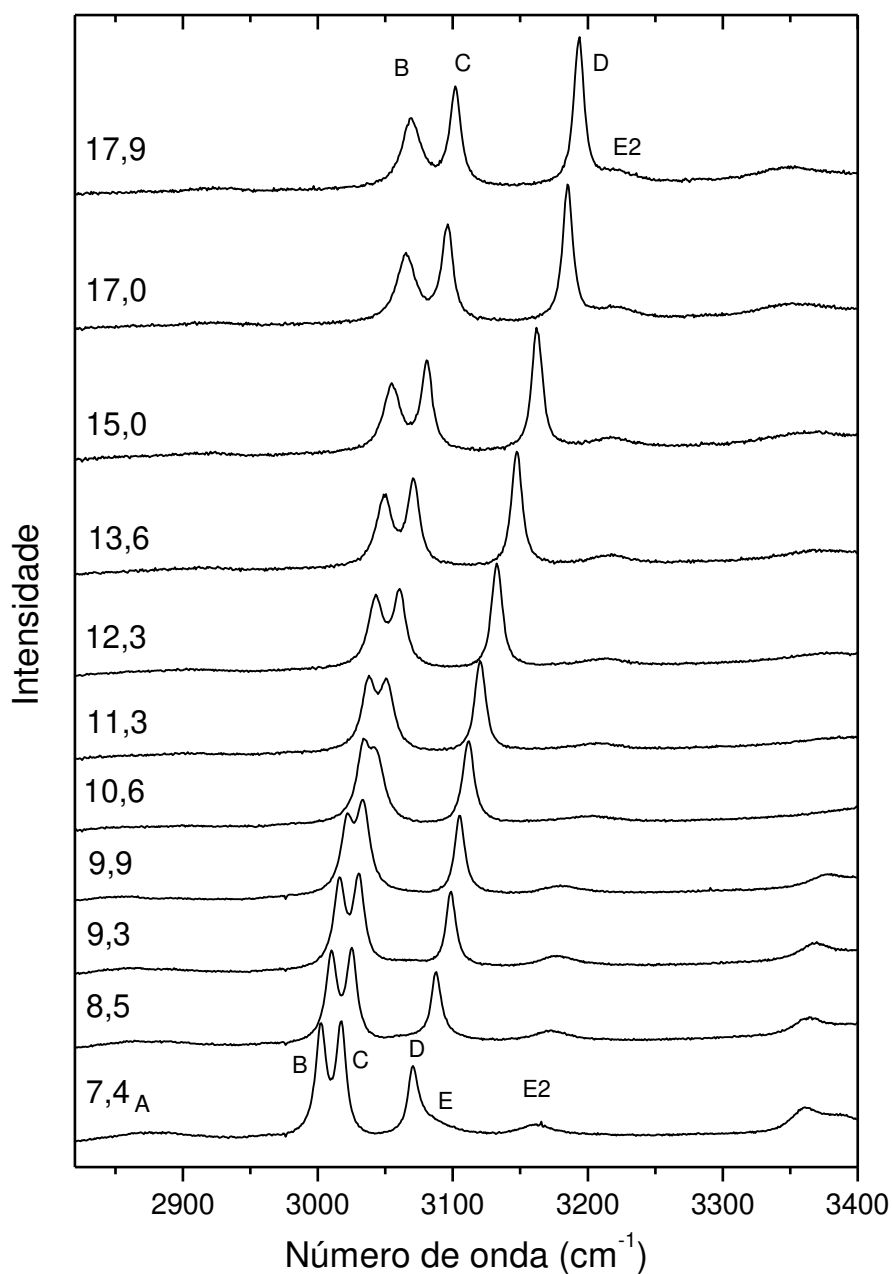


Figura 4.24: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 2850 e 3400  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 7,4 e 17,9 GPa.

que no espectro de 7,4 GPa sua intensidade é aproximadamente a metade da intensidade das outras duas bandas (associadas às vibrações  $\nu_s(\text{CH}_2)$  e  $\nu(\text{CH})$ ) e com o aumento contínuo da pressão a intensidade da banda D aumenta continuamente até ficar aproximadamente com o dobro da intensidade das outras duas em 17,9 GPa.

A Figura 4.25 evidencia a evolução dos espectros Raman da LAM no intervalo de frequência 2850 – 3400  $\text{cm}^{-1}$  para pressões no intervalo entre 17,9 e 29,6 GPa. Neste intervalo de pressão é possível perceber nos espectros Raman vários aspectos que merecem destaque. O primeiro diz respeito novamente à intensidade do modo D, associada a vibração  $\nu_A(\text{CH}_2)$ , que relativamente às bandas B e C, vai perdendo intensidade à medida que o cristal é comprimido. A banda, de mais baixa energia, que acreditamos estar associada à vibração  $\nu(\text{CH})$  por causa do salto de níveis apresenta um grande aumento de sua largura de linha, como também, as duas outras bandas mais intensas. Tal resultado traduz certa desordem cristalina, embora obviamente a ordem de longo alcance permaneça, como visto pelo comportamento das bandas na região dos modos externos. A banda E2 que surgiu no espectro de 3,7 GPa, à direita do modo D, é observada como uma assimetria do mesmo modo no registro de 7,4 GPa e assim evolui até desaparecer em 19,9 GPa, resurgindo à esquerda do modo D em 22,4 GPa e assim se mantém até 29,6 GPa. Como já citado anteriormente esse comportamento condiz com um cruzamento de bandas, isto é, a banda de mais baixa frequência caminha em direção à outra banda, se cruzam e depois se afastam, significando que  $d\omega/dP$  é diferente para os dois modos. Uma banda marcada por uma estrela no espectro de 22,4 GPa parece começar a surgir, mantendo-se com intensidade muito baixa até atingir a pressão de 29,6 GPa.

Um gráfico das frequências das bandas Raman da LAM em função da pressão no intervalo entre 2850 – 3400  $\text{cm}^{-1}$  é apresentado na Figura 4.26. Este gráfico exhibe claramente vários aspectos dignos de enfoque. Em primeiro lugar percebe-se que acima de 16 GPa a evolução das frequências das bandas D e E2, com a pressão, mostra que se cruzam em torno de 21 GPa. Observa-se também que a banda E, associada ao estiramento



assimétrico do  $\text{NH}_3^+$  observada em  $3115 \text{ cm}^{-1}$  em  $0,0 \text{ GPa}$ , e a banda D, associada ao estiramento assimétrico do  $\text{CH}_2$ , observada em  $2965 \text{ cm}^{-1}$ , se juntam em aproximadamente  $8 \text{ GPa}$ . O gráfico das frequências expõe claramente duas regiões cobertas de hachuras, onde ocorrem mudança de comportamento das bandas, entre  $3$  e  $4 \text{ GPa}$ , bem como

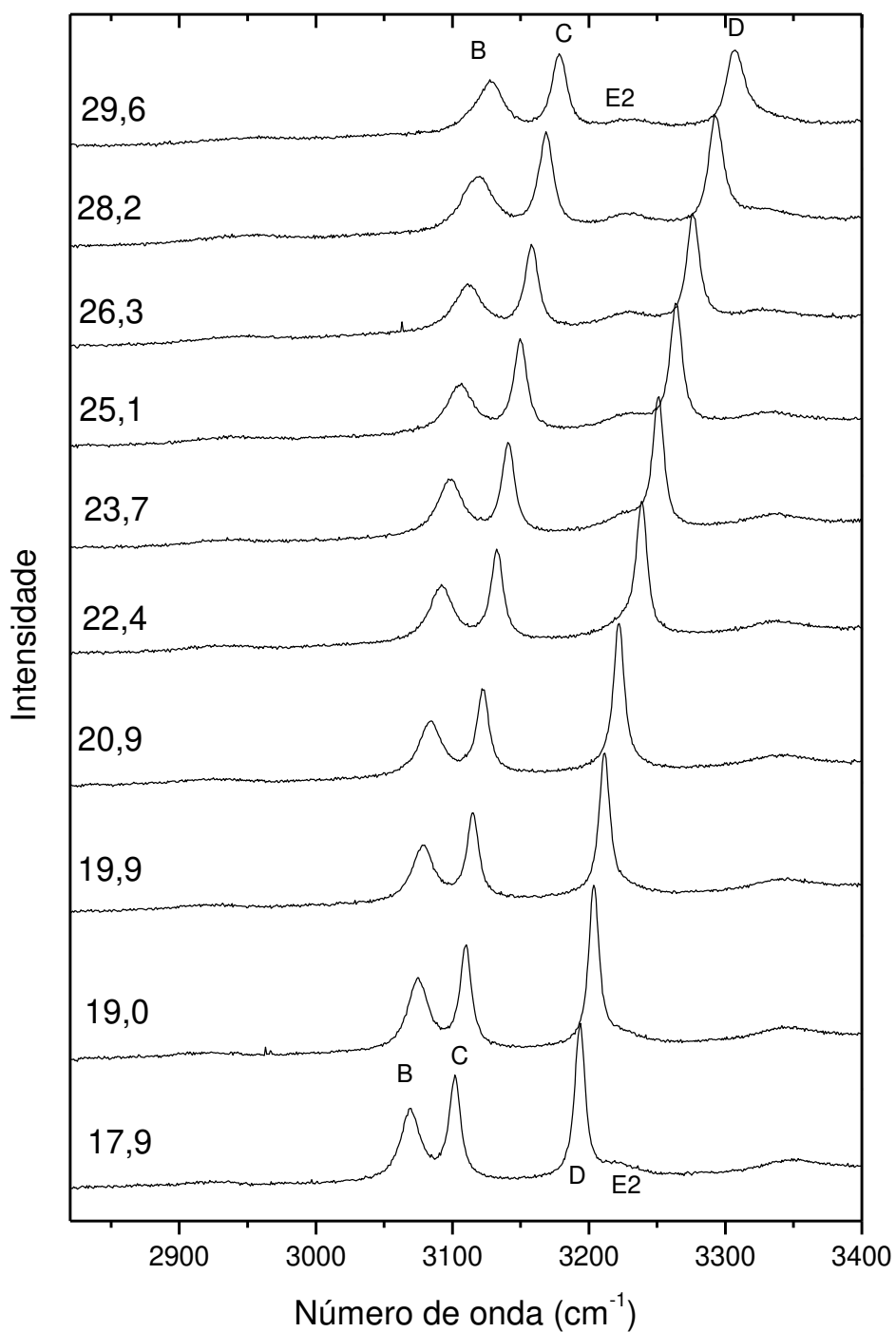


Figura 4.25: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 2850 e 3400  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 17,9 e 29,6 GPa.

entre 8 e 10 GPa, além, obviamente, das mudanças acima de 16 GPa. Em segundo lugar devemos evidenciar o fato de que a banda E, associada ao estiramento assimétrico do  $\text{NH}_3^+$ , diminui a sua frequência à medida que a pressão aumenta no intervalo entre 0 e 8 GPa. Esse enfraquecimento da energia de vibração do estiramento pode ser interpretada como um fortalecimento da ligação de hidrogênio no mesmo intervalo de pressão. Observa-se ainda que a banda A, de baixa intensidade na Figura 4.22, está associada a uma vibração de estiramento simétrico do  $\text{NH}_3^+$  em  $2921 \text{ cm}^{-1}$ , indo para mais baixas frequências com o aumento da pressão, indicando novamente um fortalecimento das ligações de hidrogênio envolvidas com as ligações  $\text{NH}_3^+$ .

