



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
Programa de Pós-Graduação em Física
Doutorado em Física

PPGF - UFC

**ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL EM CRISTAIS DE D-ALANINA E DL-
ALANINA SOB CONDIÇÕES EXTREMAS**

Ezequiel de Andrade Belo

JUNHO 2013

Fortaleza

Ezequiel de Andrade Belo

**ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL EM CRISTAIS DE D-ALANINA E DL-
ALANINA SOB CONDIÇÕES EXTREMAS**

Tese de Doutorado submetida ao Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como requisito para obtenção do título de Doutor em física.

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

JUNHO 2013

Fortaleza - Ceará

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)

- B39e Belo, Ezequiel de Andrade.
 Espectroscopia vibracional em cristais de D-Alanina e DL-Alanina sob condições extremas / Ezequiel de
 Andrade Belo. – 2013.
 178 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em
 Física , Fortaleza, 2013.
 Orientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.
1. Espectroscopia vibracional. 2. Aminoácidos. 3. Cristal molecular . 4. Espectrômetro Raman . 5.
 Espectrômetro infravermelho . I. Título.

CDD 530

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo a Deus, pois só ele é digno de toda honra.

Aos meus pais Servulo A. Soares Belo e Cleones de Andrade Belo sem vocês nada disso seria possível.

A minha família que nunca me faltou, em especial aos meus irmãos Daniel de A. Belo e Natalia de A. Belo e a minha sobrinha Sarah de A. Belo.

Ao Prof. Paulo de Tarso pela orientação e paciência.

Ao Prof. Sanclayton Moreira por ter me recebido em seu laboratório e pelas boas discussões.

A minha irmã Aldilene Saraiva e meu irmão Agmaelito Mendonça pela amizade.

Aos amigos de sempre Bruno Wallacy, Kleber Silva, Mateus Lima, Marcel Luiz, Elaine Palheta, Maronilson (Marinho), Kelly Braz, Alessandre Sampaio, Samuel Correa, Renato Braga, Paulinho Careca e Anselmo.

Aos bons amigos que fiz em Fortaleza Adriana Barros, Bruna Antunes, Daniele Braga, Katiane Pereira, Danila, Jeane, Isabel Barros, André e Elaine Hadad, Janete Batista, Gustavo Gusmão, José Valdenir, Naciane Sampaio, Raffael Figueiredo, Wanessa Canedo, José Gadelha.

Aos amigos do laboratório de física da UFPA, em especial Alessandra Braga, Luiz Fernando, Alberto Rocha, Tercio Almeida, Marcelo Siqueira, Eduardo Gomes, Igor Mello, Edson Nunes, Aldeni, Alex Cabral, Silvio Santos, Adriana Muñoz.

Aos Profs. Claudio Remédios, Waldeci Paragassu, Petrus Alcantara, Edinilton Santos, Jordan del Nero pelo incentivo.

A galera da Vila Marcelo Magrão, Eudson Kabeludo, Eurysson Pipoka, Cladson (CB), Deyve Cassundé, Fernandinho, Davi, Léo pelas horas de descontração.

Aos colegas Edilan Silva, Tereza Raquel, Roni Lopes, André, Vilson Silva (ceará).

Dedicatória

Dedico este tese In Memorium ao meu querido avo Ângelo Nunes de Andrade a quem eu tinha como um exemplo de homem.

SUMÁRIO

Lista de figuras	i
Lista de tabelas	x
Resumo	xii
Abstract	xiii
Capítulo 1 – Introdução	
1.1 Espectroscopia Vibracional	1
1.2 Aminoácidos	3
1.3 Entendendo a Violação de Paridade, Biologia e Evolução	4
Capítulo 2 - Fundamentos teóricos	
2.1 Modos vibracionais em uma rede diatômica unidimensional e generalizações	13
2.2 Espalhamento Raman. Abordagem clássica	20
2.3 Absorção infravermelho	24
2.4 Cristal Molecular	30
2.4.1 Regras de Seleção	32
Capítulo 3 - Materiais e Métodos	
3.1 Espectrômetro Raman	35
3.2 Espectrômetro infravermelho	36
3.3 Aparato de altas pressões	37
3.4 Crescimento do cristal de D e DL-alanina	41
3.4.1 Modos vibracionais	44
Capítulo 4 - Resultados e Discussões	
4.1 Medidas no cristal de D-alanina	47

4.1.1	Resultados de espectroscopia infravermelho em função da temperatura	47
4.1.2	Resultados de espectroscopia Raman polarizada em função da temperatura	57
I.	Modos da rede (20-170 cm^{-1})	58
II.	Modos na região de 190 a 600 cm^{-1}	76
III.	Modos na região de 600 a 1200 cm^{-1}	91
IV.	Modos na região de 1200 a 1650 cm^{-1}	100
V.	Modos na região de 2800 a 3200 cm^{-1}	110
VI.	Modos 40 cm^{-1} e 49 cm^{-1}	124
4.1.3	Espalhamento Raman da D-alanina a Altas Pressões	127
4.2	Medidas no cristal de DL-alanina	135
4.2.1	Espalhamento Raman com pressão hidrostática	135
4.2.2	Espalhamento Raman durante a descompressão	145
Capítulo 5 - Conclusão e Perspectivas		
5.1	Conclusões	148
5.1.1	Espectroscopia infravermelha a baixas temperaturas	148
5.1.2	Espectroscopia Raman a baixas temperaturas	150
5.1.3	Espectroscopia Raman a altas pressões	154
5.2	Perspectivas	158
Bibliografia		160
Anexos		172

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.2.1 – Aminoácido, em destaque o carbono alfa e a cadeia lateral R.	3
Figura 1.2.2 – Aminoácido na forma zwitteriônica com centro de carga negativa COO^- e de carga positiva NH_3^+ .	4
Figura 1.3.1 – Simulação da hipótese Snowball Earth ocorrida a 650 milhões de anos atrás tirado da Ref. [28].	9
Figura 2.1.1 – Cadeia linear diatômica com massas m e M conectadas por molas de constante f e com constante de rede.	13
Figura 2.1.2 – Curvas de dispersão para as duas soluções ω_+ (ramo óptico) e ω_- (ramo acústico) obtidas a partir da equação 2.1.8.	15
Figura 2.1.3 - Cadeia linear diatômica com massas m e M conectadas por molas de constante f e F , com constante de rede a .	16
Figura 2.2.1 – Representação dos processos radiativos devido ao espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Raman) de luz.	23
Figura 2.4.1 - Variação das frequências vibracionais de uma molécula com $N = 4$ átomos e dois estados vibracionais degenerados (*) numa rede cristalina [1].	31
Figura 3.1.1 – Espectrômetro T64000 da Jobin Yvon com microscópio Olympus BX 40 acoplado.	35
Figura 3.2.1 – Espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier VERTEX 70 da Bruker.	36
Figura 3.2.2 – Esquema ilustrando a técnica ATR na obtenção de espectros infravermelho.	37
Figura 3.3.1 - Configuração com bigornas opostas, uma gaxeta de metal para o confinamento da amostra e do meio do transmissor de pressão [77].	38
Figura 3.3.2 – (a) célula utilizada nas medidas de espectroscopia Raman sob pressão hidrostática apresentadas. (b) Vista ampliada da câmara de pressão [12].	40

Figura 3.4.1 – Esquema de crescimento pelo método da evaporação lenta.	42
Figura 3.4.2 – Cristal de DL-alanina crescido pelo método da evaporação lenta [10].	42
Figura 3.4.3 – Habito simulado para cristal LALA pela ref. [19]. Ao lado um cristal de DALA crescido por evaporação lenta.	43
Figura 3.4.4 – Espectros Raman confocal em diferentes ranhuras como mostrado na Figura 3.4.3. Os <i>insets</i> são fotos tiradas no microscópio e as setas indicam que o espectro foi tirado em diferentes ranhuras.	44
Figura 3.4.5 - Difratoograma da amostra de DLA refinado, Figura retirada da Ref. [12].	45
Figura 4.1.1 - Espectro infravermelho da DALA no intervalo de frequência entre 400 e 220 cm^{-1} .	48
Figura 4.1.2 - Espectros de infravermelho da LALA e da DLA na fase sólida no intervalo espectral entre 600 e 1700 cm^{-1} tirados da Ref. [1].	49
Figura 4.1.3 - Espectro infravermelho do cristal de DALA no intervalo de frequência entre 1500 e 1800 cm^{-1} .	52
Figura 4.1.4 - Espectro infravermelho do cristal de DALA no intervalo de frequência entre 2200 e 3600 cm^{-1} .	53
Figura 4.1.5 - Espectros de infravermelho da LALA e DLA na fase sólida no intervalo espectral entre 2000 e 3200 cm^{-1} tirados da Ref. [1].	54
Figura 4.1.6 - Espectros infravermelho da DALA no intervalo de frequência entre 400 e 1100 cm^{-1} para temperaturas entre 298 e 218 K.	55
Figura 4.1.7 - Espectros infravermelho da DALA no intervalo de frequência entre 400 e 1100 cm^{-1} para temperaturas entre 168 e 103 K (para comparação o espectro de 298 K também é mostrado).	56
Figura 4.1.8 – Espectro Raman para os modos da rede na geometria $c(aa)\bar{c}$. Os círculos são pontos experimentais a curva em azul é o ajuste feito a partir das funções Lorentzianas (curvas em vermelho). O <i>inset</i> mostra o mesmo resultado obtido na Ref. [20] para o cristal de LALA com a geometria de espalhamento $c(aa)b$.	59

Figura 4.1.9 – Espectro Raman para os modos da rede na geometria $c(aa)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA e os círculos são novos modos em 137, 143 e 165 cm^{-1} . 60

Figura 4.1.10 – Espectro Raman para os modos da rede na geometria $a(bb)\bar{a}$. Os círculos são pontos experimentais a curva em azul é o ajuste feito a partir das funções Lorentzianas (curvas em vermelho). O *inset* mostra o mesmo resultado obtido na Ref. [20] para o cristal de LALA com a geometria de espalhamento $c(bb)a$. 61

Figura 4.1.11 – Plano cristalográfico bc para a estrutura ortorrômbica da DALA (eixo cristalográfico a saindo da página) de acordo com Ref. [2]. 62

Figura 4.1.12 - Espectros Raman para os modos da rede na geometria $a(bb)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA e os círculos são novos modos em 99 e 160 cm^{-1} . 63

Figura 4.1.13 - Espectro Raman para os modos da rede na geometria $b(cc)\bar{b}$. Os círculos são pontos experimentais a curva em azul é o ajuste feito a partir das funções Lorentzianas (curvas em vermelho). O *inset* mostra o mesmo resultado obtido na Ref. [20] para o cristal de LALA com a geometria $a(cc)b$. 64

Figura 4.1.14- Espectros Raman para os modos da rede na geometria $b(cc)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA e a seta é um novo modo em 139 cm^{-1} . 65

Figura 4.1.15 – Raman *shift* versus temperatura para o modo 139 cm^{-1} na geometria de espalhamento $b(cc)\bar{b}$. Os círculos são dados experimentais e a linha vermelha o ajuste para o comportamento linear entre 283 K e 122 K. 66

Figura 4.1.16 – Intensidade integrada versus temperatura para os modos 105 e 113 cm^{-1} quando medidos na configuração $b(cc)\bar{b}$. A linha tracejada vertical indica a temperatura de 160 K. 67

Figura 4.1.17 - Espectro Raman para os modos da rede na geometria $c(ab)\bar{c}$. Os círculos são pontos experimentais a curva em azul é o ajuste feito a partir das funções Lorentzianas. (curvas em vermelho). O *inset* mostra o mesmo resultado obtido na Ref. [20] para o cristal de LALA a partir de diferentes geometrias. 68

Figura 4.1.18 - Espectros Raman para os modos da rede na geometria $c(ab)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA, a seta é um novo modo em 123 cm^{-1} e o quadrado um modo de baixíssima intensidade em 141 cm^{-1} . 69

Figura 4.1.19 – Raman *shift* como uma função da temperatura para os modos da rede na geometria $c(ab)\bar{c}$. Nenhum deles varia linearmente com T, a linha tracejada representa a temperatura de 150 K. 70

Figura 4.1.20 - Espectro Raman para os modos da rede na geometria $b(ac)\bar{b}$. Os círculos são pontos experimentais a curva em azul é o ajuste feito a partir das funções Lorentzianas (curvas em vermelho). O *inset* mostra o mesmo resultado obtido na Ref. [20] para o cristal de LALA a partir de diferentes geometrias. 71

Figura 4.1.21 - Espectros Raman para os modos da rede na geometria $b(ac)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA, as setas são novos modos em 106 e 108 cm^{-1} , o círculo um modo em 166 cm^{-1} e o quadrado um modo de baixíssima intensidade em 141 cm^{-1} . 72

Figura 4.1.22 - Raman *shift* como uma função da temperatura para os modos da rede na geometria $b(ac)\bar{b}$. A linha tracejada representa a temperatura da segunda transição de fase. Ao lado um *zoom* no modo 104 cm^{-1} a fim de destacar seu impressionante *splitting* quando o cristal sofre a transição de fase. 73

Figura 4.1.23 - Espectro Raman para os modos da rede na geometria $a(bc)\bar{a}$. Os círculos são pontos experimentais a curva em azul é o ajuste feito a partir das funções Lorentzianas (curvas em vermelho). O *inset* mostra resultado obtido na Ref. [20] para o cristal de LALA na geometria $c(bc)a$. 74

Figura 4.1.24 - Espectros Raman para os modos da rede na geometria $a(bc)a$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA, a seta é um novo modo em 166 cm^{-1} . 75

Figura 4.1.25 - Espectros Raman dos modos na região entre 200 e 600 cm^{-1} na geometria $c(aa)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA, as linhas tracejadas são guia para olhos dos modos 192 , 294 e 487 cm^{-1} . 77

- Figura 4.1.26** - Espectros Raman dos modos na região entre 180 e 600 cm^{-1} para a geometria $a(bb)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA. 78
- Figura 4.1.27** – Largura de linha versus temperatura para o modo de torção do NH_3^+ antes e depois da transição fase, linha tracejada é um guia para temperatura 208 K. 79
- Figura 4.1.28** - Espectros Raman para os modos na região entre 180 e 600 cm^{-1} com a geometria $b(cc)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA e a linha tracejada um guia para o modo 198 cm^{-1} . 81
- Figura 4.1.29** - Espectros Raman para os modos na região entre 200 e 600 cm^{-1} na geometria $c(ab)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA. 84
- Figura 4.1.30** - Espectros Raman para os modos na região entre 200 e 600 cm^{-1} na geometria $b(ac)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA. 86
- Figura 4.1.31**- Espectros Raman para os modos na região entre 190 e 600 cm^{-1} na geometria $a(bc)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA. 88
- Figura 4.1.32** - Raman *shift* versus temperatura para os modos observados na configuração $a(bc)\bar{a}$, as linhas em vermelho são ajustes lineares. 89
- Figura 4.1.33** - Espectros Raman para os modos na região entre 600 e 1200 cm^{-1} na geometria $c(aa)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA. 92
- Figura 4.1.34** – Raman *shift* em função da temperatura do modo Raman de estiramento simétrico de $\text{C}^\alpha\text{-N}$ para a geometria de espalhamento $c(aa)\bar{c}$. 93
- Figura 4.1.35** - Espectros Raman para os modos na região entre 600 e 1200 cm^{-1} na geometria $b(cc)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA e a linha tracejada e um guia para o modo 708 cm^{-1} . 94
- Figura 4.1.36** - Espectros Raman para os modos na região entre 600 e 1200 cm^{-1} na geometria $a(bb)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA. 95