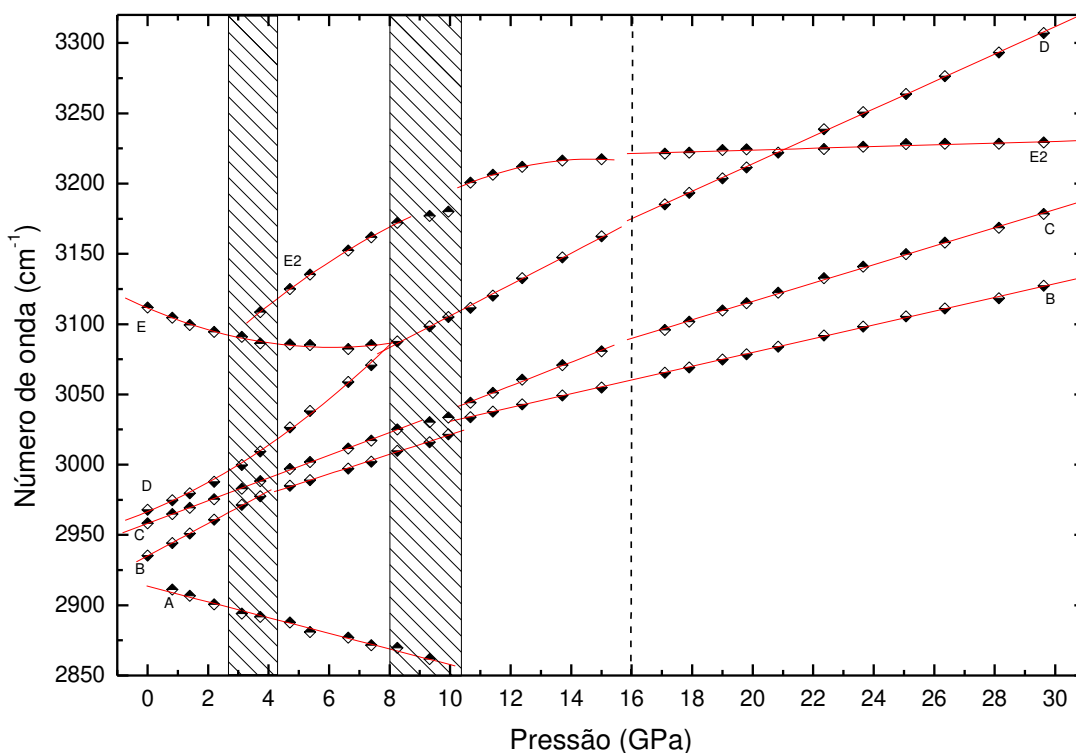


Figura 4.26: Gráfico da frequência *versus* pressão dos modos da LAM no intervalo espectral entre 2850 e 3300  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa.

A Figura 4.27 oferece a evolução dos espectros Raman da LAM no intervalo de frequência  $3300 - 3600 \text{ cm}^{-1}$  para pressões no intervalo entre 0,0 e 7,4 GPa. A banda larga no espectro registrado em  $P = 0,0 \text{ GPa}$  é composta por três bandas designadas por A, B, e C que estão associados às vibrações da molécula de água bem como à vibração do  $\text{NH}_2$  conforme descrição da Ref. (Moreno *et al.*, 1999). O modo A em  $3385 \text{ cm}^{-1}$  está associado à vibração de estiramento assimétrico  $\text{NH}_2$ ,  $\nu_{\text{A}}(\text{NH}_2)$ , o modo B em  $3407 \text{ cm}^{-1}$  está associado à vibração de estiramento simétrico da água,  $\nu_{\text{S}}(\text{H}_2\text{O})$  e o modo C em  $3441 \text{ cm}^{-1}$  está associado à vibração de estiramento assimétrico da água,  $\nu_{\text{A}}(\text{H}_2\text{O})$ . Efetivadas estas informações examinemos o comportamento destas três bandas.

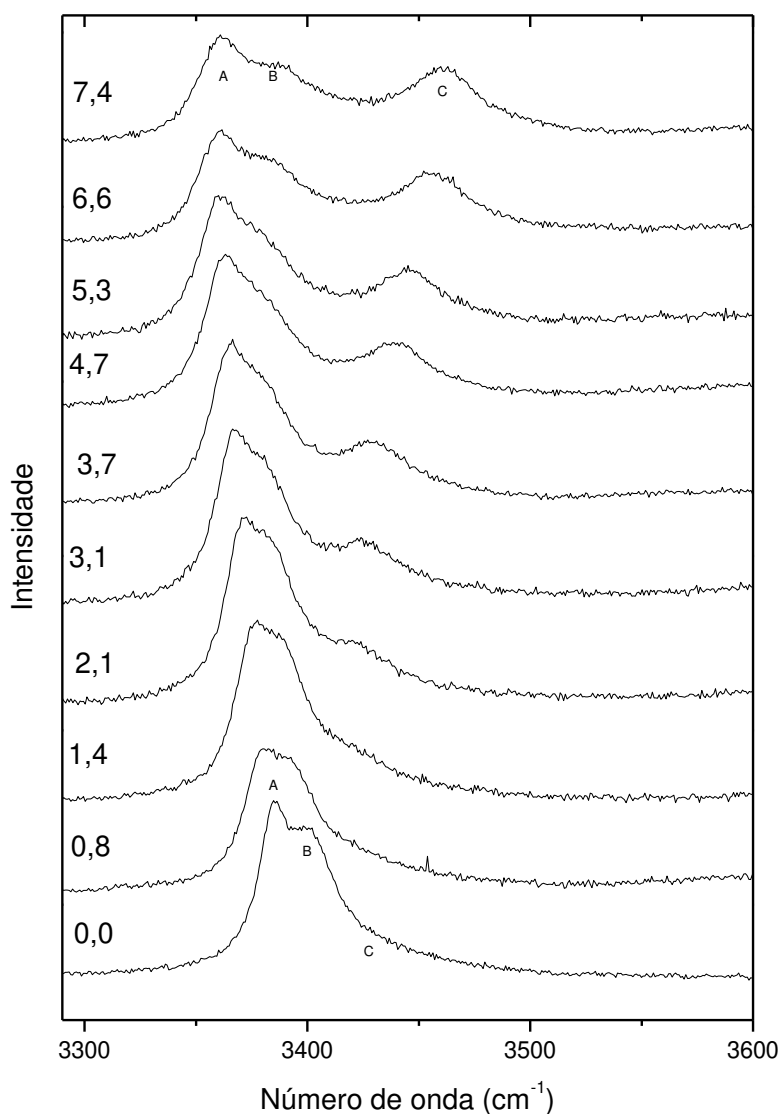


Figura 4.27: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 3300 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 0,0 e 7,4 GPa.

Aumentando-se a pressão de 0,0 até 7,4 GPa as bandas A e B, de mais baixa frequência deslocam-se para a região de mais baixa energia enquanto que a banda C, de mais alta frequência, que inicialmente possui uma intensidade muito baixa, desloca-se para a região de mais alta energia. Este comportamento é curioso pelo fato de que o deslocamento para mais baixa energia seria esperado para bandas relacionadas às vibrações envolvidas em ligações de hidrogênio. Isto é, fundamentado neste argumento seria esperado que as duas bandas de mais baixa energia estivessem associadas aos estiramentos simétrico e assimétrico da água,  $\nu_S(\text{H}_2\text{O})$  e  $\nu_A(\text{H}_2\text{O})$ , enquanto que a banda de mais alta energia fosse associada a uma vibração envolvendo a unidade  $\text{NH}_2$ .

A Figura 4.28 apresenta a evolução dos espectros Raman da LAM no intervalo de frequência 3300 – 3650  $\text{cm}^{-1}$  para pressões no intervalo entre 7,4 e 17,9 GPa. Observando-se os espectros, entre 7,4 e 9,9 GPa, percebe-se que todos os modos presentes tem suas frequências se deslocando gradativamente no sentido crescente e suas intensidades diminuem. Enquanto no intervalo de pressão anterior, as mudanças foram suaves, no intervalo entre 9,9 e 10,6 GPa uma grande mudança no perfil das três bandas é verificado. A banda B, de menor intensidade passa a ser a mais intensa no espectro de 10,6 GPa; além disso à medida que a pressão aumenta, o pico aumenta sua frequência atingindo um máximo em cerca de 13,6 GPa e então, começa novamente a diminuir lentamente sua frequência a partir de 15,0 GPa. A partir de 10,6 GPa a frequência do modo A passa a decrescer lentamente como também sua intensidade até 17,9 GPa. O pico C some entre 9,9 e 10,6 GPa e surge, pouco intenso, o modo denominado D, em aproximadamente 3376  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de 10,6 GPa. Esta banda cresce em intensidade e decresce em frequência até 17,9 GPa e em 15,0 GPa se transforma num dubleto composto pelos modos D e D2. As transformações, tão claras e contundentes, acontecidas entre 9,9 e 10,6 GPa exibe de modo evidente que no cristal de L-asparagina monohidratada acontece a mais espetacular transição de fase dentre todas aquelas que ocorrem em todo intervalo de pressão investigado nesses experimentos.

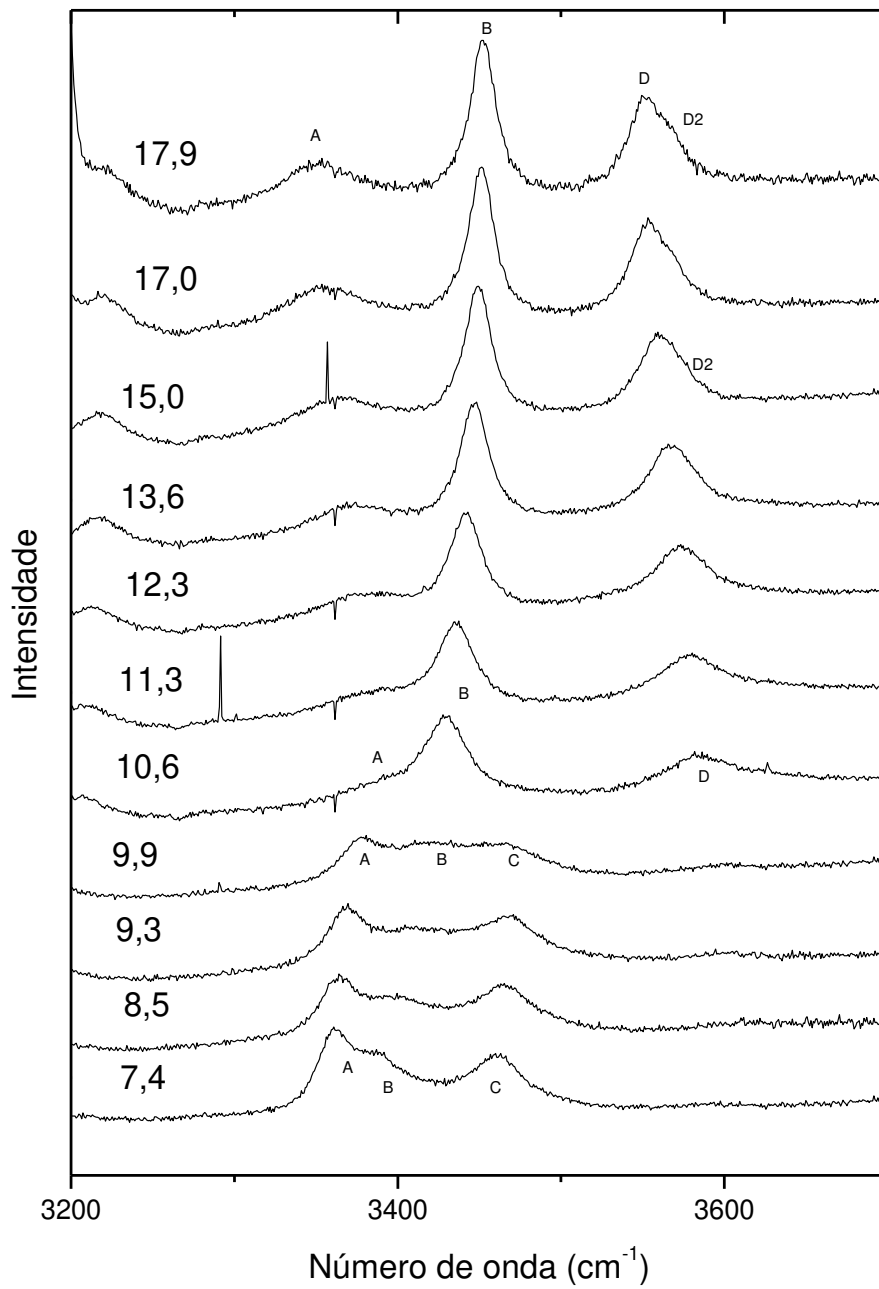


Figura 4.28: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 3300 e 3650  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 7,4 e 17,9 GPa.

A Figura 4.29 apresenta a evolução dos espectros Raman da LAM no intervalo de frequência 3300 – 3650  $\text{cm}^{-1}$  para pressões variando entre 17,9 e 29,6 GPa. A princípio é possível se observar que as bandas vão ficando com intensidades mais baixas, haja vista que a relação sinal/ruído em todos os espectros fica pior, principalmente se for comparado com os espectros apresentados na Figura 4.17. Tal resultado é esperado em todos os espectros tomados a altas pressões, mas o fenômeno se destaca com as bandas desta região espectral em particular por causa de suas baixas intensidades.

Ainda na Figura 4.29 observa-se que a banda mais intensa, que surgiu durante a transição de fase 9,9  $\rightarrow$  10,6 GPa continua sofrendo um *red-shift* até o mais alto valor de pressão obtido em nossos experimentos. Percebe-se, entretanto, que a referida banda vai diminuindo bastante sua intensidade ao mesmo tempo em que vai aumentando a largura de linha. A banda de mais baixa energia sofre um pequeno desvio para mais baixa frequência, mas a largura de linha não sofre grande variação. Finalmente, no que diz respeito ao dubleto, eles também têm suas frequências se deslocando para menores valores, embora as taxas de variações  $d\omega/dP$  dos dois picos sejam diferentes. De tal modo que em  $P = 29,6$  GPa a posição relativa entre eles é bem maior que no momento do surgimento do dubleto e por isto eles estão bem mais separados.

A Figura 4.30 configura um gráfico das frequências das bandas Raman da LAM no intervalo entre 3300 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  em função da pressão para valores entre 0,0 e 29,6 GPa. Conforme discutido anteriormente, essa região espectral engloba bandas que estão associadas à vibração de estiramento assimétrico  $\text{NH}_2$ , à vibração de estiramento simétrico da água,  $\nu_S(\text{H}_2\text{O})$  e à vibração de estiramento assimétrico da água,  $\nu_A(\text{H}_2\text{O})$ . Assim, é esperado que devido ao efeito das ligações de hidrogênio, que devem ser fortalecidas de uma maneira geral com o aumento da pressão, muitas das frequências sofram um *red-shift*, como pode ser verificado nesta figura.

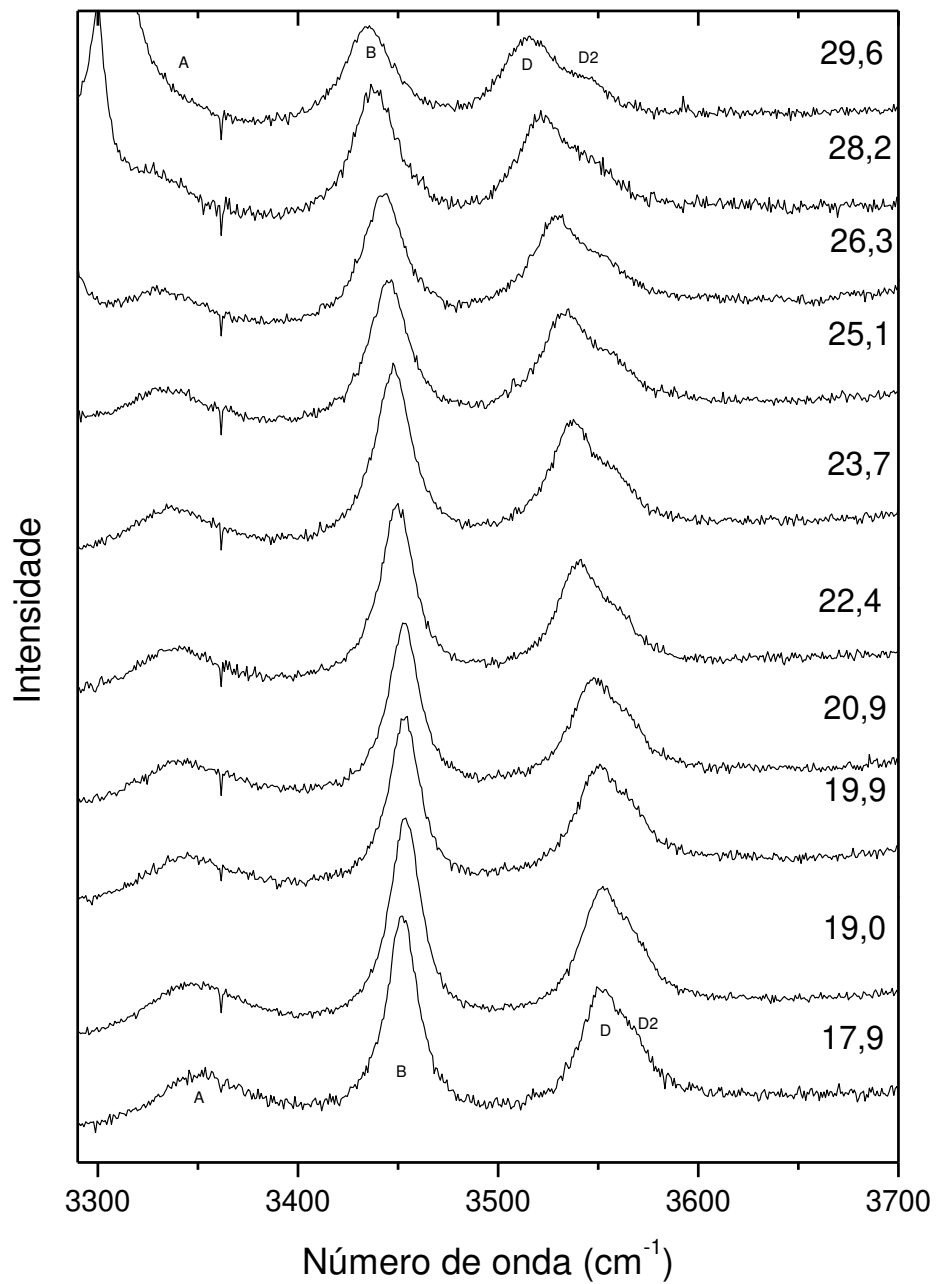


Figura 4.29: Espectros Raman da L-asparagina monohidratada no intervalo espectral entre 3300 e 3650  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 17,9 e 29,6 GPa.

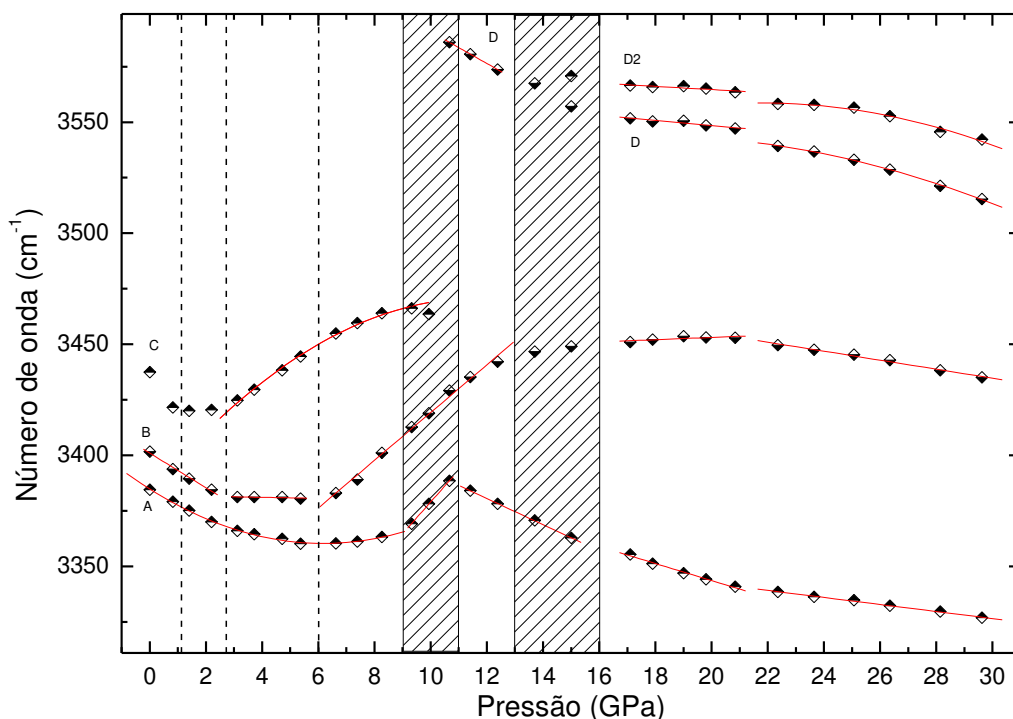


Figura 4.30: Gráfico da frequência *versus* pressão dos modos da LAM no intervalo espectral entre 3300 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa.

Devemos destacar ainda da Figura 4.30 que as bandas apresentadas nessa região espectral são bastante sensíveis às mudanças do ambiente cristalino, em particular no que diz respeito às transições de fase. Observa-se que em todas as transições de fase aferidas pelo comportamento das bandas na região de baixos números de onda, existem modificações nas frequências das bandas Raman da LAM na região entre 3300 e 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Uma vez que estas bandas envolvem ligações de hidrogênio, pode-se apreender que este



tipo de ligação deve estar envolvida diretamente com as transições de fase estabelecidas na LAM induzidas pela variação de pressão.