- Figura 4.1.37** - Espectros Raman para os modos na região entre 700 e 1150 cm^{-1} na geometria $c(ab)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA. 97
- Figura 4.1.38** - Espectros Raman para os modos na região entre 600 e 1150 cm^{-1} na geometria $b(ac)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA. 98
- Figura 4.1.39** – Raman *shift* em função da temperatura dos modos na região entre 750 e 1050 cm^{-1} para a geometria de espalhamento $b(ac)\bar{b}$ a linha tracejada representa a temperatura 181 K. 99
- Figura 4.1.40** - Espectros Raman para os modos na região entre 1200 e 1650 cm^{-1} na geometria $c(aa)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA. 101
- Figura 4.1.41** –Espectros Raman para os modos na região entre 1200 e 1650 cm^{-1} na geometria $a(bb)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA. 102
- Figura 4.1.42** –Espectros Raman para os modos na região entre 1200 e 1650 cm^{-1} na geometria $a(bb)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA. 103
- Figura 4.1.43** –Espectros Raman para os modos na região entre 1200 e 1650 cm^{-1} na geometria $b(cc)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA. 105
- Figura 4.1.44** – Raman *shift* em função da temperatura dos modos na região entre 1300 e 1520 cm^{-1} para a geometria de espalhamento $c(ab)\bar{c}$ a linha tracejada representa a temperatura 179 K. 107
- Figura 4.1.45** –Espectros Raman para os modos na região entre 1200 e 1650 cm^{-1} na geometria $b(ac)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente

foi medido a TA.	108
Figura 4.1.46 – Raman <i>shift</i> em função da temperatura dos modos na região entre 1400 e 1610 cm^{-1} para a geometria de espalhamento $b(ac)\bar{b}$ as linhas tracejadas representam as temperaturas 154 e 210 K.	109
Figura 4.1.47 –Espectros Raman para os modos na região entre 1100 e 1650 cm^{-1} na geometria $a(bc)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA.	110
Figura 4.1.48 –Espectros Raman para os modos na região entre 2800 e 3200 cm^{-1} na geometria $c(aa)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA.	111
Figura 4.1.49 –Espectros Raman para os modos na região entre 2800 e 3200 cm^{-1} na geometria $a(bb)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA, as linhas tracejadas são guias para os modos 3060 e 3088 cm^{-1} .	113
Figura 4.1.50 –Espectros Raman para os modos na região entre 2800 e 3100 cm^{-1} na geometria $b(cc)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA, a linha tracejada é um guia para o modo 2828 cm^{-1} .	114
Figura 4.1.51 – Raman <i>shift</i> em função da temperatura dos modos na região entre 2815 e 2980 cm^{-1} para a geometria de espalhamento $b(cc)\bar{b}$ a linha tracejada representa a temperatura 227 K.	116
Figura 4.1.52 –Espectros Raman para os modos na região entre 2800 e 3175 cm^{-1} na geometria $c(ab)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA, a linha tracejada é um guia para o modo 2891 cm^{-1} .	117
Figura 4.1.53 – Raman <i>shift</i> em função da temperatura dos modos na região entre 2920 e 3100 cm^{-1} para a geometria de espalhamento $c(ab)\bar{c}$ a linha tracejada representa a temperatura 236 K. Ao lado uma ampliação do comportamento do modo $\nu_s(\text{CH})$, com a linha tracejada indicando a temperatura de 208 K.	119
Figura 4.1.54 –Espectros Raman para os modos na região entre 2800 e 3100 cm^{-1} na geometria $b(ac)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente	

- foi medido a TA. 120
- Figura 4.1.55** – Espectros Raman para os modos na região entre 2800 e 3200 cm^{-1} na geometria $a(bc)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA e as linhas tracejadas indicam os modos 3066 e 3087 cm^{-1} . 121
- Figura 4.1.56** – Comportamento da intensidade Raman dos 40 e 47 cm^{-1} em função da temperatura. 125
- Figura 4.1.57** - Espectros Raman da DALA no intervalo de frequência entre 50 e 200 cm^{-1} para diversas pressões entre 0.2 e 3.0 GPa tendo como líquido compressor a mistura etanol-metanol. 127
- Figura 4.1.58** - Espectros Raman da D-alanina no intervalo de frequência entre 200 e 600 cm^{-1} para diversas pressões entre 0,2 e 3,0 GPa tendo como líquido compressor a mistura etanol-metanol. 128
- Figura 4.1.59** - Espectros Raman de um cristal de D-alanina no intervalo espectral entre 30 e 600 cm^{-1} para diversas pressões no intervalo entre 0 e 12.6 GPa, tendo como meio compressor gás Argônio. 130
- Figura **4.1.60** - Espectros Raman de um cristal de D-alanina no intervalo espectral entre 30 e 600 cm^{-1} para diversas pressões no intervalo entre 0,0 e 12,6 GPa, tendo-se como meio compressor o argônio. 133
- Figura 4.1.61** – Espectros Raman do cristal de DALA no ciclo de descompressão nas regiões 30-650 cm^{-1} e 2850-3200 cm^{-1} . 0.0 GPa* representa o espectro a pressão atmosférica antes da compressão. 134
- Figura 4.2.1** - Espectro Raman do cristal de DL-alanina de 50-650 cm^{-1} para pressões variando de 0 a 15 GPa. 136
- Figura 4.2.2** - Espectro Raman do cristal de DL-alanina de 2850-3250 cm^{-1} para pressões variando de 0 a 18 GPa; quadrados são picos muito próximos que separam –se entre 0 e 1.1 GPa. 137
- Figura 4.2.3** - Espectro Raman do cristal de DLA entre 700 e 1200 cm^{-1} para pressões variando de 0 a 18 GPa, (w) no espectro em 11.6 GPa significa *wagging*COO⁻. 139

- Figura 4.2.4** - Espectro Raman do cristal de DLA região entre 1370 e 1650 cm^{-1} para pressões variando de 0 a 18 GPa, “b” no espectro em 0 GPa significa *bending* do NH_3^+ e os asteriscos no espectro em 4 GPa identificam bandas associadas a deformação de CH_3 e *bending* de NH_3^+ . 140
- Figura 4.2.5** – Raman *shift* vs. pressão para os modos da rede. 141
- Figura 4.2.6** - Número de onda vs. pressão para modos na região 170-650 cm^{-1} . 142
- Figura 4.2.7** - Raman *shift* vs. pressão para modos na região 750-1150 cm^{-1} . 144
- Figura 4.2.8** - Raman *shift* vs. pressão para modos na região 2850-3150 cm^{-1} . 144
- Figura 4.2.9** - Espectro Raman do cristal de DLA variando-se a pressão de 18 a 0 GPa (descompressão) (a) 50-650 cm^{-1} ; (b) 750-1200 cm^{-1} . (*) significa que o espectro foi tomado à pressão atmosférica antes do ciclo de compressão. 145
- Figura 4.2.10** - Espectro Raman do cristal de DLA variando-se a pressão de 18 a 0 GPa (descompressão) (a) 1370-1700 cm^{-1} ; (b) 2750-3150 cm^{-1} . (*) significa que o espectro foi tomado à pressão atmosférica antes do ciclo de compressão. 146

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.4.1 - Tabela de caracteres do grupo pontual C_{2v} ($2mm$) [14].	34
Tabela 3.3.1 – Meios transmissores de pressão e suas propriedades [3].	38
Tabela 3.4.1 - Solubilidade da DALA e DLA em gramas por 1000 gramas de água (g/kg) [89].	41
Tabela 3.4.2 - Tabela de caracteres do grupo pontual C_{2v} ($2mm$) [97].	46
Tabela 3.4.3 - Tabela de caracteres do grupo pontual D_2 (222) [97].	46
Tabela 4.1.1 - Modos infravermelhos observados neste trabalho e encontrados nas ref. [22], [98] e [101].	50/51
Tabela 4.1.2 – Frequência de fônons (em cm^{-1}) observados para DALA a temperatura ambiente nas geometrias indicadas.	76
Tabela 4.1.3 – Frequência de fônons (em cm^{-1}) de simetria B observada para DALA à temperatura ambiente nas geometrias indicadas.	83
Tabela 4.1.4 – Parâmetros $\omega(T = 0)$ (cm^{-1}) e $d\omega/dT$ (cm^{-1}/K) obtidos através do ajuste linear dos modos Raman na região $200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ na geometria $a(bc)\bar{a}$ em 292 K e abaixo 208 K.	90
Tabela 4.1.5 - Frequência de fônons (em cm^{-1}) de simetria A observados para DALA a temperatura ambiente nas geometrias indicadas.	91
Tabela 4.1.6 - Frequência de fônons (em cm^{-1}) de simetria B observada para DALA à temperatura ambiente nas geometrias indicadas.	96
Tabela 4.1.7 - Frequência de fônons (em cm^{-1}) de simetria A observados para DALA a temperatura ambiente nas geometrias indicadas.	100
Tabela 4.1.8 - Frequência de fônons (em cm^{-1}) de simetria B observados para DALA a temperatura ambiente nas geometrias indicadas.	104
Tabela 4.1.9 - Frequência de fônons (em cm^{-1}) de simetria A observados para DALA a temperatura ambiente nas geometrias indicadas.	111

Tabela 4.1.10 - Frequência de fônons (em cm^{-1}) de simetria **B** observados para DALA a temperatura ambiente nas geometrias indicadas.

116

Resumo

Neste trabalho foi estudado o comportamento vibracional de monocristais de D-alanina (DALA) DL-alanina (DLA) sob condições de extremas de temperatura e pressão, para tal utilizamos espectroscopia infravermelho e Raman. Os espectros infravermelho para o cristal de DALA foram medidos entre 400 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} desde a temperatura ambiente 290 K até 100 K e o resultados obtidos são similares aqueles reportados na literatura para a L-alanina (LALA) e a DLA com pequenas diferenças discutidas no texto. Os espectros Raman para o cristal de DALA foram medidos entre 30 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} com temperatura variando de 295 K até 20 K em seis polarizações diferentes usando a geometria de retroespalhamento. Os resultados obtidos ilustram a complexidade do espectro de fônons próximo ao ponto $q = 0$ e indicam a existência de duas transições de fase nas regiões $230\pm 20\text{ K}$ e $150\pm 20\text{ K}$. Espectros Raman para o cristal de DALA também foram medidos submetendo a amostra a pressões de até 14 GPa foram analisadas varias regiões espectrais e os resultados apontam, mais uma vez, para duas possíveis transições de fase nas faixas de pressão 1.5 a 1.8 GPa e 3.6 e 4.4 GPa. Os espectros Raman para o cristal de DLA foram medidos entre 50 cm^{-1} a 3100 cm^{-1} desde a pressão atmosférica até 18 GPa. As alterações observadas nesses espectros conduzem a conjecturar três transições sofridas pelo cristal de DLA. A essas transições estruturais estão associadas mudanças conformacionais que ocorrem a pressões ligeiramente inferiores aquelas relativas às mudanças estruturais sendo que a primeira ocorre entre 1.7 GPa e 2.3 GPa. Logo acima em 4 GPa e 4.6 GPa nota-se mudanças que precede a segunda transição estrutural que ocorre entre 6 GPa e 7GPa . Finalmente, mudanças nos modos da rede entre 11.6 GPa e 13.2 GPa foram designados com uma terceira de transição de fase. É importante ressaltar que ao retornar as condições ambientes em ambos os experimentos de pressão e temperatura recupera-se os espectros obtidos anteriormente nas mesmas condições o que indica a reversibilidade das transições estudadas nesta tese.

Abstract

In this work the vibrational behavior of single crystals of D-alanine (DALA) and DL-alanine (DLA) under extreme conditions of temperature and pressure have been studied. By doing so, have been used infrared and Raman spectroscopy. The infrared spectra for DALA crystal were measured between 400 cm^{-1} to 3200 cm^{-1} from room temperature up to 100 K and the results obtained are similar to those reported in literature for the L-alanine (LALA) and DLA crystals small differences were observed and discussed in the text. Raman spectra for DALA crystal were measured between 30 cm^{-1} to 3200 cm^{-1} with temperature ranging from 295 K to 20 K in six different polarizations using the backscattering geometry. The results illustrate the complexity of the phonon spectrum near the point $q = 0$ and such results indicate the existence of two phase transitions regions located at $230 \pm 20\text{ K}$ and $150 \pm 20\text{ K}$. Raman spectra for DALA crystal were also measured by subjecting the sample to pressures up to 14 GPa some spectral ranges were analyzed and the results show, once more, two possible phase transitions located in the pressure range from 1.5 to 1.8 GPa and from 3.6 to 4.4 GPa. Raman spectra for DLA crystal were measured between 50 cm^{-1} to 3100 cm^{-1} from atmospheric pressure up to 18 GPa, changes observed in these spectra leads us to conjecture three phase transitions undergone by the DLA crystal. These structural transitions are associated to conformational changes that occur at pressures slightly lower than those related to structural changes; the first of them takes place between 1.7 GPa and 2.3 GPa. Right above, between 4 GPa and 4.6 GPa it is noticed changes that precede the second structural transition that occurs between 6 GPa and 7GPa. Finally, changes in the lattice modes frequency between 6.11 GPa and 13.2 GPa were designated with being a third phase transition. It is noteworthy that returning to ambient conditions in both pressure and temperature experiments the spectra obtained previously were recovered which indicates the reversibility of the phase transitions studied in this thesis.

Neste capítulo vamos comentar sobre aspectos importantes no que diz respeito aos assuntos contidos nessa tese. Iniciando com pequena revisão sobre o uso da espectroscopia vibracional (Raman e infravermelho) em vários campos da ciência, com contundência no estudo de transições de fase em sólidos cristalinos. Em seguida, uma breve revisão sobre aminoácidos em seu estado cristalinos e submetidos a condições extremas (altas pressões, altas e baixas temperaturas). Por fim, um apanhado geral da estrutura desse trabalho.

1.1 Espectroscopia Vibracional

Por muitos aspectos a espectroscopia vibracional, em particular a espectroscopia Raman, tornou-se uma ferramenta poderosa no estudo das propriedades de materiais sólidos ou não sólidos, cristalinos ou amorfos [1,2,3]. É largamente empregada nos mais diversos ramos industriais como o farmacêutico, a eletrônica, a petrolífera, etc. passando pelas pesquisas forenses até a academia, onde ela é aplicada na física, química, biologia, arqueologia, etc.

A enorme precisão da técnica Raman na análise físico-química, estrutural, morfológica entre outras rendeu a ela um status privilegiado dentre as técnicas não destrutivas. Por sua versatilidade e pela possibilidade do uso do efeito Raman em técnicas correlacionadas como Raman com atividade óptica (ROA) [1-4], Raman anti-Stokes coerente (CARS) [5], Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) [1], Raman estimulado (SRS) [6], Raman no domínio do tempo [8] dentre varias outras possibilidades, a espectroscopia Raman tornou-se uma técnica respeitada no âmbito experimental.

Por sua vez, a espectroscopia infravermelho tem, assim com a espectroscopia Raman, uma gama enorme de aplicações na ciência e na indústria por sua alta confiabilidade no estudo analítico de gases e soluções [1,10]. As suas primeiras aplicações a materiais sólidos tiveram algumas limitações experimentais que envolviam, por exemplo, a preparação da amostra, fonte de radiação, detecção entre outros fatores [1]. Contudo, com o advento da técnica interferométrica com transformada de Fourier (FT-IR) a espectroscopia infravermelho tornou-se mais amigável ao estudo de sólidos usando certas configurações que não a tradicional *pellet* com Brometo de potássio (KBr), um exemplo é a reflexão total atenuada (ATR) [1,10].

Outro campo de aplicação da espectroscopia vibracional é a investigação de transições de fase. Podemos fazer uso do fato de que a modificação estrutural muda os espectros vibracionais, o que pode ser interpretado tanto em termos de uma nova estrutura ou de uma mudança de alguns dos seus padrões, ou ainda como uma ferramenta para compreender o mecanismo microscópico da transição [1,4,6]. O método é adequado para descrever transições de fase envolvendo alteração conformacional, porque geralmente apenas algumas bandas apresentam uma mudança de frequência e / ou intensidade ao passar de uma conformação para a outra.

Por sua sensibilidade em verificar transições de fases [6], esse tipo de espectroscopia tem sido usada para analisar materiais submetidos a condições extremas (altas pressões, baixas e altas temperaturas) concentrando-se naquelas bandas que sofrem mudança, e dessa forma é possível monitorar a transição [7]. Por exemplo, neste trabalho a espectroscopia Raman foi utilizada para estudar transições de fase sofridas por cristais orgânicos submetidos a altas pressões e baixas temperaturas.

O estudo de materiais sob condições de pressão extrema é possível devido ao desenvolvimento de um dispositivo chamado célula de pressão com bigornas [7]. No fim da década de 20 do século passado o físico americano P. W. Bridgman construiu a primeira célula de pressão com bigornas juntamente com outros dispositivos relacionados a gerar altas pressões [12], Bridgman foi laureado com o premio Nobel de física por seu pioneirismo no campo da física de altas pressões.