Finalmente, nas Tabelas 4.1 e 4.2, são apresentados os ajustes aos pontos experimentais de frequência para todos os modos normais de vibração da LAM observados na presente Tese.

TABELA 4.1. Valores experimentais da pressão em 0,0 GPa e coeficientes do ajuste  $\omega = \omega_0 + \beta P + \alpha P^2$  dos modos da L-asparagina monohidratada na fase 1 ( $P < 2,1$  GPa), fase 2 ( $3,1 < P(\text{GPa}) < 4,4$ ) e fase 3 ( $6,6 < P(\text{GPa}) < 9,9$ ). Os valores das frequências são dados em  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\beta$  em  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$  e  $\alpha$  em  $\text{cm}^{-1}/(\text{GPa})^2$ .

modo	$\omega[P(0,0)]$	Fase 1			Fase 2			Fase 3	
		$\omega_0$	$\beta$	$\alpha$	$\omega_0$	$\beta$	$\alpha$	$\omega_0$	$\beta$
A	57	57,7	4,2		57,7	4,2			
B	84	85,7	0,7		91,6	-1,7		102,9	-3,9
B2		84,8	4,6						
C	98	100,9	5,0		108,8	1,9		112,9	1,0
C2		96,1	4,7		96,1	4,7		114,3	-0,1
C3								106,7	2,9
E	118	114,7	11,8		135,6	2,9		142,4	1,2
E2					130,4	0,9			
F	133	133,5	11,7		153,8	4,0		153,8	4,0
F2					130,5	6,5		123,5	5,5
G	141								
H	150	149,8	8,6		149,8	8,6		182,6	2,8
H2								164,9	6,1
I	164	167,7	5,8						
B	296	296,7	10,8		296,7	10,8		314,5	7,4
C	340	340,4	4,5		340,4	4,5			
D	353	357,4	3,6		357,4	3,6		334,9	6,3
D2									
E	391	390,5	3,7		385,5	4,9		385,5	4,9
F		397,3	7,5		404,8	4,2		421,0	1,5
G	408	408,5	15,1	-1,6	408,5	15,1	-1,6	441,2	0,4
H	498	500,4	3,0		500,4	3,0		507,6	1,4
H2									
J	522	523,4	4,6		523,4	4,6		526,9	3,4
J2								536,0	3,5
K	568	570,9	1,9		570,9	1,9		570,6	1,6
L	602	602,4	3,4		602,4	3,4		605,8	2,3
M	610	609,9	3,5		609,9	3,5		613,4	2,4
N		651,1	6,2		651,1	6,2		666,5	2,4
N2									
O		666,2	3,6		666,2	3,6		667,0	3,9
P		670,3	16,3		695,8	7,5			

P2					709,2	8,5			
B	800	799,9	4,3	-0,4	803,5	1,3			
B2					807,5	1,9		807,5	1,9
C	826	829,4	7,1		829,4	7,1		845,5	3,0
D	838	838,9	5,8		838,9	5,8		844,0	4,4
E	888	889,9	2,3		889,9	2,3		886,9	2,6
F	909	912,2	3,1		912,2	3,1		908,5	3,3
G	913	913,2	6,1	-0,4	913,2	6,1	-0,4	919,9	2,6
H	1003	1004,1	6,1		1014,9	2,0		1014,9	2,0
H2					1014,3	3,7		1014,3	3,7
I	1077	1077,4	4,8		1087,8	0,8			
J	1101	1103,5	0,3		1103,5	0,3		1103,5	0,3
K	1143	1143,0	3,6		1143,0	3,6		1148,3	2,6
L	1152	1152,5	2,9		1152,5	2,9			
M					1149,6	-2,8		1149,6	-2,8
N								1123,3	4,4
A	1400	1400,0	7,6		1409,9	1,9		1404,0	2,8
B	1428	1428,9	5,9		1428,9	5,9		1436,9	3,9
B2									
C	1438	1441,3	5,7		1441,3	5,7		1441,3	5,7
C2									
D	1432	1540,0	1,0		1540,0	1,0		1544,9	-1,8
D2									
E	1594	1595,2	1,6		1595,2	1,6			
E2					1576,9	0,1		1576,9	0,6
F	1645	1646,7	3,1		1646,7	3,1		1656,8	1,4
G	1698	1697,4	4,6						
A		2913,5	-5,6		2913,5	-5,6		2913,5	-5,6
B	2935	2935,1	19,5		2935,1	19,5		2951,4	6,9
C	2958	2958,1	8,1		2958,1	8,1		2958,1	8,1
D	2968	2966,6	8,8	0,7	2966,6	8,8	0,7	2966,6	8,8
E	3112	3111,5	-9,2	0,8	3111,5	-9,2	0,8	3111,5	-9,2
E2					3034,5	22,6	-0,7	3034,5	22,6
A	3385	3384,8	-7,9	0,6	3384,8	-7,9	0,6	3384,8	-7,9
B	3402	3401,0	-8,0		3382,0	-0,2		3311,7	10,8
C	3438				3383,4	14,9	-0,6	3383,4	14,9
D									
D2									

TABELA 4.2. Valores experimentais da pressão em 0,0 GPa e coeficientes do ajuste  $\omega = \omega_0 + \beta P + \alpha P^2$  dos modos da L-asparagina monohidratada na fase 4 ( $10,6 < P(\text{GPa}) < 15,0$  GPa), fase 5 ( $17,0 < P(\text{GPa}) < 22,4$ ) e fase 6 ( $25,1 < P(\text{GPa}) < 29,6$ ). Os valores das frequências são dados em  $\text{cm}^{-1}$ , dos coeficientes  $\beta$  em  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$  e  $\alpha$  em  $\text{cm}^{-1}/(\text{GPa})^2$ .

modo	$\omega[P(0,0)]$	Fase 4			Fase 5		Fase 6		
		$\omega_0$	$\beta$	$\alpha$	$\omega_0$	$\beta$	$\omega_0$	$\beta$	$\alpha$
K		17,2	5,2		61,9	1,9	61,9	1,9	
K2					74	0,9	57	1,7	
L		35,6	4,9		66,8	2,8	75,8	2,1	
M		52,6	4		64,9	3,3	90,4	2,2	
N		80	4		114,4	1,9			
N2					100	2,2	106,8	1,9	
N3									
O		131,7	2,2		127,3	2,4	107,1	3,5	
O2					115,8	2,7	115,8	2,7	
O3							76,2	4	
P		122,7	3,7		125,7	3,3	146	2,4	
Q		136,2	4,0		157,3	2,4	162,3	2,3	
Q2							169,5	2,3	
A		302,5	4,1		291,4	4,9	291,4	4,9	
A2					284,2	4	284,2	4,0	
D2					407	1,4	407	1,4	
H	498	492	2,2		499,6	1,2	471,1	2,6	
H2		500,6	3,1		464,5	4,8	506,1	3,1	
J2		566,3	1,0		552,7	1,9			
J3		538,9	4,6		538,9	4,6	632,3	0,2	
L	602	618,9	0,7		605,4	1,8	604,8	1,8	
M	610	609,5	2,4		609,5	2,4	591,7	2,8	
N		660,8	2,5		660,8	2,5			
N2		683,3	2		683,3	2	683,3	2,0	
O		667	3,9		622,2	7,2	622,2	7,2	
B2		810,8	1,2		810,8	1,2	782,4	2,5	
C	826	840,9	2,8		840,9	2,8	840,9	2,8	
D	838	841	4,1		841	4,1	852,2	3,6	
E	888	888,4	2,1		888,4	2,1			
G		919,9	2,6		914,1	3,1	914,1	3,1	

G2						925,1	1,9		
H	1003	1007,1	2,1						
H2		1002,5	3,9		1002,5	3,9			
I	1077	1091,8	-0,8		1047,6	2			
M		977,4	25,3	-0,9	1127,9	2,3	1127,9	2,3	
N		1123,3	4,4		1123,3	4,4			
A	1400	1417,8	1,1		1417,8	1,1	1417,8	1,1	
B	1428								
B2		1448,4	1,2		1439,7	1,8	1439,7	1,8	
C	1438	1465	3,9		1451,1	4,7	1480,3	3,3	
C2					1501,5	0,9	1473,9	2,2	
D2		1549,3	0,4		1520,9	2,2	1473,8	4,5	
F2		1639,3	1,1		1618	2,4	1618	2,4	
F3					1614,2	1,6	1614,2	1,6	
H					1617,9	4,2	1617,9	4,2	
I							1661	3,2	
B	2935	2981,8	4,9		2981,8	4,9	2981,8	4,9	
C	2958	2954,8	8,4		2985	6,6	2985	6,6	
D	2968	2994	11,2		3018,5	9,8	3018,5	9,8	
E2		2992	30,6	-1,0	3211,5	0,6	3211,5	0,6	
A	3385	3451,2	-5,6		3420	-3,8	33,7	-1,6	
B	3402	3311,7	10,8		3442,9	0,5	3495,5	-2	
C	3438								
D		3662,1	-7,1		3571,3	-1,1	3485	6,8	-0,2
D2					3579	-0,7	3427,1	12,1	-0,3

Antes de discutir o que acontece com os espectros Raman da LAM quando a pressão é relaxada do valor máximo até atingir novamente a pressão atmosférica, é importante discutir a hidrostaticidade do ambiente da amostra quando a mesma foi submetida às pressões mais altas. Sabe-se que em alguns experimentos as condições da câmara de pressão estão produzindo um ambiente não-hidrostático, ou seja, o líquido compressor ou mesmo a distância entre os diamantes estando quase igual à espessura da amostra pode produzir uma grande componente uniaxial sobre o espécime em estudo. Dessa forma, o resultado que se observa no experimento é o efeito de uma pressão uniaxial, e não de uma pressão hidrostática.

No caso do presente experimento, as medidas foram realizadas com o argônio líquido como meio compressor. Um estudo recente (Klotz *et al.*, 2009) mostrou que para esse meio compressor o limite de hidrostaticidade é de  $\sim 10$  GPa. Uma vez que não existe consenso na literatura sobre esse limite de hidrostaticidade, em todos os diversos pontos de pressão as linhas R1-R2 do rubi, que são originadas da transição eletrônica  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  do  $\text{Cr}^{3+}$  na matriz  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foi registrada. É conhecido que quando o rubi encontra-se num ambiente não-hidroestático as duas linhas ficam bastante deformadas. Para mostrar que isso não aconteceu durante os nossos experimentos e confirmar que, apesar de termos atingido 29,6 GPa o ambiente era hidrostático, na Figura 4.31 apresentamos as linhas R1-R2 do rubi em três diferentes valores de pressão: em 0,0, no começo do experimento; em 15,0 GPa, no meio do experimento e em 29,6 GPa, no final do experimento. Em todos eles, percebe-se que as linhas estão bem finas, confirmando assim a hidrostaticidade do ambiente.

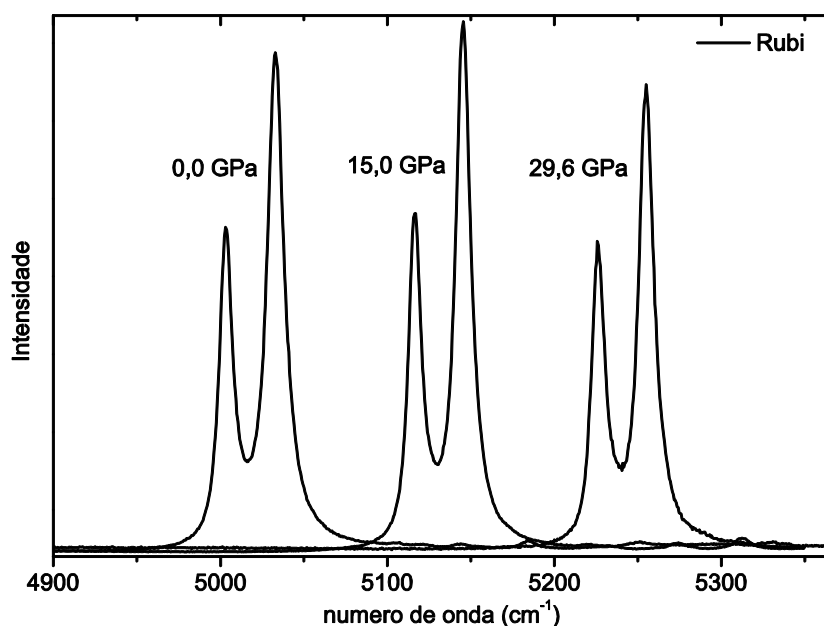


Figura 4.31: Espectros de luminescência do rubi para três diferentes valores de pressão. Percebe-se de uma forma muito clara que em todas as pressões as linhas R do rubi encontram-se bastante finas, confirmando a hidrostaticidade do ambiente onde se encontrava a amostra de LAM.

Outro ponto importante na análise das transições de fase é descobrir se os processos são reversíveis ou irreversíveis. Na verdade, é possível que uma mesma transição de fase, dependendo do valor máximo de pressão atingido nos experimentos, seja reversível numa determinada situação, e irreversível numa outra situação. Para citar apenas um exemplo que ilustra este curioso fato, consideremos o caso do  $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$  que foi estudado sob pressão hidrostática (Feio *et ao.*, 2004). Por um lado, estudo de espalhamento Raman nesse material com a aplicação de pressão de até 6 GPa mostrou que o material se amorfiza mas se a pressão for retirada ele retorna à sua forma cristalina. Entretanto, se o material for submetido a pressões de até 20 GPa, como mostraram medidas realizadas por difração de raios-X, o material não retorna à sua forma cristalina, mesmo quando a pressão é relaxada até 1 atm.

### **Sobre a reversibilidade das transições de fase**

Com o objetivo de investigar a reversibilidade das transições de fase apresentadas pelo cristal de LAM fizemos medidas de espalhamento Raman, baixando a pressão desde 29,6 GPa, o valor máximo atingido nos experimentos, até a pressão atmosférica. A Figura 4.32 apresenta a evolução dos espectros Raman na região entre 50 e 275  $\text{cm}^{-1}$  para experimentos de compressão (lado direito) e experimentos de descompressão (lado esquerdo). Nesta região espectral observa-se que todas as mudanças são reversíveis, afora o fato de que nos espectros obtidos durante a compressão alguns picos encontram-se ligeiramente mais largos. Isto é consequência da introdução de defeitos durante o processo de compressão. Observa-se também que existe um grande espalhamento Rayleigh para  $P < 7,7$  GPa nos espectros registrados na descompressão, que também pode ser explicado pelos defeitos produzidos durante a aplicação de pressão no material.

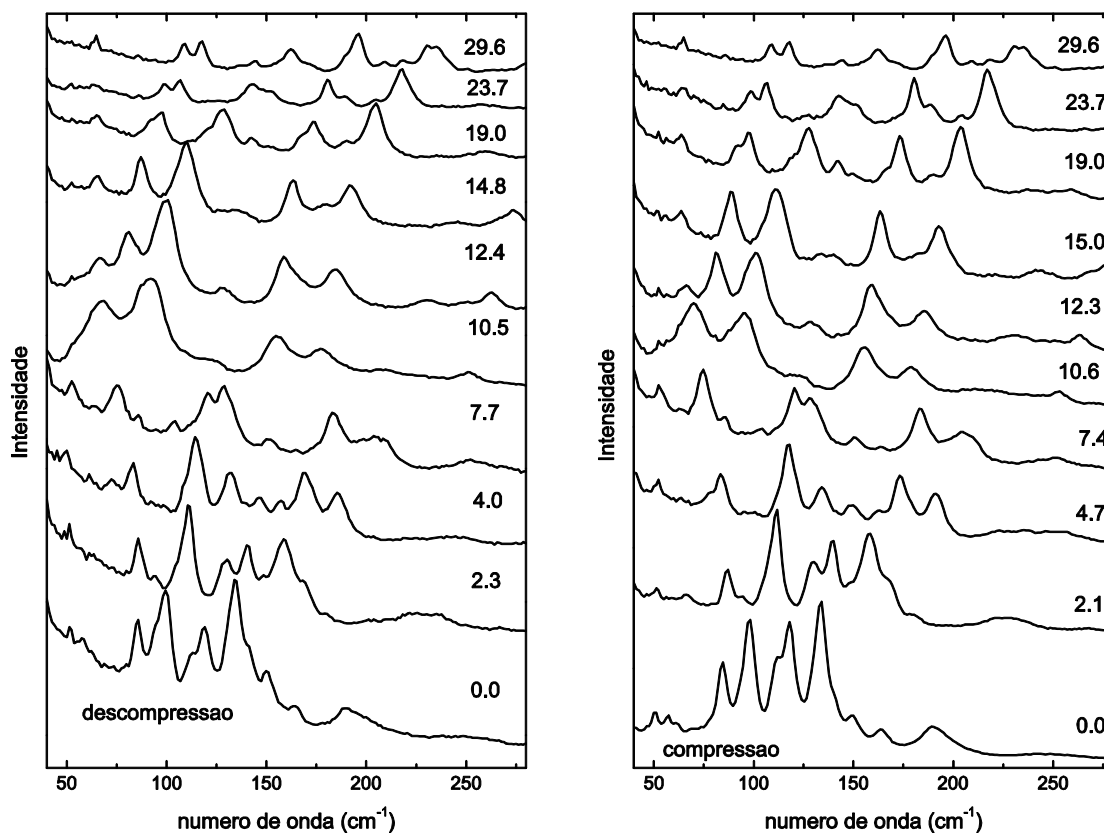


Figura 4.32: Espectros Raman da LAM no intervalo entre 50 e 275  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa num experimento de compressão (painel da direita) e num experimento de decompressão (painel da esquerda).

A Figura 4.33 apresenta espectros Raman da LAM na região entre 3300 e 3800  $\text{cm}^{-1}$  para experimentos de compressão (lado direito) e experimentos de decompressão (painel esquerdo). Como já discutido anteriormente nesta região são encontrados os modos associados a vibrações da água. Observa-se que aproximadamente nos mesmos valores de pressão, tanto num caso quanto no outro, os espectros são aproximadamente os mesmos. Isso demonstra que as transições de fase são reversíveis e que também não existe grande histerese. Como nos espectros apresentados na Figura 4.32, percebe-se que as bandas registradas durante a compressão são ligeiramente mais largas, confirmando que o ato de compressão introduz certa desordem no material, como é esperado, uma vez que o cristal atingiu uma pressão muito alta.

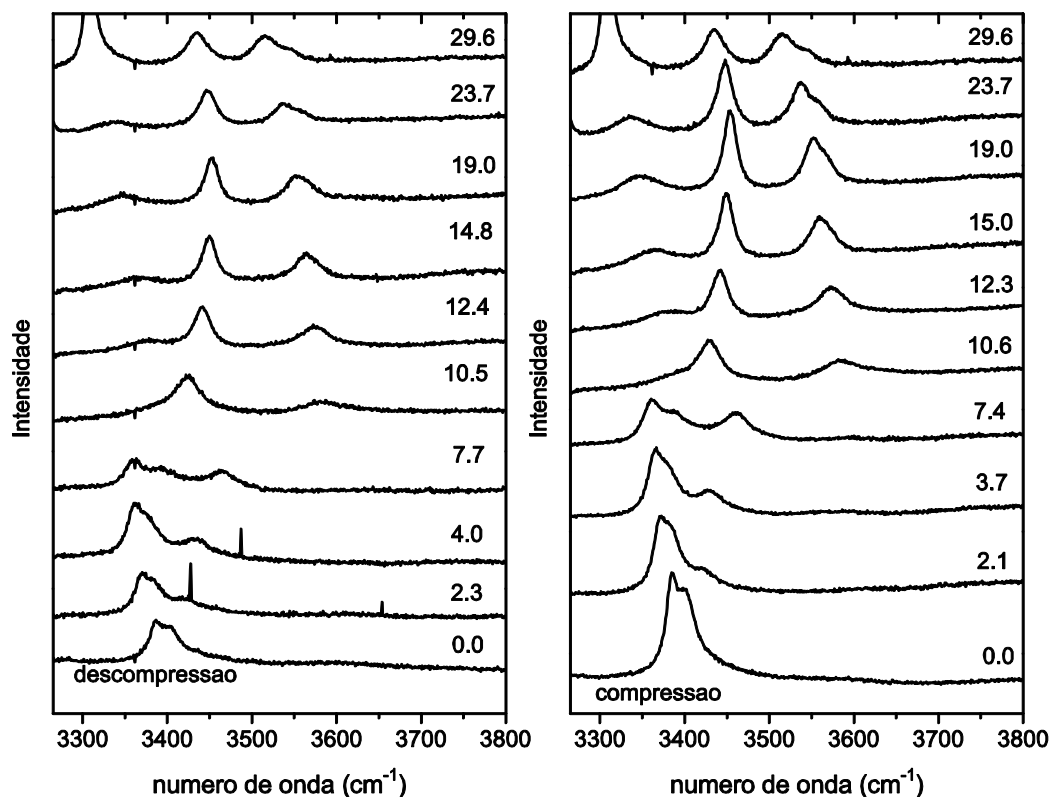


Figura 4.33: Espectros Raman da LAM no intervalo entre 3300 e 3800  $\text{cm}^{-1}$  para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa num experimento de compressão (painel da direita) e num experimento de descompressão (painel da esquerda).

### Sobre as transições de fase

A largura de linha pode fornecer informações sobre interações que ocorrem com os fônons. De uma maneira geral, a largura de linha está associada a processos de amortecimento dos fônons (*phonon damping*) que podem ser atribuídos a defeitos, interação fônon-fônon, interação fônon-spin, interação fônon-campo cristalino, entre outros (Balkanski *et al.*, 1983; Laverdiere *et al.*, 2006). Obviamente, para um determinado cristal, nem todos estes fenômenos estarão presentes simultaneamente, ou se isso ocorrer será para casos bem particulares.