Durante as décadas seguintes seu dispositivo foi sendo aperfeiçoado de inúmeras formas, mas sem dúvida o maior advento foi o uso do diamante como bigorna. O diamante possui a maior dureza dentre todos os materiais conhecidos na natureza e é devido a essa propriedade que a célula de pressão com bigornas de diamante é a mais usada para gerar altas pressões [7]. Suas aplicações vão desde o estudo de materiais do manto terrestre por geólogos e geofísicos até o estudo de novos materiais por engenheiros, químicos e físicos. Aqui nós utilizamos a célula de pressão com bigornas de diamante a fim de verificar mudanças estruturais em cristais de aminoácidos submetidos a altas pressões como vamos ver a seguir.

A espectroscopia Raman bem como suas variantes também é usada largamente no estudo de transições de fase com temperatura [4]. Os exemplos são os mais diversos na literatura, podem-se encontrar estudos em cristais orgânicos e inorgânicos, vidros,

polímeros e cerâmicas [1,3,4,8]. A técnica é capaz também de fornecer informações adicionais como mudança de comportamento do material, por exemplo, a transição entre as fases ferromagnética e paramagnética de materiais magnéticos no ponto de Curie, entre estruturas magnéticas diferentemente ordenadas, comensurável ou incomensurável, tais como no antimoneto de cério, transições ordem-desordem tais como nos α -aluminetos de titânio e o surgimento da supercondutividade em certos metais quando esfriados abaixo de uma temperatura crítica.

1.2 Aminoácidos

Os aminoácidos, do ponto de vista da química orgânica, possuem dois grupos funcionais característicos: o grupo ácido carboxílico (COOH) e o grupo amina (NH_2) [13]. Esses dois grupos estão ligados a um carbono chamado carbono alfa (C^α) e a ele está ligada uma cadeia lateral (R) que dá nome ao aminoácido. Os aminoácidos são os blocos construtores dos peptídeos (biopolímeros) que por sua vez formam as proteínas (polipeptídios) o que os torna alvo de extensivos estudos seja por biólogos, químicos e físicos [14,15].

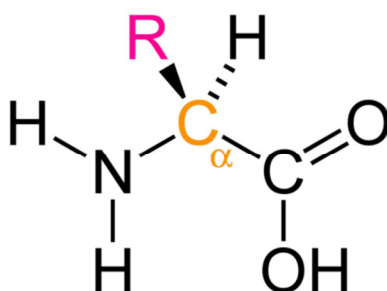


Figura 1.2.1 – Amino ácido, em destaque o carbono alfa e a cadeia lateral R.

Outra característica marcante dos aminoácidos é que eles possuem uma propriedade chamada quiralidade (exceto a glicina que é aquiral), ou seja, as moléculas podem ser dextrógiras e são chamados D-aminoácidos ou levógiras conhecida como L-aminoácidos, isso significa que uma é a imagem especular da outra, ou seja, são enantiômeros. Pode ocorrer também uma mistura igual dos dois tipos de aminoácidos que é denominado mistura racêmica ou designado DL-aminoácido [13].

Já é conhecido na literatura científica que os L-aminoácidos são aqueles biologicamente ativos e os D-aminoácidos sendo os inativos biologicamente (com algumas exceções) ou até mesmo tóxicos ao organismo [13]. Os aminoácidos são

capazes de se agregar em estruturas cristalinas, inclusive em diferentes grupos espaciais dependendo da sua quiralidade, o que possibilita o estudo de suas propriedades térmicas, elétricas e vibracionais no estado sólido [16]. Tais estruturas são mantidas por interações intermoleculares entre os grupos COO^- e NH_3^+ através de pontes de Hidrogênio (PH), visto que no estado sólido, e em alguns casos em solução, os aminoácidos apresentam uma estrutura zwitterionica (do alemão *zwitter* = híbrido), ou seja, um íon dipolar como mostra a Figura 1.2.2.

Há inúmeras publicações reportando a estrutura desses cristais resolvida por difração de raios X, bem como propriedades ópticas lineares e não lineares, vibracionais com uso de espectroscopia Raman e infravermelho [17,18,19,20,21,22]. Neste trabalho estudamos as mudanças estruturais dos cristais de D-alanina (DALA) e DL-alanina (DLA) analisando seu espectro vibracional Raman para diferentes temperaturas e pressão.

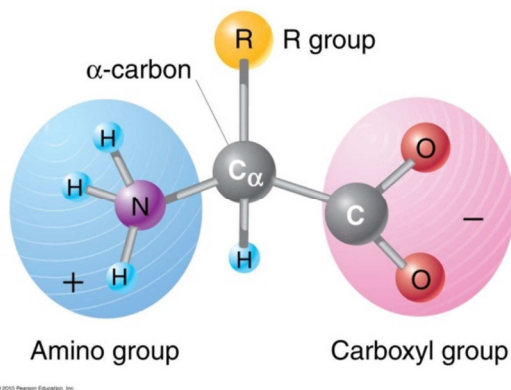


Figura 1.2.2 – Aminoácido na forma zwitterionica com centro de carga negativa COO^- e de carga positiva NH_3^+ .

1.3 Entendendo a violação de Paridade, Biologia e Evolução

Como já foi mencionado acima, os aminoácidos são os blocos fundamentais a partir dos quais as proteínas são feitas; eles são como tijolos devidamente posicionados na construção de um prédio. Biologicamente esses compostos possuem funções vitais para os organismos, atuando de forma versátil, ou seja, possuindo diversas funções. As proteínas participam da estrutura dos tecidos (função estrutural), atuam como agentes reguladores das atividades biológicas (função enzimática), resultam em hormônios (função hormonal), atuam no combate a agentes estranhos ao organismo (função de defesa), além de servirem como fontes de aminoácidos (função nutritiva).

Do ponto vista da química as proteínas são uma combinação de inúmeras cadeias de aminoácidos chamados polipeptídeos (estrutura primária) que dependendo da conformação essas cadeias podem formar estruturas conhecidas como α -hélice e folha beta (estruturas secundárias) [13]. Tais combinações de α -hélices e folhas beta dão origem às estruturas proteicas simples, como a quimotripsina, ou complexas, como a hemoglobina, conhecidas como estruturas terciária e quaternária [13]. As ligações que mantêm todas estas estruturas estáveis recebem a denominação de ligação peptídica, elas se formam quando o grupo carboxilato de um aminoácido se liga ao grupo amina do aminoácido consecutivo através de uma reação de condensação [13]. No ato da formação de uma ligação peptídica ocorre a liberação de água e a molécula resultante é referida como uma amida.

Do ponto vista espectroscópico uma amida possui bandas bem características no espectro infravermelho ou Raman conhecidas como amida I, II e III com frequências localizadas em torno de 1640 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} , respectivamente [9]. Essas bandas têm um comportamento específico que depende da estrutura da cadeia peptídica e que, portanto, podem ser identificadas por métodos espectroscópicos. De fato, o oxigênio de uma ligação peptídica forma ligações de hidrogênio com o hidrogênio do grupo amina de outro ligação peptídica e essas ligações são responsáveis pelas conformações das cadeias [13]. Sabe-se também que as proteínas podem ser cristalizadas e tal fato permite utilizar as técnicas de difração de raios-X, por exemplo, a fim de resolver suas estruturas.

Contudo, apesar de todo conhecimento adquirido sobre esses sistemas não há ainda uma resposta satisfatória para o fato de que as proteínas que são fundamentais para o funcionamento dos mais diversos tipos de organismos são predominantemente constituídas de aminoácidos da quiralidade L (levogira). Porque não encontramos estruturas proteicas formadas por aminoácidos de quiralidade D ou de uma mistura racêmica (constituída de moléculas na forma L e D) nos organismos vivos? Sabe-se que certas estruturas formadas por aminoácidos D são tóxicas (inclusive a humanos!) ou não são capazes de realizar qualquer função que seus análogos formados por aminoácidos L realizam!

O intuito desta discussão não é conceber uma resposta definitiva. Seria muito audacioso por parte do autor, que é físico de formação, formular uma resposta a um

problema que envolve no mínimo duas outras grandes áreas do conhecimento científico necessárias a resolução do problema que são a biologia e a química. De fato, o que esta tese propõe através de seus resultados é uma alternativa viável para uma possível explicação por meios físicos dessa questão tão fundamental.

Para expor as ideias de forma clara vamos começar examinando a evolução do primeiros organismos que surgiram. Após ~ 0,8 bilhões de anos de erupções vulcânicas e tempestades constantes envolto em uma paleo-atmosfera repleta de gases sufocantes (como, por exemplo, dióxido de carbono CO_2 , vapor de água, amônia NH_3 e metano CH_4) e com intensos bombardeos de objetos vindo do espaço, este ambiente altamente inóspito inicia uma fase de “calmaria”. A água em estado líquido torna-se abundante (oceanos) após o resfriamento da crosta e rica em moléculas precursoras dos primeiros aminoácidos (glicina e alanina) que por sua vez irão nos próximos 0,2 bilhões de anos dar origem as primeiras formas de vidas conhecidas. São organismos extremamente simples formados por uma única célula sem qualquer estrutura interna definida (núcleo celular) conhecidas como seres procariontes; eles se multiplicam de forma acentuada pelo vasto oceano primitivo.

Nos próximos 0,6 bilhões de anos essas formas de vida irão evoluir no primeiro organismo capaz de realizar a fotossíntese (reação química intermediada por luz) chamado cianobactéria. Tais organismos produzem seu próprio alimento (autotróficos) se aproveitando da enorme quantidade de carbono (CO_2) na atmosfera primitiva que por sua vez não fornecia impedimento algum aos raios ultravioletas vindos do Sol. Essa radiação era necessária a realização de tais reações químicas. Tal situação propiciava o ambiente adequado à proliferação das cianobactérias que em troca enchem a atmosfera com o oxigênio resultante da reação de fotossíntese. Esse cenário se manteve por cerca de 1,3 bilhões de anos. Apesar do enorme lapso de tempo a estrutura celular das cianobactérias não sofreu alterações significativas (até hoje!) ao contrário da atmosfera terrestre que então encontrava-se rica em oxigênio. Uma consequência direta disso foi a oxigenação do oceano primitivo o que envenenou as formas de vida anaeróbicas.

Devido as quantidades mínimas de gases do efeito estufa (gas carbônico) na atmosfera a Terra inicia um processo de resfriamento que culmina na primeira grande glaciação por volta de 2,3 bilhões de anos atrás (*First Snowball Earth*) [23]. Estudos mostram que o planeta permaneceu coberto de gelo (inclusive em latitudes próximas ao

equador) pelos próximos 0,3 bilhões de anos. Em parte isto estava associado ao fato de que a camada de gelo reflete a luz solar esfriando ainda mais o planeta (*albedo*) [24]. Entre 2 e 1,8 bilhões de anos atrás o planeta que parecia geologicamente “calmo” volta a se manifestar através de violentas erupções vulcânicas (provavelmente desencadeadas por choques de meteoros) que inundaram a atmosfera de gases, principalmente aqueles do efeito estufa. Este fato jogou a Terra em um período de aquecimento global (ultra efeito estufa) que resultou no recuo das calotas glaciais.

Foi logo após esse período, há cerca de 1,8 a 1,6 bilhões de anos atrás, que surgem os primeiros organismos unicelulares mais organizados com a capacidade de realizar respiração celular (mitocôndrias). Logo em seguida, 1,5 bilhões de anos atrás, aparecem os primeiros organismos com núcleos dentro da célula, os chamados organismos eucariontes. Como os níveis de oxigênio continuamente subindo (abundância de cianobacterias) e somado a isto a abundante radiação ultra-violeta iniciava-se a formação de ozônio na atmosfera, as cianobacterias se diversificam em algas vermelhas e verdes, isso ocorre a mais ou menos 1,4 a 1,2 de bilhões de anos atrás.

Entre 1,2 e 1,0 bilhão de anos surgem os esporos e gametas que dão origem à reprodução sexuada, o supercontinente rodínia se forma. A Terra volta a esfriar entrando em outra era do glacial a cerca de 1 a 0,85 bilhões de anos, logo após esse período surgem os primeiros organismos multicelulares. Por volta de 0,75 bilhões de anos a rodínia se separa em outro supercontinente chamado panótia, também ocorre a última reversão do campo magnético terrestre e há 0,65 bilhões de anos ocorre a última grande glaciação (*Second Snowball Earth*) [23]. As temperaturas nesta nova era de gelo alcançam mínimas de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (233 K) em latitude bem próximas ao equador. E mais uma vez como ocorreu em outras glaciações após o recuo das calotas de gelo houve uma explosão dos organismos pluricelulares e, conseqüentemente, dos seres que evoluíram a partir deles, dando início ao período Cambriano há cerca de 0,54 bilhões de anos atrás.

A existência de uma “sopa” primordial da qual nós evoluímos é muito bem aceita, um famoso experimento realizado em 1957 por Stanley Miller e Harold Urey reproduzindo as condições ambientais da Terra primitiva, mostra que os produtos resultantes das reações físico-químicas eram em grande parte moléculas orgânicas como os aminoácidos mais simples como a glicina e a alanina. Portanto, não é absurdo

imaginar que essas moléculas tenham sido submetidas a condições extremas durante bilhões de anos evolução. Ressalta-se o fato de que estamos falando de condições extremas do ponto de vista físico, como altas e/ou baixas temperaturas e altas pressões, bem como mudanças químicas, como pH baixo ou alto, concentração de isotópos. Nesse sentido vamos realizar uma comparação entre nossos resultados com as situações físicas encontradas na Terra primitiva.

Como veremos nossos resultados obtidos para o cristal da forma D da alanina mostram uma instabilidade do cristal sob condições extremas (transições de fase). Refletindo sobre essas observações nos faz acreditar que esse comportamento não é tão surpreendente, apesar das similaridades existentes entre os aminoácidos quirais da alanina. Não há qualquer motivo especial que nos leve a pensar que no ambiente inicial da Terra haveria concentrações tão diferentes de moléculas de aminoácido do tipo L e D ou ainda que existesse alguma preferência aceitável por uma ou outra. Portanto, em algum momento a estabilidade físico-química prevaleceu e os enantiômeros L foram escolhidos para formar os blocos fundamentais da vida como conhecemos. Sendo a alanina o aminoácido quiral mais simples, visto que a glicina não possui quiralidade, e sendo ela possível precursora dos aminoácidos mais complexos, sua estabilidade físico-química pode ser considerada fator crítico para a existência de estruturas proteicas exclusivamente constituídas de aminoácidos do tipo L.

Alguns estudos mostram a estabilidade da forma L quando submetidas a condições extremas de pressão e temperatura [25,26,27] que, de certa forma, simulam as condições ambientais primordiais aos quais os primeiros organismos vivos estavam sujeitos. Vamos usar a segunda *Snowball Earth* como exemplo, a Figura 1.3.1 mostra uma simulação do ambiente na Terra há 650 milhões de anos atrás. É possível visualizar através do sistemas de cores do globo (abaixo) que a latitudes bem menores que 30° as temperaturas médias encontravam-se bem abaixo de zero (273 K) e analisando os resultados de espectroscopia Raman para os cristais da forma L e D é evidente que a quiralidade D nestas condições perderia sua estabilidade.

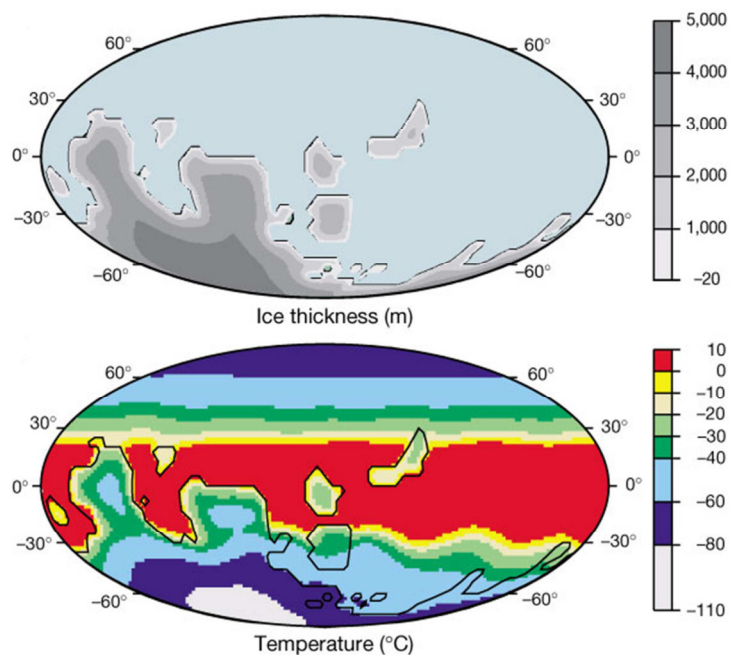


Figura 1.3.1 – Simulação da hipótese Snowball Earth ocorrida a 650 milhões de anos atrás tirado da Ref. [28].