De uma maneira geral contribuições para a largura de linha com a variação de temperatura podem ser originados principalmente por contribuições anarmônicas fônon-fônon ou mesmo contribuições spin-fônon, se o material for magnético. Assim, a contribuição para a largura de linha com a suposição de espalhamento com dois fônons de frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$  é:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + A \{ 1 + 1/(\exp x_1 - 1) + 1/(\exp x_2 - 1) \},$$

onde  $x_1 = hc\omega_1/k_B T$ ,  $x_2 = hc\omega_2/k_B T$ ;  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.  $\Gamma_0$  responde pelo alargamento que surge de outros fatores diferentes daquele do decaimento de fônon, como defeitos estruturais e composicionais. O coeficiente  $A$  é um parâmetro ajustável que responde pela intensidade das interações fônon-fônon.

Nas situações nas quais um material está sendo submetido a altas pressões, a variação da largura de linha não deve ser por causa da mudança de temperatura, mas sim pela introdução de defeitos em virtude da aplicação da pressão. Como é sabido, a aplicação de pressão obriga que os íons e moléculas se aproximem uns dos outros. Eventualmente, dependendo da dinâmica do processo, não é possível que os íons ou moléculas ocupem as posições corretas esperadas para uma determinada simetria cristalina. Isto significa a introdução de defeitos na matriz cristalina. Em situações extremas, mesmo admitindo-se um processo lento de compressão, os íons e moléculas podem ocupar posições nas quais a ordem de longo alcance deixa de existir – têm-se então um processo de amorfização (Huang *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2003; Tse *et al.*, 1999; Mishima *et al.*, 2002, Deb *et al.*, 2001). Entre os cristais de aminoácidos o único que apresentou amorfização sob pressão até o momento foi a L-alanina, processo esse que ocorre em 15 GPa (Funnell *et al.*, 2011). Para os modos de estiramento que envolvem estruturas participantes de ligações de hidrogênio, o alargamento das linhas Raman pode ser entendido como associado a acréscimos da constante de força, produzidas por flutuações nas ligações de hidrogênio (Moreno *et al.*, 1996).

A fim de investigar o comportamento da largura de linha de uma banda particular, foi feita a análise que será apresentada a seguir. A Figura 4.34 apresenta o comportamento

da largura de linha da banda ( $\Gamma$ ) associada à  $\nu_A(\text{CH}_2)$  na LAM no intervalo de pressão entre 0,0 e 29,6 GPa. Esta banda foi escolhida porque num grande intervalo de pressão ela aparece bastante separada de outras bandas, o que fornece uma melhor precisão no ajuste dos dados experimentais. Da Figura 4.34 apreende-se que o comportamento da largura de linha não pode ser fitado por uma função linear, nem tampouco por uma alguma função simples. Aparentemente existem no mínimo três diferentes regimes que devem estar associados com diferentes fases do material, embora o número de fases observadas acima de 2,1 GPa seja de seis. Em outras palavras, os diferentes regimes que governam o comportamento da banda D nas Figuras 4.22, 4.24 e 4.25 não coincidem exatamente com as diferentes fases do material. A título de comparação, ainda na Figura 4.34, colocou-se linhas tracejadas representando os pontos de transição de fase apresentadas pelo material. Isto indica que diferentes mecanismos são responsáveis pelas diversas transições de fase, o que será discutido mais adiante.

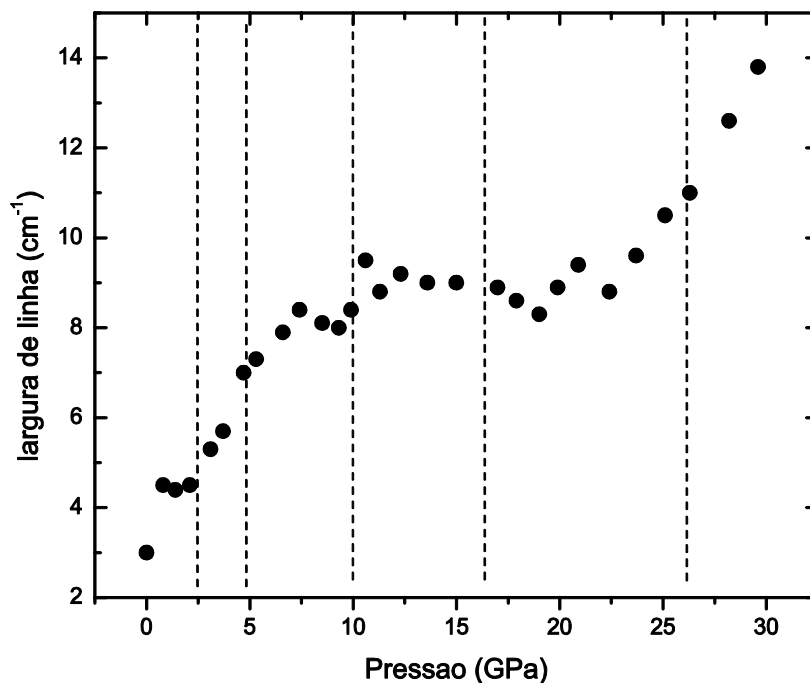


Figura 4.34: Largura de linha da banda originalmente associada à vibração do tipo  $\nu_A(\text{CH}_2)$  na LAM para pressões entre 0,0 e 29,6 GPa. As linhas tracejadas indicam as separações de fase de acordo com a discussão anterior.

Sabe-se que as transições de fase em sistemas com ligação de hidrogênio podem ser explicadas de diferentes maneiras: (i) conformação molecular na célula unitária; (ii) modificação nas ligações de hidrogênio; (iii) mudança estrutural com modificação do grupo espacial do cristal. Na maioria das vezes o entendimento do que está ocorrendo em uma transição de fase é conseguido com o auxílio de medidas de espectroscopia Raman em conjunto com medidas de difração de raios-X. Embora tenhamos apresentado medidas apenas com um tipo de técnica, vamos fornecer uma interpretação tentativa dos nossos resultados.

Antes, porém, de fornecer esta interpretação é importante tecer alguns comentários sobre o comportamento de alguns modos normais de vibrações a partir do qual se pode inferir algo sobre as ligações de hidrogênio. Consideremos, por exemplo, a banda associada à torção do  $\text{NH}_3^+$ ,  $\tau(\text{NH}_3^+)$ . No estudo efetivado na L-alanina através de espectroscopia Raman e apresentado na Ref. (Forss *et al.*, 1982) investigou-se a frequência e a largura da banda associada a esta vibração. A dependência com a temperatura deste modo, no intervalo entre 110 e 350 K, permitiu calcular a energia de ativação da reorientação do grupo  $\text{NH}_3^+$ , em excelente acordo com dados de ressonância nuclear magnética. Observou-se também que o aumento da barreira torcional ao se diminuir a temperatura poderia ser atribuído ao encurtamento de uma das ligações de hidrogênio no cristal de L-alanina.

Sob pressão o comportamento da banda  $\tau(\text{NH}_3^+)$  depende bastante do tipo de aminoácido investigado. Por exemplo, na  $\alpha$ -glicina, que não apresenta transição de fase até cerca de 23 GPa, a frequência do modo permanece aproximadamente constante até 3 GPa e, a partir deste valor de pressão, vai aumentando paulatinamente de valor (Murli *et al.*, 2003). Na L-valina, a banda  $\tau(\text{NH}_3^+)$  aumenta de frequência em todo o intervalo no qual ela é observada (Silva *et al.*, 2009).

Entretanto, em algumas situações é possível que a banda  $\tau(\text{NH}_3^+)$  diminua de frequência com o aumento da pressão. Uma análise dessa situação foi apresentada pela Ref. (Freire *et al.*, 2007). Segundo esta última referência, o comportamento da frequência da banda  $\tau(\text{NH}_3^+)$  pode dar uma estimativa do comprimento médio das ligações de hidrogênio na célula unitária; inversamente, conhecendo-se a partir de dados de difração de raios-X as dimensões das ligações de hidrogênio, pode-se prever o comportamento da banda  $\tau(\text{NH}_3^+)$ .

De fato, (Freire *et al.*, (2007) mostraram que enquanto que para a L-treonina e para a taurina a frequência do modo associada à  $\tau(\text{NH}_3^+)$  aumenta com a pressão ( $d\omega/dP > 0$ ), a frequência do mesmo modo na L-alanina diminui ( $d\omega/dP < 0$ ). Muitos fatores poderiam explicar esta diferença de comportamento, principalmente porque a L-alanina apresenta de uma forma geral, um comportamento vibracional bem anômalo (Migliori *et al.*, 1988; Barthes *et al.*, 2002). Mas uma das explicações possíveis passa pelas dimensões das ligações de hidrogênio. A dimensão média destas ligações, à pressão ambiente, na L-treonina vale 2,86 Å, na taurina vale 2,90 Å e na L-alanina vale 2,83 Å. Acredita-se que uma vez que a ligação de hidrogênio na L-alanina já é relativamente curta, o efeito da pressão não é decrescer ainda mais o seu comprimento, o que aumentaria a sua frequência (como acontece com a L-treonina e a taurina). A diminuição na frequência do modo  $\tau(\text{NH}_3^+)$  com o aumento da pressão seria explicada por uma mudança na geometria desta ligação em vez da diminuição do tamanho da ligação N – H ...O. Em outras palavras, o efeito da pressão em ligações de hidrogênio longas seria o encurtamento destas ligações e o aumento da frequência do modo  $\tau(\text{NH}_3^+)$  como acontece com a L-treonina, com a taurina (Freire *et al.*, 2007) e com a  $\alpha$ -glicina (Murli *et al.*, 2003). Por outro lado, o efeito da pressão em ligações de hidrogênio curtas seria mudança na geometria desta ligação e diminuição da frequência do mesmo modo, como ocorre com a L-alanina (Freire *et al.*, 2007).

Vamos então averiguar se o caso da L-asparagina monohidratada se adéqua a esta hipótese. É conhecido que na LAM as ligações de hidrogênio possuem as dimensões especificadas abaixo (Moreno *et al.*, 1996):

$\text{O}_4 - \text{H}_1 \dots \text{O}_1$	2,866 Å
$\text{O}_4 - \text{H}_1 \dots \text{O}_1$	2,803 Å
$\text{N}_1 - \text{H}_3 \dots \text{O}_4$	2,839 Å
$\text{N}_1 - \text{H}_4 \dots \text{O}_2$	2,809 Å
$\text{N}_1 - \text{H}_5 \dots \text{O}_3$	2,784 Å
$\text{N}_2 - \text{H}_6 \dots \text{O}_1$	2,935 Å
$\text{N}_2 - \text{H}_7 \dots \text{O}_2$	3,050 Å,

o que implica que a dimensão média das ligações de hidrogênio no cristal é 2,87 Å, que é um valor intermediário entre as dimensões médias na L-treonina e na taurina. Claramente da Figura 4.11 observa-se que  $d\omega/dP > 0$  para a frequência da banda associada à torção do  $\text{NH}_3^+$  (que é a banda que na pressão atmosférica é observada em torno de  $386 \text{ cm}^{-1}$ ). Assim, o cristal de LAM é mais um exemplo que mostra a existência de um valor de dimensão média para as ligações de hidrogênio acima do qual  $d\omega/dP > 0$ , e abaixo do qual  $d\omega/dP < 0$ . Como sugerido na Ref. (Freire *et al.*, 2007) este valor estaria entre 2,83 e 2,86 Å.