Outra possível situação seria a seguinte: devido à grossa camada de gelo, de alguns quilômetros em algumas partes do globo (acima) como mostra a Figura 1.3.1, a pressão exercida sobre as camadas inferiores causadas por camadas mais externas adjacentes seria comparável a dos experimentos de pressão realizados em laboratório e mais uma vez, nessa situação, o enantiômero D perde sua estabilidade. Ainda não é possível afirmar com os resultados que serão apresentados aqui, o que realmente ocorre a nível molecular com cada uma das moléculas, mas sabemos que na esmagadora maioria dos casos ao recuperamos as condições ambientes o enantiômero D volta à sua estrutura inicial. Então, por que mesmo sofrendo mudanças reversíveis a natureza prefere o aminoácido na forma L?

Uma possível resposta foi proposta em 1960 por Abdus Salam, sua hipótese consistia na possibilidade de um elétron em um átomo ser perturbado pela força fraca do núcleo atômico o que seria possível se a órbita de tal elétron fosse tão alongada que permitisse a força fraca exercer influência sobre o elétron. Da teoria das partículas elementares sabe-se que um dos mediadores da interação fraca conhecido como bóson Z^0 é neutro e pode violar a simetria de paridade, ou seja, ela não conserva a identidade das partículas interagentes. Baseado nisso Salam cojecturou que um elétron atômico poderia interagir com o núcleo via Z^0 , contudo ele sabia que devido ao alcance

extremamente curto da interação fraca ($\sim 10^{-18}$ m), que é várias ordens de grandeza menor que as dimensões do átomo, tornaria a observação de tal fenômeno impraticável.

Em 1993 Salam propôs uma nova hipótese: deve existir uma diferença sutil de energia entre as moléculas quirais induzidas via interação Z^0 que combinada com a condensação de Bose poderia causar a bioquiralidade observada entre os 19 aminoácidos que compõem as proteínas (a glicina ficaria de fora, pois não possui carbono quiral) e que tal fenômeno é uma consequência de uma transição de fase de segunda ordem abaixo de um temperatura crítica T_c , em analogia a teoria BCS da supercondutividade. A T_c para a supercondutividade em metais é da forma $\omega \cdot \exp(-2/g_{eff} \sigma(0))$; Salam conjecturou que uma fórmula semelhante deveria existir para o caso das cadeias de aminoácidos. De fato, Salam foi capaz de encontrar uma fórmula similar para a temperatura crítica da transição conjecturada que é a seguinte [31]:

$$T_c = \frac{\langle \varphi \rangle}{10^3} \exp(-2/g_{eff}(1 - 4\sin^2\theta)) \approx 2.5 \times 10^2 K$$

Não pretendemos entrar em detalhes mas apenas destacar o valor encontrado por Salam para temperatura crítica na qual um aminoácido D pode ser convertido em um da forma L. Esse valor é de aproximadamente 250 K (-23°C)! chamamos atenção para o fato de que em nossas medidas encontramos que umas das transições de fase com temperatura sofrida pelo cristal de DALA ocorre em 230 ± 20 K que está exatamente dentro da predição teórica! Vale salientar também que devido à forma lenta como ocorrem ambas as transições observadas neste trabalho conjecturamos que tais transições pudessem ser de segunda ordem como indicado pela teoria de Salam. Contudo, seremos cuidadosos em afirmar que nossas observações tratam-se, principalmente a primeira transição de fase, de transições induzidas por violação de paridade da força eletrofraca. Como dito antes, estudos adicionais são necessários para se fazer tal afirmação, mas é algo impressionante a correlação entre nossos resultados e a teoria de Salam.

O grupo de Wang Wen-Quing da Universidade de Beijing publicou uma série de artigos sobre diferença de energia na violação de paridade ocasionada por transição de fase em cristais enantiomêros de LALA e a DALA utilizando varias técnicas como NMR [29], difração de nêutrons [30], magnetização DC [31], DSC [31], susceptibilidade magnética [32], velocidades ultrasônicas [33] e espectroscopia Raman

[31]; os resultados mostram um acordo bem razoável com a teoria de Salam. Em particular, no trabalho usando espectroscopia Raman [31] o estudo ficou confinado à faixa de temperatura de 100 a 270 K e, apesar de os autores afirmarem que foi feito um experimento de Raman polarizado, eles se deteram apenas na análise da região de estiramentos de C-H. Os autores analisaram as intensidades integradas dos picos observados nesta região e encontram que todos possuem descontinuidades próximo a temperatura de 250 K. Pode-se destacar também o trabalho onde foi usado a técnica de difração de nêutrons [30], neste trabalho os autores procuram destacar a contribuição do acoplamento spin-fonon para diferença de energia na transição induzida por violação de paridade. Admitindo que o grupo NH_3^+ encontra-se na simetria pontual C_{3V} que possui estado fundamental degenerado com autofunções pertencentes a um estado com spin nuclear $3/2$ e outra, de simetria E, pertencentes aos estados com spin nuclear $1/2$. Fazendo uma analogia com o efeito Jahn-Teller dinâmico pode existir um acoplamento dos estados de simetria E com vibrações da rede de simetria compatível induzindo desta forma o grupo NH_3^+ a uma distorção dinâmica e a um levantamento da degenerescência dos estados excitados. Os autores supõem ainda que tais interações spin-rede contra interagem com outros mecanismos que mantêm o cristal estável e que para aliviar a tensão induzida o eixo c do cristal se alonga, como já foi observado em trabalhos na LALA [34,35]. A diferença de energia no acoplamento spin-fonon devido as diferentes propriedades de spin entre DALA e LALA podem fornecer informação sobre a transição via violação de paridade [30].

A principio todos as questões levantadas por Wang *et al* em seus artigos são passíveis de confirmação pelos métodos empregados nesta tese tanto em termos de temperatura quanto de pressão. Por fim, vale salientar que em nenhum dos artigos é feita qualquer menção sobre uma segunda transição de fase; de fato não há até onde nós sabemos qualquer menção sobre esta transição na literatura.

Abaixo indicamos como foi dividido esse trabalho. No capítulo dois nos detemos ao tratamento genérico das vibrações de um cristal orgânico juntamente com o desenvolvimento teórico do espalhamento Raman por essas vibrações do ponto vista clássico e quântico e mostramos que eles são qualitativamente similares. Neste capítulo também abordamos teoria da absorção infravermelho bem como as regras de seleção para o espalhamento Raman de 1ª ordem e a para absorção infravermelho. Usamos

resultados da teoria de grupos para encontrar quais vibrações são ativas no espectro Raman do cristal de DALA e DLA.

No capítulo três mostramos os equipamentos utilizados para desenvolver este trabalho. Em especial a célula de pressão com bigornas de diamante utilizadas para aplicar altas pressões ao cristal de DALA e DLA através de um meio transmissor, que no caso da DALA foram etanol e metanos na razão 4:1 e gás Argônio e no caso da DLA somente gás Argônio. Também descrevemos os espectrômetros Raman e infravermelho usados para adquirir os espectros vibracionais proveniente da nossa amostra. No capítulo quatro apresentamos e discutimos os resultados obtidos neste trabalho e as conclusões a que chegamos são apresentadas no capítulo cinco.

Neste capítulo vamos lidar com a teoria das vibrações em uma cadeia diatômica linear e fazer a generalização para um cristal tridimensional (3D). Em seguida, vamos tratar o espalhamento inelástico de luz mais conhecido como espalhamento Raman pelos modos de vibração de um cristal, utilizando a abordagem do ponto de vista clássico onde luz e a matéria são tratadas classicamente; e do ponto de vista semi-quântico onde luz é tratada classicamente e a matéria é quantizada. Comentar um pouco sobre a teoria de absorção de luz infravermelho por vibrações. E ainda mostrar que através da teoria de grupos podemos obter as regras de seleção para as vibrações ativas no espectro Raman e infravermelho para estrutura cristalina de DALA e DLA.

2.1 Modos vibracionais em uma rede diatômica unidimensional e generalizações

Consideramos uma cadeia linear contendo duas massas m e M , formando um arranjo com N células unitárias, conectadas por uma ligação elástica com constante de força f , e sendo a distância que separa duas massas idênticas a , como mostrado na Figura 2.1.1. Os deslocamentos das massas durante o movimento na n -ésima célula unitária são assinalados por u_n e U_n para m e M , respectivamente.

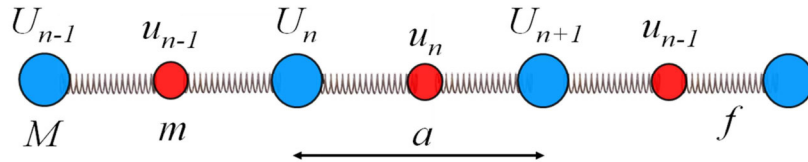


Figura 2.1.1 – Cadeia linear diatômica com massas m e M conectadas por molas de constante f e com constante de rede a .

As equações que descrevem o movimento (considerando apenas interação entre primeiros vizinhos) das massas na célula n é [36]:

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = f(U_n + U_{n+1} + 2u_n) \quad 2.1.1$$

$$M \frac{d^2 U_n}{dt^2} = f(u_n + u_{n+1} + 2U_n) \quad 2.1.2$$

Nós estamos procurando soluções harmônicas com frequência ν , que também possuam a periodicidade espacial correspondente à rede [37]. Isto pode ser introduzido

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

através de uma onda de comprimento de onda λ definido pelas células unitárias da cadeia linear que tem o mesmo movimento (repetição). Portanto, podemos escrever como uma possível solução para u_n e U_n :

$$u_n = u_k \exp[i2\pi(v_k t - na/\lambda)] \quad 2.1.3$$

$$U_n = U_k \exp[i2\pi(v_k t - na/\lambda)] \quad 2.1.4$$

Substituindo as equações 2.1.3 e 2.1.4 nas equações 2.1.1 e 2.1.2, respectivamente, e identificando $2\pi v_k = \omega_k 2\pi na/\lambda = kna$. Obtemos o sistema de duas equações lineares como segue:

$$(2f - m\omega_k^2)u_k + f(1 + e^{-ika})U_k = 0 \quad 2.1.5$$

$$f(1 + e^{ika})u_k + (2f - M\omega_k^2)U_k = 0 \quad 2.1.6$$

Soluções não triviais deste conjunto de equações nas variáveis u_k , U_k e ω_k só existem se o determinante dos coeficientes for nulo, então:

$$\begin{vmatrix} (2f - m\omega_k^2) & f(1 + e^{ika}) \\ f(1 + e^{-ika}) & (2f - M\omega_k^2) \end{vmatrix} = 0 \quad 2.1.7$$

Desta forma, a partir de 2.1.7 obtêm-se duas soluções para ω_k :

$$\omega_k^2 = f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm f \left(\sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4}{mM} \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right)} \right) \quad 2.1.8$$

Esta equação pode ser facilmente resolvida, embora a solução seja um tanto entediante de encontrar. O ponto importante a salientar é que existem duas soluções, para qual teremos duas curvas, comumente chamadas ramos no diagrama de dispersão. Esta situação resulta do fato de que os dois átomos geram duas equações de movimento. Se tivéssemos considerado também os modos transversais (fora da cadeia, agora permitindo o movimento tridimensional) teríamos, então, seis equações e seis ramos. Por analogia, o número de ramos em um cristal tridimensional com Z átomos na célula unitária é $3Z$. Obviamente, as duas ondas tem frequências que depende do comprimento de onda λ , a distância entre os átomos com movimentos idênticos ou a distância entre as células unitárias que vibram em fase. Devido à periodicidade da função seno, as duas frequências mostram a mesma variação com $1/\lambda$ nas regiões entre $k = \pm\pi/a, k =$

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

$\pm\pi/2a$, etc. Em ambas as extremidades $\sin^2(ka/2) = \pm 1$ e todas as células unitárias vibram em fase; no centro, $\sin^2(ka/2) \cong ka/2$ e duas células consecutivas vibram em oposição. Todos os casos, entre vibrações em fase e fora de fase de células consecutivas, são contidos na região k entre $-\pi/a$ e $+\pi/a$, a qual é referida como a primeira zona de Brillouin [36,37]. A grandeza k , é orientado na direção de propagação da onda com módulo de $2\pi/\lambda$, é chamado vetor de onda.

Se ambas as massas são idênticas, $m = M$, os dois ramos da cadeia diatômica coalescem em $k = \pm\pi/a$ ($1/\lambda = 2a$) com uma frequência de $\omega = \sqrt{2f/m}$. Se as massas são diferentes, uma diferença de frequência (*gap*) existe no contorno da zona de Brillouin, como mostrado na figura 2.1.2.

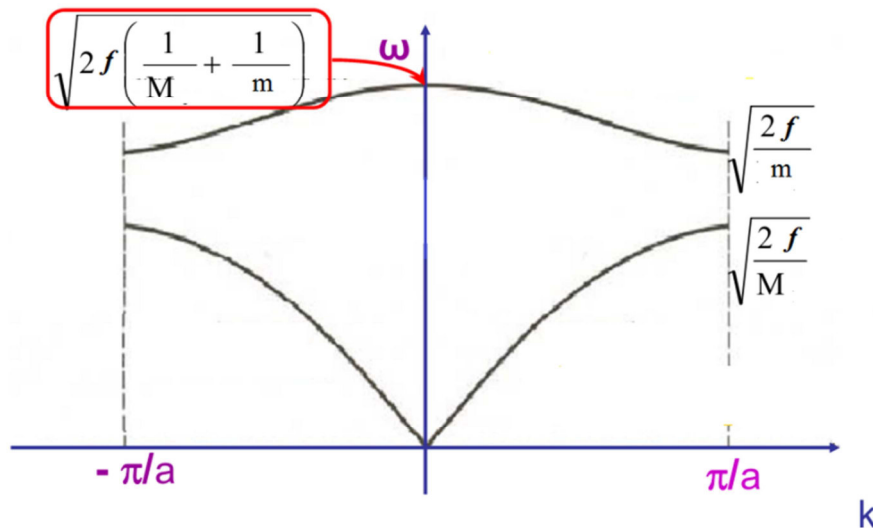


Figura 2.1.2 – Curvas de dispersão para as duas soluções ω_+ (ramo óptico) e ω_- (ramo acústico) obtidas a partir da equação 2.1.8.

O ramo de baixa frequência tende a zero quando k se aproxima de zero. De acordo com a região de baixa frequência coberto por este modo, o ramo é referido como acústico.

Em contraste, o ramo de alta frequência é chamado óptico. Os parâmetros da célula unitária são geralmente da ordem de vários Angstroms, enquanto que a radiação usada para estudos de espectroscopia infravermelho e Raman está na faixa de vários milhares de Angstroms. Nesse sentido, $1/\lambda$ será sempre muito pequeno em comparação com $1/a$ e apenas as vibrações correspondentes a k em torno de zero serão observadas [1]. Equação 2.1.8 torna-se assim:

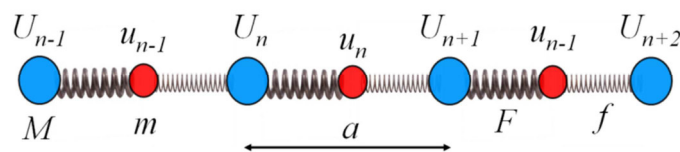
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{2f(m+M)}{mM}}; \omega_- = 0 \quad 2.1.9$$

Com $\omega_- = 0$, podemos mostrar que $u_k = U_k$ e concluir que o movimento global é uma translação da cadeia (movimento macroscópico). A mesma operação com ω_+ leva a $mu_k = -MU_k$. Neste caso, a amplitude varia com a proporção entre as massas (quanto maior a razão m/M maior será a amplitude de vibração entre as massas e maior o *gap* em $\pm\pi/a$), mas o sinal negativo indica que a subrede de m vibra contra a subrede de M (o centro de massa do sistema permanece imóvel).