Vamos agora discutir as transições de fase. Entre 2,1 e 3,1 GPa foi observada a separação de uma banda de baixa frequência, embora não tenha sido verificada mudança na banda que está associada à torção do  $\text{NH}_3^+$  (ver Fig. 4.8). De uma forma geral, as frequências das bandas em outras regiões espectrais não sofrem grandes modificações. Levando-se em conta que (i) na região de baixa frequência do espectro Raman também possam estar presentes bandas associadas a modos internos; (ii) que mudanças na região dos estiramentos  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  podem estar associadas a mudanças conformacionais (Cao *et al.*, 2002), e (iii) que entre 2,1 e 3,1 GPa ocorre variação na intensidade de uma banda associada ao estiramento do  $\text{CH}_2$ , é possível imaginar que esta transição envolva variação conformacional das moléculas de asparagina na célula unitária da LAM.

Na transição de fase entre 4,7 e 6,6 GPa ocorre a separação de uma banda associada ao *rocking* do  $\text{NH}_2$  e a separação de uma banda associada ao *rocking* do  $\text{CH}_2$ , embora as intensidades relativas das bandas associadas aos modos entre  $2900$  e  $3100 \text{ cm}^{-1}$  praticamente não mudem. Por outro lado, observa-se variação na curva  $d\omega/dP$  associada ao estiramento simétrico da água. Isso indica uma possível modificação numa ligação de hidrogênio, haja vista que variação de frequência nesse tipo de ligação produz efeitos nos modos de estiramento da água. Estas variações em ligações de hidrogênio são esperadas quando este tipo de sistema é submetido a condições de altas pressões.

Na transição de fase entre 9,3 e 9,9 GPa ocorrem modificações em todas as regiões espectrais entre  $0$  e  $3600 \text{ cm}^{-1}$ , ou seja, em todo o espectro Raman da LAM existem mudanças muito bruscas. Por exemplo, observa-se claramente a separação de bandas associadas à deformação do  $\text{CO}_2^-$  entre  $650$  e  $700 \text{ cm}^{-1}$  no gráfico da Figura 4.12. Tal *splitting* já foi observado, por exemplo, num estudo realizado com a L-leucina (Façanha Filho *et al.*, 2009), tendo sido interpretado como variação do acoplamento intermolecular

sob pressão. Uma vez que este acoplamento é devido à ligação de hidrogênio entre o grupo  $\text{CO}_2^-$  e o grupo  $\text{NH}_3^+$  de uma molécula adjacente, e uma vez que as transições, tanto em 1,46 GPa na L-leucina quanto aqui na LAM envolvem modificações nos modos da rede, pode-se pensar que a transição de fase ocorre com uma grande variação em uma ou mais das ligações de hidrogênio. Isto é confirmado pela descontinuidade e pelo desaparecimento de bandas na região entre  $800$  e  $950\text{ cm}^{-1}$ , que estão associadas a vibrações do tipo movimento fora do plano do  $\text{CO}_2^-$  e do  $\text{H}_2\text{O}$  (ver Figura 4.16). Não é muito lembrar que, adicionalmente ocorrem descontinuidades nas frequências das bandas associadas ao *rocking* do  $\text{NH}_3^+$ , entre  $1000$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$ , ao *bending* da água ( $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ), entre outros, confirmando a modificação nas ligações de hidrogênio.

Na verdade, são pouquíssimos os exemplos de transição de fase em cristais de aminoácidos nos quais ocorram mudanças tão bruscas. Então, a única interpretação que pode ser dada a este conjunto de mudanças no espectro Raman é que o cristal de LAM esteja sofrendo uma transição de fase estrutural, com mudanças de grupo espacial. Pode-se prever que num estudo por difração de raios-X na LAM sob altas pressões, no referido intervalo de pressão, será possível verificar-se diversas modificações no difratograma, a semelhança do que foi observado na transição de fase entre  $0,0$  e  $0,2$  GPa, conforme apresentado na Figura 2.5. Tal mudança estrutural envolve também mudanças conformacionais e modificações nas ligações de hidrogênio.

A transição de fase entre  $15,0$  e  $17,0$  GPa envolve sutis variações de intensidade de bandas na região espectral entre  $0$  e  $200\text{ cm}^{-1}$ , além de mudança na inclinação das curvas  $d\omega/dP$  associadas ao *rocking* do  $\text{CO}_2$ . Ora, a vibração do tipo *rocking* do  $\text{CO}_2$  é de grande interesse uma vez que pode informar sobre o comportamento das ligações de hidrogênio. Anteriormente fora observado tanto na L-metionina (Lima *et al.*, 2008) quanto na L-valina (Silva *et al.*, 2009) que durante as transições de fase, que ocorrem respectivamente em torno de  $2,1$  GPa e de  $1,8$  GPa, a banda associada ao *rocking* do  $\text{CO}_2$  se separa em duas. No caso da L-valina, a separação ocorre sem outras modificações no espectro Raman, o que foi interpretado como um rearranjo das moléculas na célula unitária. Assim, é possível acreditar que na transição entre  $15,0$  e  $17,0$  GPa um rearranjo das moléculas de L-asparagina esteja acontecendo na célula unitária.

Entre 22,4 e 25,1 GPa, a transição de fase na LAM se manifesta na região de baixa frequência pelo dobramento de uma banda em aproximadamente  $225\text{ cm}^{-1}$  (ver Figs. 4.3 e 4.7). Tal banda originalmente (em  $P = 0,0\text{ GPa}$ ) encontrava-se em torno de  $150\text{ cm}^{-1}$ , o que significa que poderia ser um modo externo. Também bandas na região de  $600\text{ cm}^{-1}$ , que estão associada a vibrações do tipo *bending* do  $\text{CONH}_2$  (Moreno *et al.*, 1999) estão sofrendo modificações. Ora, o  $\text{CONH}_2$  é a extremidade da molécula de asparagina. Modificação numa vibração do tipo *bending* pode significar mudança no ambiente em torno da molécula. Tal mudança é o reflexo da aproximação de outras moléculas vizinhas à molécula em consideração. Pela topologia das moléculas, eventualmente, esta aproximação não é uniforme, o que significa que a diminuição dos parâmetros cristalinos do cristal de aminoácido durante a compressão pode apresentar anisotropia. Ou seja, a taxa de variação dos parâmetros cristalinos pode ser bem diferente entre eles. Uma consequência adicional é que a variação do tamanho das diversas ligações de hidrogênio também não é uniforme. Por exemplo, num estudo comparativo do comportamento estrutural da L-serina e da DL-serina durante o resfriamento das amostras observou-se que no último material todas as ligações de hidrogênio são encurtadas, em contraste com o que acontece com a L-serina, em que a mais longa ligação de hidrogênio expande-se ainda mais (Boldyreva *et al.*, 2006a). Já sob condições de altas pressões foi observado que todas as ligações de hidrogênio na DL-serina são diminuídas, enquanto que para a L-serina, durante a compressão até cerca de 5,4 GPa, a ligação de hidrogênio mais curta expande-se ligeiramente durante a compressão (Boldyreva *et al.*, 2006a). Além disso, foi observado que ligações de hidrogênio do tipo  $\text{OH}\dots\text{OH}$  existente ao longo da direção *a* em  $P = 0\text{ GPa}$ , são substituídas por ligações do tipo  $\text{OH}\dots\text{O}(\text{CO})$  ao longo da direção *b* em  $P = 5,4\text{ GPa}$  (Boldyreva *et al.*, 2006b). Tal quadro mostra o quão complexo pode ser o comportamento das ligações de hidrogênio quando os cristais de aminoácidos são submetidos a condições de altas pressões. Entretanto, o mais importante é que a anisotropia das deformações estruturais tanto no resfriamento quanto na compressão podem ser correlacionados com as direções das várias cadeias de ligações de hidrogênio.

Além disso, é possível observar-se que na transição de fase da LAM entre 22,4 e 25,1 GPa, ocorre o aparecimento de uma banda que pode estar associada ao estiramento  $\text{CC}$ , ou seja, uma nova conformação para a estrutura. Tal mudança conformacional parece

ser precedida por alguma variação nas ligações de hidrogênio uma vez que entre 21 e 22 GPa (ver Figura 4.30) ocorre uma descontinuidade nas curvas  $d\omega/dP$  associada ao estiramento da água. Observe-se que como as frequência dos modos associados aos estiramentos da água estão diminuindo, então as ligações de hidrogênio estão se tornando mais efetivas. Em outras palavras, o resultado fornecido pela espectroscopia Raman sugere que a transição de fase entre 22,4 e 25,1 GPa seja do tipo conformacional precedida por modificações nas ligações de hidrogênio. Tal interpretação deverá, no futuro, ser confrontada com resultados de difração de raios-X para se chegar a um quadro mais perfeito da realidade do material submetido a estas condições extremas de pressão.



# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nessa Tese foi estudado o comportamento vibracional do cristal de L-asparagina monohidratada no intervalo de pressão entre 0 e 29,6 GPa com a amostra tendo como meio compressor o argônio líquido. Apesar do alto valor de pressão atingido nos experimentos a ordem de longo alcance foi preservada, ou seja, não existe nenhum indício de que o cristal sofra amorfização. Entretanto, uma série de modificações conformacionais e estruturais foi observada. Elas ocorreram nos seguintes intervalos de pressão: (i) 2,1 – 3,1 GPa; (ii) 4,7 – 6,6 GPa; (iii) 9,3 – 9,9 GPa; (iv) 15,0 – 17,0 GPa; (v) 22,4 – 25,1 GPa. Pelos efeitos nos espectros Raman pode-se interpretar que a primeira transição de fase envolve principalmente uma mudança conformacional das moléculas na célula unitária. A segunda transição de fase possivelmente envolve modificação nas ligações de hidrogênio. Já a transição (iii) é uma transição de fase estrutural, uma vez que são observadas mudanças em todas as regiões espectrais tanto de modos de baixa quanto de altas frequências. Isso indica que deve estar ocorrendo nessa transição além de mudanças conformacionais, grande modificações nas ligações de hidrogênio. A quarta transição de fase possui um caráter de rearranjo de moléculas na célula unitária, enquanto, finalmente, na quinta transição de fase ocorreria uma mudança conformacional das moléculas, precedida por cerca de 2 GPa, de mudanças nas ligações de hidrogênio.

Observou-se também que as transições de fase são reversíveis, uma vez que após atingir-se o máximo valor de pressão e relaxar novamente para a pressão atmosférica, o espectro Raman original é recuperado. Nesse trabalho também foram fornecidos os ajustes lineares e quadráticos, quando foi o caso, para todas as frequências dos modos observados no espectro Raman da LAM.

Conseguiu-se ainda fazer a correlação entre o comportamento da frequência do modo associado à vibração  $\tau(\text{NH}_3^+)$  e as dimensões médias das ligações de hidrogênio na célula unitária da LAM. Esta correlação fortalece uma hipótese anteriormente aventada segundo a qual existe um limite entre as dimensões médias das ligações de hidrogênio em

cristais de aminoácido, limite este que separaria variações de frequências positivas,  $d\omega/dP > 0$ , de variações negativas,  $d\omega/dP < 0$ .