Na discussão anterior, têm-se preocupado com apenas um grau de liberdade de cada átomo, isto é, apenas uma direção de movimento que foi representado como um movimento longitudinal na direção da cadeia e da onda. No entanto, o mesmo formalismo também pode ser aplicado para calcular movimentos que são transversais à cadeia e à direção de propagação. A fim de diferenciar entre estes tipos de movimento, faz-se a distinção entre modos transversal (T) e longitudinal (L), óptico (O) e acústico (A). Vimos que os movimentos que são espectroscopicamente ativos são apenas aqueles nos quais todas as células da unidade vibram em fase. Para tais movimentos, a energia do sistema é um múltiplo da energia de uma célula unitária [1], e a investigação pode ser feita sobre uma única célula unitária primitiva. Tal célula com N átomos tem $3N$ graus de liberdade, que se combina para formar $3N$ modos normais de vibração. Três destes podem ser atribuídos a três translações da célula unitária como um todo (uma em cada sentido no espaço), elas correspondem a ramos acústicos do modelo unidimensional e são também chamados de acústicos em 3D. Os $3N-3$ modos restantes com frequências diferentes de zero no centro da zona de Brillouin são referidos como modos ópticos.

Agora vamos supor que as ligações elásticas entre as massas m e M não são mais as mesmas, ou seja, temos f e F como interações entre m e M dentro da célula unitária. Mantendo todo restante do sistema como o estudado anteriormente, como representado pela Figura 2.1.3.



CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Figura 2.1.3 - Cadeia linear diatômica com massas m e M conectadas por molas de constante f e F e com constante de rede a .

Vamos considerar mais uma vez apenas os movimentos longitudinais visto que a extensão para incluir movimentos transversais é a mesma que para o caso anterior. Vamos também considerar aqui apenas interações de vizinhos mais próximos. Este modelo nos dará algumas novas características importantes, mas, apesar de sua simplicidade, prova não estar tão longe do quanto se pode ir antes que a aritmética se torne algo muito mais complexo [38]. Vamos usar o mesmo raciocínio usado para a cadeia diatômica anterior, as equações de movimento são como segue:

$$M \frac{d^2 U_n}{dt^2} = -(F + f)U_n + f u_{n-1} + F u_n \quad 2.1.10$$

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -(F + f)u_n + f U_{n+1} + G U_n \quad 2.1.11$$

Usando as mesmas soluções tentativas 2.1.3 e 2.1.4, podemos montar um sistema de equações lineares similar ao que obtemos anteriormente, então:

$$[M\omega_k^2 - (F + f)]U_k + (F + f e^{-ika})u_k = 0 \quad 2.1.12$$

$$(F + f e^{ika})U_k + [M\omega_k^2 - (F + f)]u_k = 0 \quad 2.1.13$$

O conjunto de equações só é solúvel se o determinante para os coeficientes for nulo e depois de uma aritmética entediada, temos que:

$$\omega_k^2 = \frac{(M+m)(F+f)}{2Mm} \pm \frac{\sqrt{(M+m)^2(F+f)^2 - 16MmFf \sin^2(ka/2)}}{2mM} \quad 2.1.14$$

Esta equação pode ser resolvida apesar de sua complexidade aritmética, mas aqui estamos interessados no comportamento dessas soluções para situações práticas, como por exemplo, no limite para longos comprimentos de onda, ou seja, $\lambda \rightarrow \infty$ ($k \approx 0$). Nesse sentido, podemos tomar o limite da função seno tal que $\sin(ka/2) \cong ka/2$ e, portanto neste limite a solução é:

$$\omega_k^2 = \frac{(M+m)(F+f)}{2Mm} \pm \frac{\sqrt{(M+m)^2(F+f)^2 - 4MmFf(ka)^2}}{2mM} \quad 2.1.15$$

Com um pouco de álgebra e usando mais uma vez o limite $k \rightarrow 0$, chegamos as seguintes soluções:

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

$$\omega_+^2 = \frac{(M+m)(F+f)}{Mm} - O(k^2); \quad \omega_-^2 = \frac{Ffk^2a^2}{(M+m)(F+f)} \quad 2.1.16$$

É evidente que a primeira frequência é grande e varia (em segunda ordem) muito pouco com k (sem dispersão), enquanto que a segunda frequência tem o mesmo comportamento que de um modo acústico que encontramos no modelo anterior. O primeiro ramo (plano em $k = 0$) é chamado de modo óptico, em parte porque possui uma frequência que está na vizinhança da região óptica do espectro eletromagnético (de fato, na região do infravermelho com valores de frequência entre 1 a 30 THz (1 THz = 33.35 cm⁻¹), mas também por causa que os movimentos atômicos associados a este ramo geram as mesmas respostas que de um campo eletromagnético oscilante. Para um cristal mais complicado com Z átomos na célula unitária teremos sempre três ramos acústicos e $3(Z-1)$ ramos ópticos.

Estamos interessados em um caso especial, quando as massas são iguais, mas as constantes de força são muito diferentes, ou seja, $F \gg f$, tal situação representa um sistema onde há tanto ligações fortes como as covalentes quanto interações fracas tais como ligações de Hidrogênio ou Van der Waals [38,49]. Um exemplo é um cristal de moléculas ou orgânico, em que os átomos que estão nas moléculas estão firmemente presos (interação intramolecular), enquanto as moléculas interagem através de potenciais de dispersão e/ou repulsivos. Dessa forma, seria de se esperar que as moléculas se movam como corpos rígidos, com as vibrações moleculares internas sendo separados da dinâmica de rede. Outro exemplo é qualquer mineral contendo o tetraedro SiO. Neste caso, as vibrações de alongamento do Si-O são de frequência muito maior do que as vibrações que envolvem deslocamentos, rotações ou distorções do tetraedro [38]. Agora se pode reescrever a equação 2.1.14 para o caso limite $F \gg f$, como:

$$Mm\omega_k^4 + (M + m)F\omega_k^2 + 4Ff \sin^2(ka/2) = 0 \quad 2.1.17$$

As raízes da equação quadrática são identificadas abaixo:

$$\omega_k^2 = \frac{4f}{(M+m)} \sin^2(ka/2); \quad \omega^2 = \frac{F(M+m)}{Mm} \quad 2.1.18$$

As duas soluções no caso limite (centro da zona) correspondem, respectivamente, aos movimentos:

$$U_k = u_k ; MU_K = -mu_k \quad 2.1.19$$

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A primeira solução representa um modo tipo acústico no qual a molécula se move como um corpo rígido com apenas um grau de liberdade. Esta é uma solução equivalente à encontrada na cadeia monoatômica ($m = M$), com a massa atômica substituída pela massa molecular. A segunda solução, por outro lado, representa a frequência de alongamento ou estiramento da ligação intramolecular, que é efetivamente constante para todos os vetores de onda.

Até aqui a abordagem descreve apenas os movimentos de partículas, sem considerar a sua natureza física e negligencia particularmente a carga associada a cada átomo. Para as chamadas vibrações polares [39,52], que mudam o momento dipolar da amostra, nossa descrição anterior é muito simples. As vibrações polares dos íons criam ondas eletromagnéticas de longo alcance, que interagem com os movimentos mecânicos definidos anteriormente. Se assumirmos uma rede diatômica cúbica ($N = 2$), esperamos três modos óticos e três acústicos. A teoria de grupos mostra, como veremos a seguir, que cada conjunto de três modos deve ser degenerado, de modo que apenas uma banda pode ser observada no espectro infravermelho. Na verdade, a interação desses três modos com o campo induzido causa o levantamento da degenerescência dos movimentos transversais à baixas frequência e do modo longitudinal para frequência mais altas [38]. Portanto duas bandas podem ser observadas. Como para a absorção infravermelho, é necessário existir ressonância entre os modos do cristal e a onda de infravermelho, apenas os modos transversais podem interagir com o campo elétrico transversal da onda eletromagnética e, portanto são observados como uma única banda [5]. Este comportamento é conhecido como *splitting* longitudinal-transversal e é muitas vezes referido como LO-TO *splitting* [41,49,52]. Ele não se limita a este exemplo simples, mas é geralmente observada para todas as vibrações polares na zona de Brillouin [41].

Outra abordagem que se pode usar e que se aplica a este trabalho é levar em consideração a magnitude das interações devido às diversas entidades que formam a estrutura cristalina (íons, moléculas) visto que as energias de ligação (iônica, covalente) relacionadas as essas entidades podem superar aquelas associadas as ligações intermoleculares (Van der Waals, eletrostáticas) que mantêm o estado cristalino. Por exemplo, as ligações de Hidrogênio são mais fracas do que as energias de ligação mencionadas, embora esta diferença seja menos importante. A experiência confirma a validade desta abordagem e mostra que os espectros no estado sólido podem, em parte,

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

ser interpretados com o auxílio de espectros de moléculas isoladas. Seja um cristal com Z moléculas com N átomos por célula unitária primitiva espera-se ter $3NZ$ graus de liberdade [49]. Cada molécula tem $3N-6$ graus de liberdade, cuja atividade depende da simetria da molécula no cristal. Ao passar da fase gasosa (molécula isolada) para o estado sólido, efeitos diferentes podem ser observados.

Efeitos estáticos desviam a frequência das vibrações normais, devido a mudanças na geometria (comprimento de ligação ou ângulo), promove o aparecimento de bandas proibidas, a separação de modos degeneradas devido ao desaparecimento de elementos de simetria no sítio ocupado pela molécula no cristal e, finalmente, aparecimento de novas bandas na região de baixa frequência (modos da rede), correspondente às forças restauradoras (ligações intermoleculares) na fase sólida agindo sobre os graus de liberdade de rotação [49]. Uma molécula na célula unitária dá origem a $3N-6$ modos internos, 3 modos de rotação, chamados librações, e 3 modos translacionais com frequência zero

Efeitos dinâmicos causam variações dos modos moleculares correspondentes devido ao acoplamento das diversas entidades em uma célula unitária. Cada modo interno dá origem a Z componentes que aparecem nos espectros como *splittings*, conhecidos como correlação ou *splitting* do grupo fator [42]. Além disso, na região de baixa frequência se espera $3Z$ librações, $3Z-3$ modos translacionais e três modos acústicos. Na região de alta frequência são esperados $Z(3N-6)$ modos internos.

Este modelo é útil para o estudo qualitativo de um espectro. No entanto, a classificação de acordo com os modos internos e da rede ou libracionais e translacionais não é sempre útil. Se as moléculas são flexíveis ou contem átomos pesados os modos internos de mais baixa frequência podem alcançar a região em que os modos de rede são esperados. Neste caso, e em especial na presença de forças intermoleculares fortes (pontes de Hidrogênio), graus de liberdade internos e externos pertencentes à mesma espécie de simetria podem se acoplar, e a aproximação perde a validade [1].

2.2 Espalhamento Raman. Abordagem Clássica.

Na abordagem clássica do espalhamento Raman tanto o elemento espalhador quanto a radiação são tratados como entidades clássicas, ou seja, são descritos pelas teorias clássicas da matéria e do eletromagnetismo, respectivamente. Nesse nível de

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

teoria não há uma reprodução quantitativa do fenômeno de espalhamento inelástico de luz pela matéria visto que tal fenômeno é de natureza quântica e para tanto precisamos tratar a matéria, bem como a luz, levando em conta sua natureza quântica. Apesar disso, essa abordagem dá uma noção qualitativa razoável do processo como vamos ver a seguir.

Quando um campo elétrico \mathbf{E} de frequência ω , proveniente de uma fonte de radiação (por exemplo, luz laser), incide sobre uma molécula ou grupo de moléculas ele tende a deformar a distribuição espacial de carga da mesma, a facilidade com a qual esse campo é capaz de perturbar a distribuição de cargas tem haver com a capacidade de deformação da molécula (rigidez entre as ligações dos átomos dentro da molécula) que por sua vez está diretamente ligado a sua polarizabilidade (α). A polarizabilidade, classicamente, mede quão deformável uma molécula pode ser quando perturbado por um campo eletromagnético externo [8,9]. Porém, deve-se notar que moléculas são formadas de átomos que estão ligados, de alguma forma, por suas nuvens eletrônicas (cargas negativas) e que a elas está associado um núcleo (carga positiva) e esse sistema a certa temperatura T não é estático, pelo contrário, vibra com certas frequências características (que tem a ver com o tipo de átomo, nº de ligações que o átomo faz etc.) [45].

Uma consequência imediata dessa perturbação é o aparecimento de um dipolo induzido \mathbf{p} que está relacionado com o campo elétrico \mathbf{E} e a polarizabilidade α através da equação [43]:

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} \quad 2.2.1$$

Note que a equação 2.2.1 tem duas quantidades vetoriais \mathbf{p} e \mathbf{E} que estão relacionados por uma grandeza de caráter tensorial, portanto, α é conhecido como tensor polarizabilidade.

Na prática, a frequência ω do campo \mathbf{E} é alta e a molécula irá oscilar com a mesma frequência da excitação (espalhamento elástico ou Rayleigh) [46], mas, em geral, também pode ocorrer uma modulação do dipolo induzido devido à interação do campo \mathbf{E} com a vibração da molécula (espalhamento inelástico ou Raman) e, portanto, a amplitude do campo \mathbf{E} será modulada pela vibração (luz espalhada) [47]. Classicamente, esse sistema seria tratado como um problema de oscilações forçadas no

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

qual o campo elétrico da radiação seria a perturbação externa a um sistema que já está vibrando, neste caso a molécula [48]. Para o caso acima, ocorre um desvio nas frequências na linha da fonte de radiação devido à vibração características do sistema (linhas Stokes e anti-Stokes), matematicamente podemos escrever expressões para o campo elétrico (explicitando apenas sua dependência temporal e com amplitude real):

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) \quad 2.2.2$$

O tensor polarizabilidade da molécula perturbada pode ser escrito como uma expansão em serie de Taylor visto que a deformação é pequena comparada com as dimensões moleculares, obtemos:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_j}\right)_0 Q_k Q_j + \dots \quad 2.2.3$$

Onde Q_k é a k -ésima componente da coordenada normal de vibração da molécula ou chamada apenas modo vibracional, dada por [1]:

$$Q_k = Q_k^0 \cos(2\pi\nu_k t + \varphi_k) = Q_k^0 \cos(\omega_k t) \quad 2.2.4$$

Onde o sobrescrito 0 significa o valor da grandeza tomado na posição de equilíbrio com $\omega_k = 2\pi\nu_k$ (frequências de vibração características da molécula). As coordenadas normais da vibração estão relacionadas com as coordenadas cartesianas através da matriz dos autovetores \mathbf{L} [49]:

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} l_{ki} x_i \quad 2.2.5$$

Da mesma forma, podemos encontrar as coordenadas cartesianas como segue [49]:

$$x_i = \sum_{k=1}^{3N-6} (\mathbf{L}^{-1})_{ik} Q_k \quad 2.2.6$$

Agora substituindo 2.2.2, 3 e 4 em 2.2.1 e usando a relação trigonométrica $\cos(a).\cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, e retendo termos até 1ª ordem em 2.2.3, mostra-se que:

$$p_k = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k^0 E_0 \{ \cos(\omega - \omega_k) t + \cos(\omega + \omega_k) t \} \quad 2.2.7$$

Na equação 2.2.7 p_k é o momento de dipolo induzido da k -ésima vibração da molécula e possui três termos: o primeiro termo na expressão acima dá conta do

processo Rayleigh (espalhamento elástico) e a luz espalhada tem a mesma frequência da luz incidente; os dois últimos termos em 2.2.7 são reconhecidos como os processos Raman (espalhamento inelástico) Stokes ($\omega - \omega_0$) e anti-Stokes ($\omega + \omega_0$) e a luz espalhada sofre um desvio para o vermelho (Stokes) ou para o azul (anti-Stokes) [50,51]. Como foi comentado no início desta seção, apesar de ser uma expressão clássica, a equação 2.2.7 dá uma boa idéia sobre o processo de interação da radiação com a matéria dando de forma qualitativa (não é possível quantificar as intensidades dessas linhas) as três componentes que são observadas experimentalmente. Podemos ver essas emissões de luz como dipolos Hertzianos e de acordo com a eletrodinâmica clássica a intensidade I da radiação eletromagnética emitida é proporcional à segunda derivada temporal do vetor momento de dipolo induzido, $|\ddot{\mathbf{p}}_{\mathbf{k}}|^2$ [46]. Portanto, a equação 2.2.7 não pode nos mostrar as intensidades individuais das linhas Stokes e anti-Stokes.

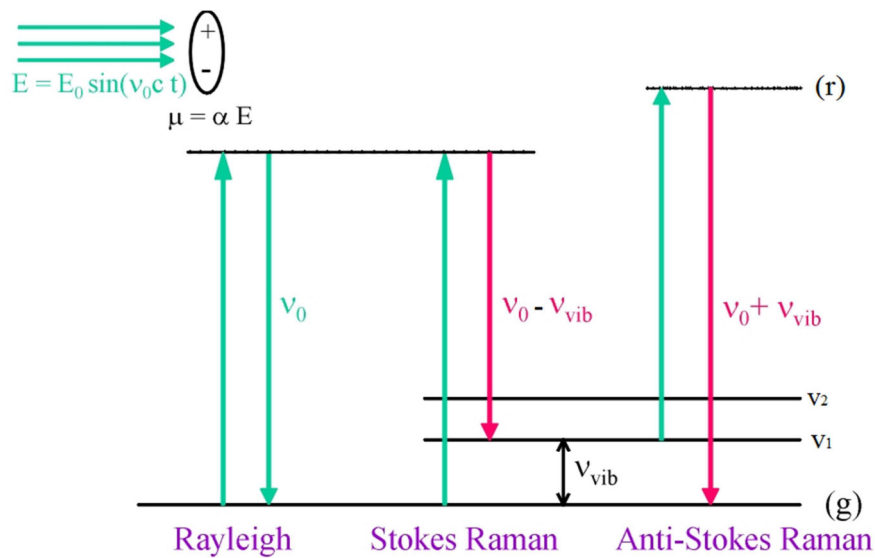


Figura 2.2.1 – Representação dos processos radiativos devido ao espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Raman) de luz.

No apêndice no final desta tese apresentamos a teoria semi-quântica do espalhamento Raman onde a matéria (meio espalhador) é quantizada (níveis de energia) e interage com o campo de radiação clássica. Os resultados são similares aos discutidos acima, com o tensor polarizabilidade trocado pelo operador polarizabilidade de transição entre os níveis vibracionais (funções de onda) de onde é possível calcular grandezas como intensidade, seção de choque entre outras que não acessíveis através da teoria clássica.

2.3 Absorção infravermelho

A Espectroscopia de infravermelho (IR) lida com a radiação eletromagnética na região com um comprimento de onda entre 0.7-300 μm , que é mais longo do que o comprimento de onda da luz visível (400-700 nm). Se a radiação incidente infravermelho interage com uma molécula com frequência vibratória ω_ν (ν é o índice da vibração molecular) e se a energia radiante corresponde à energia vibracional molécula, então a radiação é absorvida. A absorção, por sua vez altera a amplitude vibracional molecular [1]. O coeficiente de absorção molar $\varepsilon(\nu)$ pode ser escrito como uma função do número de onda ν (em cm^{-1}) [40]:

$$\varepsilon(\nu) = \frac{1}{cL} \log_{10} \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) \quad 2.3.1$$

Em que C é a concentração de absorvedores (em mol.L^{-1}), L é o comprimento do trajeto óptico através do absorvedor (em cm), I é a intensidade da luz incidente com frequência ω e I_0 é a intensidade da luz transmitida, a mesma frequência ω . Se integrar o coeficiente de absorção $\varepsilon(\nu)$ na equação 2.3.1 sobre toda a banda de absorção vamos encontrar:

$$A_k = \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad 2.3.2$$

Onde A_k representa a intensidade de transição (em $\text{cm}^{-2} \text{L mol}^{-1}$). A_k pode também ser aproximada por [53]:

$$A_k \propto \left| \frac{\partial p}{\partial Q_k} \right|^2 \quad 2.3.3$$

Onde $\partial\mu/\partial Q_k$ é a variação do momento de dipolo ao longo da coordenada normal Q_k . A equação 2.3.3 pode ser comparada com a intensidade Raman $I_k \propto \left| \frac{\partial\alpha}{\partial Q_k} \right|^2$ encontrada no apêndice no final deste trabalho.

A discussão acima segue da teoria de absorção luz pela matéria como discutida em vários livros e *reviews* [1,49,53,54]. A probabilidade de absorção de um fóton com energia $h\nu_{mn}$ por uma molécula por unidade de tempo conduz a uma transição entre um estado de energia mais baixo n a um estado mais elevado m é dado por [53,54,56]:

$$W_{mn} = \frac{8\pi^3}{h^2} \langle m | \sum e_j (\mathbf{u}_\lambda \mathbf{r}_j) | n \rangle^2 \rho(\nu_{mn}) \quad 2.3.4$$

Na expressão 2.3.4 \mathbf{r}_j e e_j são o vetor posição e carga elétrica do átomo de j em uma molécula do material absorvedor. \mathbf{r}_j refere-se a um sistema cartesiano arbitrário fixo na molécula, \mathbf{u}_λ é o vetor de polarização do fóton com respeito ao sistema cartesiano fixo no espaço. A quantidade ρ é chamada densidade de radiação e é igual ao número de fótons com energia $h\nu_{mn}$ por unidade de volume [40]. Entende-se que a condição de Bohr $E_m - E_n = h\nu_{mn}$ deve ser satisfeita. O vetor de polarização dos fótons \mathbf{u}_λ não afeta as funções de onda moleculares [54]. A quantidade chamada transição dipolo elétrico pode ser definida:

$$P_{mn} = \langle m | \sum e_j \mathbf{r}_j | n \rangle = \langle m | \mathbf{p} | n \rangle \quad 2.3.5$$

Desde que o momento de dipolo elétrico é dado por $\mathbf{p} = \sum e_j \mathbf{r}_j$, P_{mn} tem componentes ao longo dos eixos x , y e z do sistema cartesiano fixo na molécula. Os sentidos de \mathbf{u}_λ e P_{mn} não precisam coincidir desde as moléculas tem diferentes orientações. Existe, portanto, um ângulo θ entre os vetores \mathbf{u}_λ e P_{mn} e a equação 2.3.4 pode ser reescrita como [40];

$$W_{mn} = \frac{8\pi^3}{h^2} \langle m | \mathbf{p} | n \rangle^2 \cos^2 \theta \rho(\nu_{mn}) \quad 2.3.6$$

Devemos ainda tomar a média sobre todas as orientações possíveis da molécula no espaço:

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{1}{3} \quad 2.3.7$$

A probabilidade de transição associada à absorção de um fóton com energia $h\nu_{mn}$ é então:

$$W_{mn} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \langle m | \mathbf{p} | n \rangle^2 \rho(\nu_{mn}) \quad 2.3.8$$

A quantidade $B_{mn} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \langle m | \mathbf{p} | n \rangle^2$ é o bem conhecido coeficiente de absorção de Einstein que por unidade de densidade de radiação é igual à probabilidade de transição [54,57]. O coeficiente de Einstein depende da estrutura molecular e pode, eventualmente, ser utilizado para caracterizar as propriedades moleculares com base nas intensidades determinadas experimentalmente das respectivas transições [40]. Na região

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

do infravermelho cada transição vibracional é acompanhada por uma série de transições entre os estados quânticos de rotação das moléculas [58]. Isso, contudo geralmente não acontece quando a amostra é sólida visto que a molécula não é permitida girar livremente nessa situação diferente do que acontece em gases e líquidos [1,40,58].

A probabilidade de uma transição quântica inversa do estado mais elevado m para o estado de energia mais baixa n também é determinado pela expressão 2.3.8. Portanto, a probabilidade de absorção de radiação eletromagnética dependerá do número de moléculas do meio absorvedor por unidade de volume presentes no estado inferior N_n e no superior N_m , tal que:

$$W_{mn} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \langle m|\mathbf{p}|n\rangle^2 \rho(\nu_{mn})(N_m - N_n) \quad 2.3.9$$

Para cada interação elementar da radiação eletromagnética com uma molécula uma energia $h\nu_{mn}$ é absorvida desde algumas condições sejam satisfeitas. A energia absorvida por um elemento diferencial com uma secção transversal igual à unidade e espessura dl é igual a:

$$-dI = \frac{\text{unidade de energia}}{\text{unidade de tempo} \times \text{unidade de área}} = \nu_{mn} \frac{8\pi^3}{3h} \langle m|\mathbf{p}|n\rangle^2 \rho(\nu_{mn})(N_m - N_n) dl \quad 2.3.10$$

Uma vez que a intensidade do feixe de radiação é igual a $I = c\rho$ [46], temos que:

$$-dI = \nu_{mn} \frac{8\pi^3 I}{3hc} \langle m|\mathbf{p}|n\rangle^2 \rho(\nu_{mn})(N_m - N_n) dl \quad 2.3.11$$

ou,

$$-d \ln I = \nu_{mn} \frac{8\pi^3}{3ch} \langle m|\mathbf{p}|n\rangle^2 \rho(\nu_{mn})(N_m - N_n) dl \quad 2.3.12$$

Lembrando que as funções de onda no espaço das posições são dadas por $\langle \mathbf{r}|n\rangle = \psi_g \psi_{\nu_n}$, onde ψ_g é a função de onda do estado eletrônico fundamental e ψ_{ν_n} é a função de onda do estado vibracional ν_n [50,51,55]. Usando a aproximação de Born-Oppenheimer (o movimento eletrônico é quase instantâneo em relação ao movimento nuclear) [59] as funções de onda em 2.3.12 podem ser separadas quando calculamos os elementos de matriz $\langle m|\mathbf{p}|n\rangle$, tal que:

$$\langle m|\mathbf{p}|n\rangle = \int \psi_g \psi_{\nu_m} \mathbf{p} \psi_g \psi_{\nu_n} dV = \int \psi_{\nu_m} (\psi_g \mathbf{p} \psi_g) \psi_{\nu_n} dV \quad 2.3.13$$

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A expressão entre parêntese, $\tilde{\mathbf{p}} = \psi_g \mathbf{p} \psi_g$, em 2.4.13 é o operador momento de dipolo que carrega as características geométricas (poço de potencial) do estado eletrônico fundamental ψ_g e que dessa forma acomoda os n estados vibracionais da molécula nessa configuração. Portanto, os elementos de matriz podem ser reescritos como:

$$\langle m | \mathbf{p} | n \rangle = \int \psi_{v_n} \tilde{\mathbf{p}} \psi_{v_n} dV \quad 2.3.14$$

Se agora voltamos à equação 2.3.9, a diferença de população ($N_m - N_n$) deve também ser aproximada de forma análoga ao tratamento do momento de dipolo transicional [40]. Usando as relações de distribuição de Boltzmann obtemos:

$$N_m = N_n e^{-h(\nu_m - \nu_n) / k_B T} \quad 2.3.15$$

Na equação 2.4.15 k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Ao omitir os termos eletrônicos a expressão 2.4.12 torna-se:

$$-d \ln I = \nu_{mn} \frac{8\pi^2}{3ch} \langle V_m | \tilde{\mathbf{p}} | V_n \rangle^2 (N_m - N_n) dl \quad 2.3.16$$

Onde $\psi_{v_n} = V_n$ e a menos do fator de frequência ν_{mn} a parte remanescente da expressão representa corretamente as probabilidades de transição de uma banda de absorção no infravermelho, uma vez que têm os mesmos elementos de matriz vibracionais. Na forma integral equação 2.3.16 fica:

$$\ln(I_o / I) = \nu_{mn} \frac{8\pi^2 l}{3ch} \langle V_m | \tilde{\mathbf{p}} | V_n \rangle^2 (N_m - N_n) \quad 2.3.17$$

I_o é a intensidade do feixe incidente. É uma aproximação razoável admitir que o coeficiente de Einstein é uma constante para um salto quântico entre dois estados vibracionais [60]. A integração sobre a banda inteira será, portanto, a seguinte expressão:

$$A = \frac{1}{l} \int_{banda} \ln \left(\frac{I_o}{I} \right) d\nu = \nu_{mn} \frac{8\pi^2}{3ch} \langle V_m | \tilde{\mathbf{p}} | V_n \rangle^2 (N_m - N_n) \quad 2.3.18$$

Efetuada a comparação entre as equações 2.3.17, 2.3.18 com as equações 2.3.1 e 2.3.2 é fácil notar a relação entre $\varepsilon(\nu)$ e A_k e dos seus conteúdos dependentes da estrutura molecular do material absorvedor. Agora, é necessário considerar com mais detalhes o elemento da matriz e o fator população nas equações 2.3.17 e 2.3.18, a fim de

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

chegar a uma expressão que vai relacionar diretamente as intensidades integradas observadas das bandas de absorção do infravermelho à estrutura molecular, de forma a quantificar e caracterizar o material.

O elemento da matriz $\langle V_m | \tilde{\mathbf{p}} | V_n \rangle$ das funções de onda vibracionais pode ser representado como um produto de funções de onda do oscilador harmônico definido com respeito a um conjunto de coordenadas generalizadas fixa nas moléculas chamadas coordenadas normais vibracionais [40,50]:

$$\Psi_V = \psi_1(Q_1)\psi_2(Q_2) \dots \psi_k(Q_k) \dots \psi_{3N-6}(Q_{3N-6}) \quad 2.3.19$$

ou

$$\Psi_V = \prod_i^{3N-6} \psi_i(Q_i) \quad 2.3.20$$

As coordenadas Q_i são determinadas a partir de um tratamento semiclássico das vibrações moleculares (método FG) [56,60]. O objetivo principal destes cálculos é definir coordenadas específicas Q_i , na base da qual as funções de onda de Schrödinger para o movimento vibracional de uma molécula são reduzidas a $3N-6$ funções de onda do oscilador harmônico simples. $3N-6$ é o número de vibrações de uma molécula com N átomos ($3N-5$ no caso de moléculas lineares) descrita em termos de Q_i desse modo o movimento vibracional complexo de uma molécula é expressa como uma sobreposição de $3N-6$ vibrações de osciladores harmônicos, cada um tendo uma forma específica, tal como descrito por Q_i e sua frequência de oscilação própria.

Para pequenas vibrações o momento dipolar molecular pode ser expresso como uma série de Taylor nas coordenadas normais Q_i , então:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_o + \sum_k \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \sum_k \left(\frac{\partial^2 \mathbf{p}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad 2.3.21$$

Para pequenos deslocamentos da configuração de equilíbrio, em condições de harmonicidade mecânica (a energia potencial é uma função quadrática da coordenada normal) e harmonicidade elétrica (o momento de dipolo é uma função linear do campo elétrico), os termos mais elevados na equação 2.3.21 são negligenciados. Mais adiante neste capítulo vamos discutir as regras de seleção que governam transições vibracionais associados com a absorção de um fóton na região do infravermelho. Precisamos agora derivar uma expressão que relaciona as intensidades integradas de absorção medidas

com as quantidades que refletem as flutuações de carga elétrica que ocorrem nas moléculas devido às distorções vibracionais. Como veremos, a regra de seleção do oscilador harmônico quântico restringe as transições permitidas apenas àquelas que envolvem uma mudança de um único número quântico vibracional. Para uma transição do estado fundamental para um dos primeiros estados excitados associado a uma vibração normal descrito pela coordenada Q_k o elemento da matriz da transição de dipolo, usando 2.3.21 e 2.3.14, é reduzido simplesmente a:

$$\int \psi_k^{*V+1} \mathbf{p} \psi_k^V dQ_k = \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi_k^{*V+1} Q_k \psi_k^V dQ_k \quad 2.3.22$$

Substituindo a expressão analítica para a função de onda $\psi_k^V(Q_k)$ (polinômios de Hermite) no integrante do lado direito da equação 2.3.22 resulta em [40]:

$$\int \psi_k^{*V+1} Q_k \psi_k^V dQ_k = \left(\frac{h}{8\pi^2 \omega_k} (v_k + 1) \right)^{1/2} \quad 2.3.23$$

Esta expressão é válida para todas as excitações envolvendo uma mudança de um número quântico vibracional. Portanto, na aproximação harmônica a integração é realizada também sobre transições de estados vibracionais acima do fundamental associados com as bandas conhecidas como *hot bands*, uma vez que estes níveis de energia tornam-se preenchidos a temperaturas mais elevadas. Segue que, dentro das aproximações introduzidas até agora as intensidades das bandas de absorção ($\Delta v_k = 1$) será independente temperatura. Na expressão 2.3.23 ω_k é a frequência harmônica da vibração. Levando em consideração as relações 2.3.22 e 2.3.23 a seguinte expressão para a intensidade integrada de uma banda de absorção no infravermelho é obtido:

$$A_k = \frac{\pi v_k}{3c \omega_k} (v_k + 1) (N_m - N_n) \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_k} \right)_0^2 \quad 2.3.24$$

Ao comparar a equação acima com a equação 2.3.3 podemos identificar que a proporcionalidade entre A_k e a variação do momento de dipolo $\left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_k} \right)_0$ depende da frequência de transição vibracional, mas também da população relativa entre os estados envolvidos na vibração. Na prática através da intensidade integrada do espectro infravermelho de uma amostra é possível obter, a princípio, valores absolutos da derivada do momento de dipolo em relação à coordenada normal de vibração [40].