Como principal perspectiva de trabalho futuro está o estudo do cristal de L-asparagina monohidratada sob pressão investigada por difração de raios-X com luz síncrotron para se entender o comportamento estrutural nas várias transições de fase. De fato, as cinco diferentes transições de fase envolvem diferentes modificações nas transições de fase, sejam elas variações nas ligações de hidrogênio, mudança conformacional das moléculas na célula unitária e mesmo transição de fase estrutural com mudança de grupo espacial. Dos resultados obtidos no nosso trabalho sugere-se fortemente a comparação do difratograma de raios-X nas pressões de 9 e de 11 GPa, ou seja, em torno da terceira transição de fase aqui apresentada, com o intuito de confirmar a mudança de estrutura. Obviamente, difratogramas de raios-X em outros pontos de pressão deverão também ser obtidos para se compreender perfeitamente todas as transições de fase.

## Referências:

- Chijioke, A.D., Nellis, W.J., Soldatov, A., Silvera, I.F. *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 114905.
- Balkanski, M., R.F. Wallis, E. Haro, *Phys. Rev. B* (1983) 28, 1928.
- Barthes, M.; Vik, A.F.; Spire, A.; Bordallo, H.N.; Eckert, J. *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 5630.
- Barthes, M.; Bordallo, H.N.; Dénoyer, F.; Lorenzo, J.-E.; Zaccaro, J.; Robert, A. & Zontone, F. *Eur. Phys. J. B* 37 (2004) 375.
- Bento, I.C.V., P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J.M. Filho, A.J.D. Moreno, M.R. Joya, P.S. Pizani, *Solid State Commun.* (2007) 141, 29.
- Boldyreva, E. V., Shakhtshneider, T. P., Vasilchenko, M. A., Ahsbahs, H., Uchtmann, H. *Acta Crystallogr. B* 56 (2000) 299.
- Boldyreva, E.V.; Drebuschak, V.A.; Drebuschak, T.N.; Paukov, I.E.; Kovalevskaya, Y.A. & Shutova, E.S. *J. Therm. Anal. Calor.* 73 (2003a) 409.
- Boldyreva, E.V.; Ivashevskaya, S.N.; Sowa, H.; Ahsbahs, H. & Weber, H.-P. *Doklady Physical Chemistry*, 396 (2004) 111.
- Boldyreva, E.V.; Ivashevskaya, S.N.; Sowa, H.; Ahsbahs, H. & Weber, H.-P. *Zeitschrift für Kristallographie*, 220 (2005a) 50.
- Boldyreva, E.V.; Kolesnik, E.N.; Drebuschak, T.N.; Ahsbahs, H.; Beukes, J.A. & Weber, H.-P. *Zeitschrift für Kristallographie* 220 (2005b) 58.
- Boldyreva, E.V.; Kolesnik, E.N.; Drebuschak, T.N.; Ahsbahs, H. & Seryotkin, Y.V. *Zeitschrift für Kristallographie* 221 (2006a) 150.
- Boldyreva, E.V.; Sowa, H.; Seryotkin, Y.V.; Drebuschak, T.N.; Ahsbahs, H.; Chernyshev, V. & Dmitriev, V. *Chemical Physics Letters* 429 (2006b) 474.
- Boldyreva, E. (2007b). *Crystal Growth & Design*, 7 (2007) 1662.
- Cao, X.; G. Fischer. *J. Phys. Chem.* 106 (2002) 41.
- Chen, M.W., J.W.; McCauley, K.J. Hemker, *Science* 299 (2003) 1563.
- Chervin, J.C.; B. Canny, J. M. Besson, P. Pruzan, *Rev. Sci. Instrum.* 66 (1995) 2595.
- Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York (1964).

Dawson, A.; Allan, D.R.; Belmonte, S.A.; Clark, S.J.; David, W.I.F.; McGregor, P.A.; Parsons, S.; Pulham, C.R. & Sawyer, L. *Crystal Growth & Design*, 5 (2005) 1415.

Deb, S.K., M. Wilding, M. Somayazulu et al. *Nature* 414 (2001) 528.

De Sousa, G.P.; Freire, P.T.C.; Lima, J.A.; Mendes Filho, J.; Melo, F.E.A. *Vibrational Spectroscopy* 57 (2011) 102.

Destro, R.; Marsh, R.E.; Bianchi, R. *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 966.

Façanha Filho, P.F.; Freire, P.T.C.; Lima, K.C .V.; Mendes Filho, J.; Melo, F.E.A., e Pizani, P.S. *Brazilian Journal of Physics* 38 (2008) 131.

Façanha Filho, P.F.; Freire, P.T.C.; Melo, F.E.A; Lemos, V.; Mendes Filho, J.; Pizani, P.S. & Rossatto, D.Z. *J. Raman Spectrosc* 40 (2009) 46.

Feio, Waldeci Paraguassu, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará (2004).

Forss, S. *J. Raman Spectrosc* 12 (1982) 266.

Freire, P.T.C.; Melo, F.E.A; Mendes Filho, J.; Lima, R.J.C.; Teixeira, A.M.R. *Vibrational Spectroscopy* 45 (2007) 99.

Funnel, N.P.; Dawson, A.; Francis, D.; Lennie, D.R.; Marshall, W.G.; Moggach, S.A.; Warren, J.E. & Parsons, S. *CrystEngComm* 12 (2010) 2573.

Funnell, N.P., W.G. Marshall, S. Parsons, *CrystEngComm* (2011) 13, 5841.

Goryainov, S.V.; Kolesnik, E.N. & Boldyreva, E.V. *Physica B: Condensed Matter* 357 (2005) 340.

Goryainov, S.V.; Kolesnik, E.N. & Boldyreva, E.V. *Chemical Physics Letters* 419 (2006) 496.

Harding, M.M & Howieson, R.M.. *Acta Crystallographica Section B* 32 (1976) 633.

Huang, L., M. Durandurdu, J. Kieffer, *Nature Mater.* (2006) 5, 977.

Jayaraman, A., *Diamond Anvil Cell and High-Pressure Physical Investigations*. Reviews of Modern Physics 55 (1983) 65.

Klotz, S., J-C. Chervin, P. Munsch, G. Le Marchand, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 075413.

Laverdiere, J., S. Jandl, A.A. Mukhin, V. Yu Ivanov, V.G. Ivanov, M.N. Iliev, *Phys. Rev. B* (2006) 73, 104411.

Letoullec R., J.P. Pinceaux, P. Loubeyre, *Phase Trans.* 1, 77 (1988).

- Lima, R.J.C., Teixeira, A.M.R., Freire, P.T.C., Sazaki, J.M., Ayala, A.P., Melo, F.E.A., Mendes Filho, J. *J. Raman Spectrosc.* 32 (2001) 27.
- Lima, J.A.; Freire, P.T.C.; Melo, F.E.A.; Lemos, V.; Mendes Filho, J. & Pizani, P.S. *J. Raman Spectrosc.* 39 (2008) 1356.
- Luz-Lima, C.; De Sousa, G.P.; Lima, J.A.; Melo, F.E.A.; Mendes Filho, J.; Polian, A.; Freire, P.T.C.; *Vibrational Spectroscopy* 58 (2012) 181.
- Mao, H.K., Bell, P.M., Shaner, J.W., Steinberg, D.J. *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 3276.
- Mao, H.K., Xu, J., Bell, P.M. *J. Geophys. Res.* 91 (1986) 4673.
- Migliori, A.; Maxton, P.M.; Clogston, A.M.; Zirngiebl, E. & Lowe, M. *Physical Review B*, 38 (1988) 13464.
- Minkov, V.S.; Krylov, A.S.; Boldyreva, E.V.; Goryainov, S.N.; Bizyaev, S.N. & Vtyurin, A.N. *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 8851.
- Minkov, V.S.; Goryainov, S.V. ;Boldyreva, E.V. & Görbitz, C.H (2010). *J. Raman Spectrosc* 41 (2010) 1458.
- Mishima, O., Y. Suzuki, *Nature* (2002) 419, 599.
- Moggach, S.A.; Marshall, W.G. & Parsons, S. *Acta Crystallogr B* 62 (2006) 815.
- Moreno, A.J.D., Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará (1996).
- Moreno, A.J.D.; Freire, P.T.C.; Melo, F.E.A.; Araújo-Silva, M.A.; Guedes, I.; Mendes Filho, J. *Solid State Commun.* 103 (1997) 655.
- Moreno A.J.D., P.T.C. Freire, I. Guedes, F.E.A. Melo, J.M. Filho, J.A. Sanjurjo, *Braz.J. Phys.* (1999) 29, 380.
- Moreno A.J.D., P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J.M. Filho, M.A.M. Nogueira, J.M.A. Almeida, M.A.R. Miranda, C.M.R. Remédios, J.M. Sasaki, *J. Raman Spectrosc.* (2004) 35, 236.
- Murli, C.; Sharma, S.K.; Karmakar, S. & Sikka, S.K. (2003) *Physica B: Condensed Matter*, 339 (2003) 23.
- Murli, C.; Vasanthi, R. & Sharma, S.M. *Chemical Physics* 331 (2006) 77.
- Olsen, J.S.; Gerward, L.; Freire, P.T.C.; Mendes Filho, J.; Melo, F.E.A.; Souza Filho, A.G. *J, Phys, Chem. Solids*, 69 (2008) 1641.
- Piermarini G.J., S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman, *J. Appl. Phys.* **46**, 2774 (1975).

- Ramanadham M., S.K. Sikka, R. Chidambaram, *Acta Crystallogr.* (1972) B28, 3000.
- Sabino, A.S., G.P. De Sousa, C. Luz-Lima, P.T.C. Freire, F.E.A.Melo, J.M. Filho, *Solid State Commun.* (2009) 149, 1353.
- Sabino A.S., Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 2010.
- Sasaki, J.M.; Freire, P.T.C.; Moreno, A.J.D.; Melo, F.E.A.; Guedes, I.; Mendes Filho, J.; Shu, J.; Hu, J. & Mão, H.K. (2000). Single crystal X-ray diffraction in monohydrate L-asparagine under hydrostatic pressure. *Science and Technology of High Pressure, Proceedings of AIRAPT-17*. Hyderabad, India, 2000.
- Silva, B.L.; Freire, P.T.C.; Melo, F.E.A.; Mendes Filho, J.; Pimenta, M.A. & Dantas, M.S.S. *Journal of Raman Spectroscopy* 31 (2000) 519.
- Silva, J.H., V. Lemos, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J.M. Filho, J.A. Lima Jr., P.S. Pizani, *Phys. Status Solidi B* (2009) 246, 353.
- Teixeira, A.M.R.; Freire, P.T.C.; Moreno, A.J.D.; Sasaki, J.M.; Ayala, A.P.; Mendes Filho, J.; Melo, F.E.A. *Solid State Commun* 116 (2000) 405.
- Tse, J.S., D.D. Klug, C.A. Tulk et al., *Nature* (1999) 400, 647.
- Tumanov, N.A.; Boldyreva, E.V.; Kolesov, B.A.; Kurnosov, A.V. & Quesada Cabrera, R. *Acta Crystallogr. B* 66 (2010) 458.
- Ubberlohde, A. R., *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* 173 (1939) 417.
- Ubberlohde, A. R., Woodward, I., *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* 185 (1946) 448.