2.4 Cristal molecular

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O espectro de moléculas no estado cristalino, cristal molecular, é obtido de moléculas que estão em posições fixas (sítios) na rede. O espectro infravermelho e Raman de 1ª ordem podem ser vistos como o espectro de “hiper moléculas”, ou seja, tratando a célula unitária com uma única molécula [1]. Como consequência, qualquer vibração molecular é dividida em tantas componentes quanto for o número de moléculas presentes na célula unitária e a atividade no infravermelho e Raman é determinada pela simetria da célula unitária. Dessa forma, os graus de liberdade translacional e rotacional das moléculas em seus sítios são limitados e dão origem as vibrações da rede (modos externos): vibrações translacionais das moléculas em seus sítios e vibrações rotacionais sobre seus eixos principais (eixos de inércia), conhecidas como librações [1,49,61].

A Figura 2.4.1 ilustra a mudança do espectro vibracional da molécula livre quando ela é introduzida no ambiente cristalino (pg. 12, seção 2.1) [1]. Primeiramente, seu centro de massa e seus eixos são fixos com respeito aos eixos cristalinos. Uma abordagem como a do modelo do gás orientado [62] permite estimar as intensidades relativas das vibrações moleculares no espectro Raman e infravermelho levando em conta as fases de uma mesma vibração em diferentes moléculas que constituem a célula unitária e o ângulo entre as orientações dos eixos cartesianos da molécula e do cristal. Contudo, as moléculas são deformadas por forças intermoleculares estáticas dentro da rede, portanto, tais moléculas sofrem uma redução de simetria daquela para a molécula livre isso pode ser explicado pelo modelo do sítio de simetria [1,63]. O modelo do sítio de simetria, porém não é suficiente desde que ele despreza interações dinâmicas, ou seja, o acoplamento entre as vibrações de moléculas vizinhas. Esses efeitos podem ser tratados pelo modelo do grupo fator [63,64,65], que considera a célula unitária com uma hiper molécula. Assim, todas as vibrações da molécula livre são divididas em tantas componentes quanto for o número de moléculas na célula unitária, isto é chamado “*splitting*” do grupo fator [66]. Além do mais, as células unitárias são todas acopladas originando ramos acústicos e ópticos. Lembrando que o comprimento de onda da radiação empregada nos experimentos de infravermelho e Raman são várias ordens de grandeza maior que as dimensões da célula unitária [67,68]. Então, o espectro infravermelho e Raman de 1ª ordem mostram apenas aqueles estados vibracionais para os quais o vetor de onda se aproxima de zero. Isso quer dizer que células unitárias vizinhas vibram em fase o que torna o grupo fator um bom modelo para interpretação dos espectros infravermelho e Raman de cristais moleculares [66].

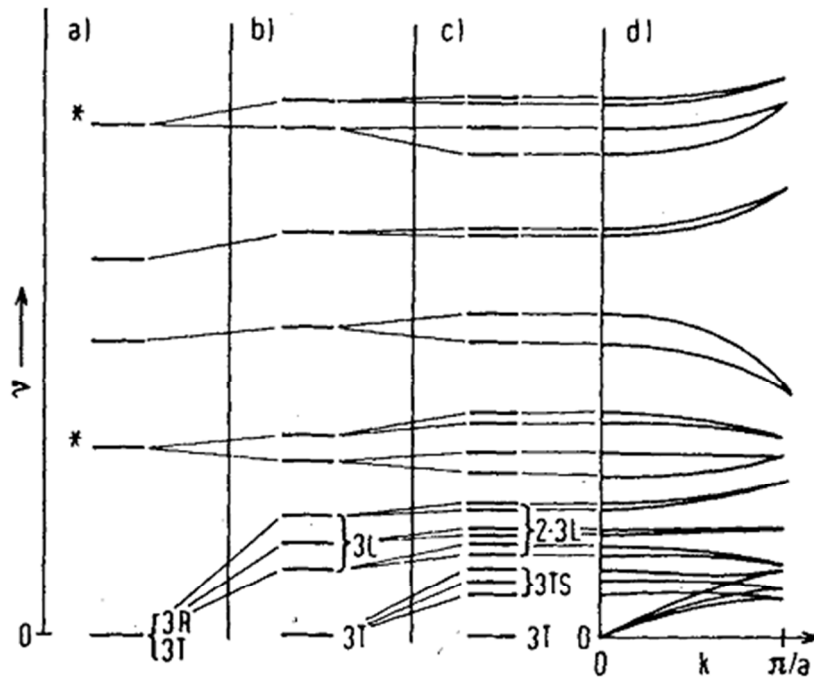


Figura 2.4.1 - Variação das frequências vibracionais de uma molécula com $N = 4$ átomos e dois estados vibracionais degenerados (*) numa rede cristalina [1].

Para exemplificar o que foi dito até aqui vamos olhar para figura 2.4.1. Em (a) temos o espectro da molécula livre com R e T representando rotação e translação, respectivamente. Em (b) a influência estática da rede elimina a degenerescência dos estados (*) e as rotações livres da molécula tornam-se librações. Em (c) o acoplamento dinâmico entre as vibrações da molécula dentro de uma célula primitiva contendo duas moléculas ($Z = 2$) faz com que cada nível vibracional da molécula separe-se em Z componentes dando $Z(3N - 6)$ vibrações (modos internos), adicionalmente temos $3Z - 3$ vibrações translacionais TS e $3Z$ librações L dando o total de $6Z - 3$ vibrações na região de baixa frequência (modos da rede). Finalmente, em (d) temos a dependência das frequências vibracionais com o vetor onda k devido ao acoplamento de todas as células unitárias (cristal infinito). Temos sempre três ramos acústicos que surgem das translações livres da molécula e para os quais $\nu = 0$ quando k tende a zero. Todas aquelas vibrações da célula unitária com $\nu \neq 0$ quando k tende a zero chamamos de ramos ópticos [67].

2.4.1 Regras de seleção.

A primeira regra de seleção é devido às propriedades das funções de onda na equação A (anexos) que são vibrônicas (exceto ψ_r que é puramente eletrônica [50,51]) e podemos, em geral, desacoplá-las, como antes, em suas partes vibracional e eletrônica aplicando a aproximação adiabática [59,69], então:

$$\psi_{i,f} = \psi_g \psi_{v,v'}^k \quad 2.4.1$$

Onde ψ_g e $\psi_{v,v'}^k$ são as funções já comentadas na seção 2.3. Para transições vibracionais dentro do mesmo estado eletrônico [70] (estado fundamental) e com as funções de onda vibracionais sendo soluções do oscilador harmônico quântico com número quântico v as regras de seleção restringem as transições permitidas apenas àquelas envolvendo uma mudança de um único quanta de vibração, ou seja, $\Delta v = v - v' = \pm 1$ [49,61].

Temos ainda que a intensidade das transições no espectro Raman é governada pelas integrais $\langle \psi_v^k | \alpha_{\rho\sigma}(Q_k) | \psi_{v'}^k \rangle$ com $\rho, \sigma = x, y, z$. O tensor polarizabilidade tem seis componente independentes ($\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\sigma\rho}$) [1] e uma transição vibracional é permitida se no mínimo uma dessas seis integrais difere de zero [69]. A regra de seleção de simetria afirma que o elemento de matriz $\langle \psi_v^k | \alpha_{\rho\sigma}(Q_k) | \psi_{v'}^k \rangle$ é não nulo se o produto direto das representações para o k -ésimo estado vibracional pertence à representação totalmente simétrica Γ_{sim} do grupo pontual do cristal [1,50,71]:

$$\Gamma_k = \Gamma_v \otimes \Gamma_{\alpha_{\rho\sigma}} \otimes \Gamma_{v'} \supseteq \Gamma_{\text{sim}} \quad 2.4.2$$

Desde que a função de onda do estado fundamental ψ_v^k é sempre totalmente simétrica temos que o comportamento do produto Γ_k vai depender das propriedades de simetria das componentes do tensor polarizabilidade e da função de onda vibracional do estado excitado $\psi_{v'}^k$. Portanto, se esta função de onda pertence à mesma espécie de simetria que a respectiva componente do tensor polarizabilidade $\alpha_{\rho\sigma}$, o produto direto Γ_k vai ser totalmente simétrico e a vibração será Raman ativa. Um caso interessante é quando o grupo pontual do cristal possui centro de inversão [1,71]. Como o tensor polarizabilidade relaciona dois vetores: o momento de dipolo induzido e o campo

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

elétrico (ver equação 2.2.1) temos que a representação Γ_α pode ser expressa como o produto direto das representações dos respectivos vetores:

$$\Gamma_\alpha = \Gamma_\mu \otimes \Gamma_E \quad 2.4.3$$

Desde que a operação de inversão altera o sinal dos dois vetores [61] (vetores polares) e assim, de acordo com a equação 2.4.3, α permanece inalterada. Logo $\Gamma_{\alpha\rho\sigma}$ pertence a uma espécie de simetria par, e é evidente que a representação da função de onda do estado excitado Γ_v deve possuir essa mesma propriedade para que a vibração seja Raman ativa. Assim para cristais com centro de simetria as transições fundamentais para o estado excitado pertencentes às espécies de simetria par são todas Raman ativas. As espécies de simetria par são representadas por um subscrito g , que vem da palavra alemã *gerade*.

A discussão acima é parte do conhecido principio de exclusão mútua da espectroscopia vibracional que afirma: para sistemas com centro de inversão as vibrações que são Raman ativas são inativas no infravermelho e vice versa [71,72].

Como vimos acima o conhecimento do grupo pontual do cristal será importante para saber quais vibrações podem estar presentes no espectro Raman do cristal. A teoria de grupos é a ferramenta necessária para identificar a quais espécies de simetria pertencem às vibrações e assim dizer se elas são ou não ativas no espectro Raman. Os passos desenvolvidos aqui podem ser encontrado em inúmeros livros textos sobre o assunto [72,73,74], porém aqui vamos nos deter apenas a aplicação das fórmulas.

Vamos usar o teorema mais importante da teoria de grupos, isto é, o grande teorema da ortogonalidade. Este teorema nos fornece a base para calcular o numero n_i de vibrações pertencentes à espécie de simetria i , dado por [73]:

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_R k(R) \chi_i(R) \chi(R) \quad 2.4.4$$

Aqui, h é a ordem do grupo ou o número de operações de simetria R do grupo, a soma é realizada sobre todas as classes das operações de simetria R , $k(R)$ é o numero de elementos em cada classe, $\chi_i(R)$ é o caractere da representação irreduzível i e $\chi(R)$ é o caractere da representação reduzível para o operador R agindo sobre o sistema em questão [72,73].

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A tabela de caracteres é outra ferramenta imprescindível no cálculo de n_i , ela fornece informação sobre $h, k(R)$ e $\chi_i(R)$. Como exemplo, vamos analisar a tabela de caracteres para o grupo C_{2v} ($2mm$):

Tabela 2.4.1 - Tabela de caracteres do grupo pontual C_{2v} ($2mm$) [1].

①	C_{2v}	④	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	⑥	⑦
②	($2mm$)							
	A_1		1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
	A_2		1	1	-1	-1	R_z	xy
③	B_1	⑤	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
	B_2		1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Na tabela 2.4.1, (1) é o símbolo do grupo na notação de Schoenflies, (2) é o mesmo que (1), porém na notação internacional, (3) são as espécies de simetria ou representações irredutíveis (neste exemplo são todas unidimensionais [72]), (4) operações de simetria do grupo. É importante notar que na tabela de caracteres as operações de simetria são dispostas em suas respectivas classes, em nosso exemplo o número de classes é igual ao número de elementos de simetria, quer dizer, a classe C_2 possui um único elemento que é o próprio C_2 (este não é o caso geral), (5) são os caracteres das operações de simetria para cada espécie de simetria, (6) x, y, z são as coordenadas de translação, transformam-se da mesma forma que o momento dipolo, $\mathbf{p} = e(\mathbf{x} + \mathbf{y} + \mathbf{z})$, e mostram quais espécies são ativas no infravermelho; R_x, R_y e R_z são rotações sobre os eixos especificados no subscrito, (7) x^2, y^2, \dots, xy são funções quadráticas das coordenadas que transformam-se como as componentes do tensor polarizabilidade e identificam quais espécies de simetria são ativas no espectro Raman [1,72].

Neste capítulo apresentamos os métodos e materiais empregados na realização deste trabalho. Primeiro, vamos descrever os equipamentos usados para se obter os espectros Raman a baixa temperatura e altas pressões hidrostáticas e o espectro infravermelho a baixas temperaturas. Em seguida, a célula de pressão com bigornas de diamante usada nos experimentos de altas pressões hidrostáticas bem como o criostato utilizado para alcançar baixas temperaturas. Segundo, vamos descrever a rota de crescimento utilizada para obter os cristais estudados (D-alanina e DL-alanine) neste trabalho juntamente com a classificação dos modos vibracionais para cada uma das amostras.

3.1 Espectrômetro Raman

Os espectros Raman das amostras de DALA e DLA foram obtidos no equipamento T6400 do fabricante Horiba (antes Jobin Yvon). Nesse equipamento temos um triplo monocromador (de fato, um deles separa as linhas (cores) enquanto os outros dois analisam as mesmas) acoplado a um microscópio BX 40 da Olympus, o que nos permite obter um foco excelente graças a uma câmera de vídeo e um monitor instalados ao mesmo, o poder de dispersão do espectrômetro e tão bom quanto 2 cm^{-1} . A detecção fica por conta de uma CCD, sigla inglesa para *Charge Coupled Device*, ou dispositivo de carga acoplada em português. Esse dispositivo tem alta resolução, 1024×1024 pixels, e funciona com resfriamento a base de nitrogênio líquido ($T = 77\text{K}$) [74].



Figura 3.1.1 – Espectrômetro T64000 da Jobin Yvon com microscópio Olympus BX 40 acoplado.

Um laser de Ar⁺ da *SpectraPhysics* emitindo em 514 nm foi usado como fonte de excitação. Esse laser possui uma potencia máxima de 1 W porém em nossas medidas utilizamos uma potencia de até 300 mW.

3.2 Espectrômetro infravermelho

Para obter os espectros infravermelho foi utilizado um espectrômetro com transformada de Fourier (FT-IR) VERTEX 70 da empresa Bruker que oferece versatilidade de aplicações a amostras liquidas ou solidas. Sua aquisição de dados é baseada em dois canais ADC (*analogic digital converter*) com faixa dinâmica de 24 bits integrada a eletrônica de pré-amplificação do detector, esta tecnologia evita perturbações de sinal externo e garante uma relação sinal/ruído mais elevada.

O VERTEX 70 é equipado com os componentes ópticos que possibilitam cobrir uma gama espectral de 15 cm⁻¹ no extremo infravermelho (~10 THz) passando pelo infravermelho intermediário até a faixa espectral do visível/ultravioleta (28,000 cm⁻¹). Com componentes ópticos pré-alinhados e usando um interferômetro RockSolid altamente sensível e com uma ótica a vácuo impedindo que as características espectrais mais fracas sejam mascaradas por vapor de água e/ou absorção de CO₂.



Figura 3.2.1 – Espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier VERTEX 70 da Bruker.

Foi usado também um modulo fornecido pelo fabricante que permitiu realizar as medidas através da técnica de reflexão total atenuada (ATR sigla inglesa), nesta configuração um monocristal de DALA devidamente cortado foi colocado em contato com um cristal de seleneto de zinco o qual serviu como elemento atenuador (devido a seu alto índice de refração) desta forma apenas ondas evanescentes interagem com a

amostra, parte é absorvida e a parte refletida vai para o detector onde os espectros são gerados. A teoria por trás do fenômeno de atenuação por reflexão interna pode ser encontrada em muitos livros textos [1,75], um esquema que ilustra a técnica ATR é mostrado na Figura 3.2.2.

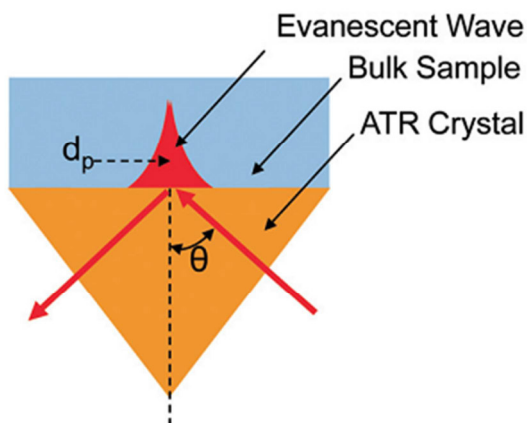


Figura 3.2.2 – Esquema ilustrando a técnica ATR na obtenção de espectros infravermelho.

3.3 Aparato de altas pressões

A tarefa experimental de alcançar altas pressões tem sido um grande desafio para os cientistas. A invenção da célula com bigornas de diamante (*diamondAnvilcell*, DAC) forneceu uma poderosa ferramenta para alcançar pressões na região de Megabar ($1\text{Mbar} = 10^6\text{atm} = 100\text{GPa}$). O primeiro trabalho usando a DAC é atribuído a Lawson e Tang [76], que a utilizaram para alcançar altas pressões em estudos de difração de raios-X. Existem vários tipos de DAC, entre as quais cinco tipos são mais comuns [77]. Eles são a célula da *National Bureau Standard* (NBS), célula Basset, célula Mao-Bell, célula Syassen-Holzapfer, célula Merrill-Basset. Todas essas células usam diamantes como bigornas.

A amostra é confinada entre as superfícies planas dos dois diamantes e uma gaxeta de metal, então uma força é aplicada a fim de trazer os diamantes próximos um do outro para gerar a pressão hidrostática, de acordo com a Figura 3.3.1.

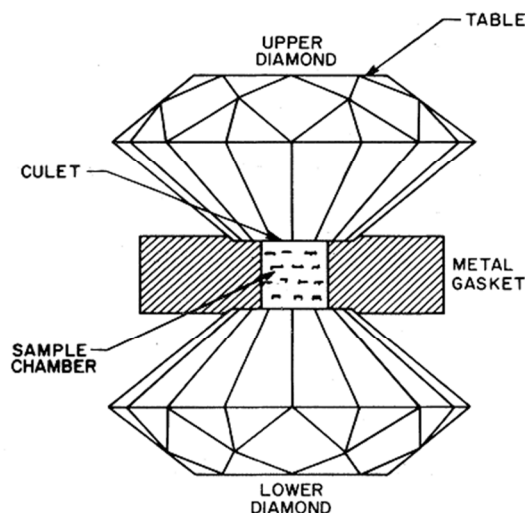


Figura 3.3.1 - Configuração com bigornas opostas, uma gaxeta de metal para o confinamento da amostra e do meio do transmissor de pressão [77].

Desde que as áreas das superfícies dos diamantes são pequenas (*culets*), a DAC é capaz de alcançar pressões de centenas de kilobar (1kbar = 0.1 GPa). A célula de Mao-Bell é superior aos outros tipos de célula, pois pode alcançar vários Megabar [83]. Os diamantes têm um tamanho típico de 1/8 a 1/2 quilate (1quilate = 0.2 g) com o diâmetro do *culet* variando entre 0.3 a 0.7 mm. Os diamantes são cortados na forma de octógonos ou polígonos com até 16 lados. A superfície, oposta ao *culet*, eles tem diâmetro entre 2 a 5 mm, geralmente, diamantes maiores são usados para atingir pressões mais altas [76].

A gaxeta de metal (Figura 3.3.1) para a DAC foi primeiro introduzida em 1965 [5], além de confinar a amostra as gaxetas servem como apoio para as bigornas de diamantes. A gaxeta é pré-marcada pelos *culets* com um rebaixo de 0.05 a 0.2 mm então furo é feito no centro da pré-marcação, daí a amostra é colocada na região do furo juntamente com o meio transmissor da pressão hidrostática e um chip de rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{+3}$) para calibragem da pressão.. A calibração da pressão na DAC é feita por meio do método da fluorescência do rubi [78,79]. Essa técnica usa as linhas de fluorescência do rubi, que à pressão atmosférica estão em 692.7 nm e 694.2 nm. Essas linhas sofrem um desvio linear para pressões até 200 Kbar [80]. Para pressões mais altas é necessário correções devido a não linearidades dos desvios dessas linhas. A equação proposta para a determinação da pressão em termos do comprimento de onda das linhas de fluorescência do rubi e dada por [81,82]:

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E METÓDOS

$$P = 3808[(\Delta\lambda/\lambda + 1)^5 - 1] \quad 3.3.1$$

Onde P é a pressão em kbar e $\Delta\lambda/\lambda$ é o desvio fracional das linhas de absorção do rubi. Muitos fluidos são adequados para fornecer pressão hidrostática. A faixa de pressão na qual os fluidos têm comportamento hidrostático varia entre 90 kbar (~ 9 GPa) para o gás Argônio e mais do que 600 kbar para o gás Hélio e/ou Hidrogênio. A Tabela 3.3.1 resume dados para vários líquidos transmissores de pressão.

Desde sua invenção a DAC tem sido largamente usada para estudos espectroscópicos. A transparência do diamante sobre uma larga faixa do espectro faz da DAC adequada para o estudo das propriedades vibracionais de materiais sob condições de alta pressão. Contudo, o pequeno tamanho do *culet* do diamante e o gaxetamento fazem com que o espaço útil seja reduzido. Como resultado, temos que lidar com aberturas ínfimas com cerca de 0.3 mm de diâmetro. Isso reduz drasticamente o sinal que chega ao detector, em geral, temos de focar a luz na amostra e trazer o detector tão próximo quanto possível da amostra.

Tabela 3.3.1 – Meios transmissores de pressão e suas propriedades [77].

Meio Transmissor	Pressão de congelamento à temperatura ambiente (kbar)	Faixa de pressão para comportamento hidrostático (kbar)	Comentários
Metanol: Etanol (4:1)	104	~200	Fácil preenchimento
Metanol: Etanol: Água (16:3:1)	145	~200	Fácil preenchimento
He	118	> 600	Criogênico
Ne	47	160	Criogênico
Ar	12	90	Criogênico
Xe	---	300	< 165 K
H ₂	57	> 600	Criogênico
N ₂	24	130	Criogênico

A célula utilizada nas medidas de espectroscopia Raman sob pressão hidrostática apresentadas neste trabalho é uma DAC do tipo NBS [77], um esquema da célula é mostrado na Figura 3.3.2. A descrição apresentada a partir daqui segue o trabalho de tese de Alves Jr. [84], onde maiores detalhes podem ser encontrados.

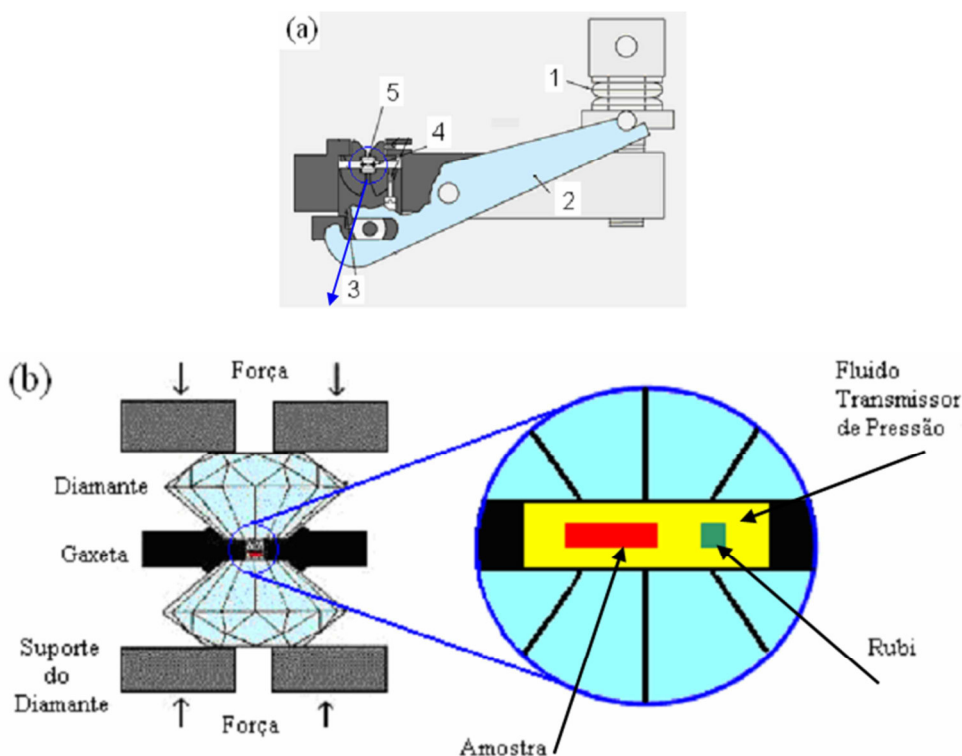


Figura 3.3.2 – (a) Célula utilizada nas medidas de espectroscopia Raman sob pressão hidrostática apresentadas. (b) Vista ampliada da câmara de pressão [84].

O funcionamento dessa célula consiste em aplicar uma força externa a um dos diamantes (diamante móvel) enquanto o outro permanece fixo, como dito anteriormente as gaxetas funcionam como suporte para os diamantes bem como câmara onde fica a amostra, o meio transmissor de pressão e o transdutor de pressão (chip de rubi). De acordo com a Figura 3.3.2, a força externa é produzida pela rotação do parafuso (1) e é transmitida ao diamante montado sobre o pistão móvel (3) por meio da alavanca (2). Assim, a câmara (gaxeta) (4) onde está localizada a amostra é pressionada contra o diamante fixo. É necessário alinhar os diamantes para que os mesmos não quebrem durante a operação para tal usamos um microscópio óptico para obter o paralelismo entre os diamantes observando as franjas de interferência formadas no mesmo.

A gaxeta utilizada em dos experimentos foi uma lâmina feita de uma liga metálica especial, aço inox 301, com espessura de 150 μm . O furo das gaxetas foi feito mecanicamente e tinha um diâmetro da ordem de 120 μm . Depois de furadas as gaxetas foram lixadas a fim de eliminar rebarbas na borda do furo. Para ser carregada a gaxeta foi colocada sobre o diamante fixo, em seguida foi colocada a amostra e um pequeno pedaço de rubi. O furo é então preenchido com um fluido transmissor de pressão e a

câmara é fechada com o diamante móvel sobre a gaxeta. Como fluido transmissor de pressão foi utilizado gás Argônio e também uma mistura de metanol (CH_3OH) e etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) na razão de quatro partes de metanol para cada parte de etanol, uma vez que à temperatura ambiente esta mistura pode ser considerada hidrostática até valores de pressão em torno de 20 GPa [77].

3.4 Crescimento dos cristais de D e DL-alanina

As técnicas usadas para o crescimento de cristais orgânicos são bem conhecidas, dentre elas podemos destacar a evaporação lenta, resfriamento lento, difusão líquida, difusão gasosa, crescimento com uso de semente, etc. A técnica a ser escolhida depende de vários fatores que estão geralmente ligados às propriedades químicas do composto a ser cristalizado [85,86]. Algumas dessas propriedades são a higroscopicidade (facilidade em reter a umidade do ambiente), solubilidade, fotossensibilidade e decomposição [87].

Tabela 3.4.1 - Solubilidade da DALA e DLA em gramas por 1000 gramas de água (g/kg) [89].

Temperatura (°C)	DLA	DALA
0	121.1	127.3
10	137.8	141.7
20	156.7	157.8
25	167.2	166.5
30	178.3	175.7
40	202.9	195.7
50	230.9	217.9
60	262.7	242.6
100	440.4	373.0

Em particular, neste trabalho usamos os aminoácidos D e DL-alanina (DALA e DLA, respectivamente) que não são higroscópicos ou fotossensíveis, além de possuírem uma temperatura de decomposição elevada ($T_D = 289 \text{ °C}$) [88] e tem uma boa solubilidade em água e outros solventes polares (como alcoóis). A tabela 3.4.1 mostra as solubilidades da DALA e DLA em água para uma larga faixa de temperatura [89].

Devido a essas características apresentadas acima tanto DALA quanto DLA podem a princípio, ser crescidas pela maioria das técnicas supracitadas. Nesse trabalho escolhemos a técnica da evaporação lenta visto que tal método é o mais simples para crescer compostos orgânicos a partir de soluções e funcionam bem para materiais que não são sensíveis às condições ambientais do laboratório (como esses aminoácidos). O método de evaporação lenta pode ser descrito nas seguintes etapas: 1) preparação de uma solução saturada ou quase saturada do composto em um solvente adequado; 2) filtrar a solução para retirar partículas maiores e/ou impurezas que possam dificultar o crescimento do cristal; 3) colocar a solução filtrada em um recipiente limpo e cobri-lo com uma película plástica furada; 4) colocar o recipiente em lugar apropriado, onde o recipiente possa repousar a fim de que o solvente possa evaporar lentamente sem perturbações. Este método funciona bem quando há bastante material para permitir o uso de vários mililitros de solvente [89]. A Figura 3.4.1 ilustra o método da evaporação lenta.

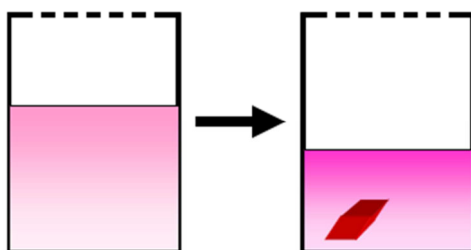


Figura 3.4.1 – Esquema de crescimento pelo método da evaporação lenta.



Figura 3.4.2 – Cristal de DL-alanina crescido pelo método da evaporação lenta [84]

Neste trabalho usamos como compostos a serem crescidos a DALA e a DLA ambas foram compradas da *Sigma-Aldrich* com pureza maior que 98%, a fórmula química para os dois materiais é $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ e seu peso molecular é $89.09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Uma quantidade de 1.67 g (1.66 g) de DLA (DALA) foi dissolvida em 10 ml de água destilada, de acordo com a Tabela 3.4.1, a temperatura ambiente ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). E seguindo os passos citados anteriormente foi possível obter cristais DLA em um período de 10 semanas e de DALA em três semanas. Os cristais de DLA têm a forma de finas agulhas alongadas ao longo do eixo cristalográfico c em concordância com o habito de crescimento já reportado [90], a Figura 3.4.2 é uma foto de um dos cristais crescido neste trabalho. .

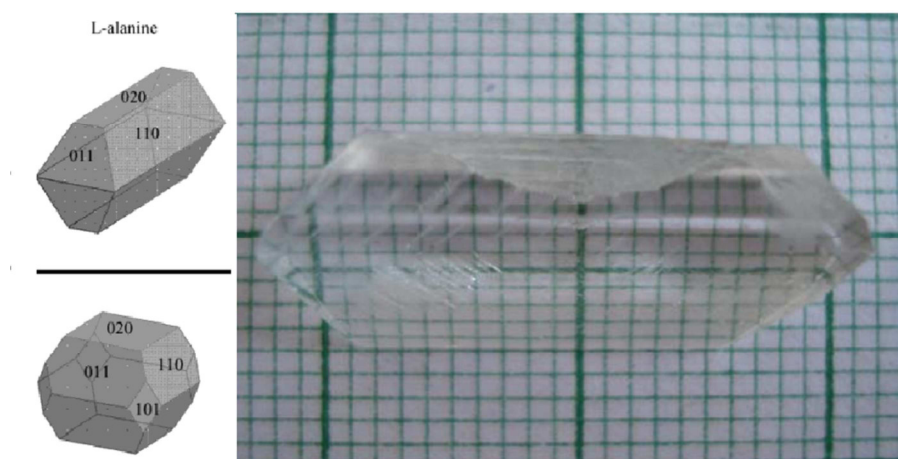


Figura 3.4.3 – Habito simulado para cristal LALA pela ref. [91]. Ao lado um cristal de DALA crescido por evaporação lenta.

Os cristais de DALA tem a forma prismática alongado na direção cristalográfica c , foi possível obter monocristais macroscopicamente sem defeitos e com tamanhos de alguns cm^3 . A figura 3.4.2 mostra uma foto de um dos cristais crescido juntamente com o habito calculado neste trabalho e o habito calculado pela [91] para o cristal de LALA.

Mostramos na Figura 3.4.4 uma foto tirada em microscópio Raman confocal (*WiTec Technologies*) juntamente com espectros Raman em diferentes ranhuras, é possível observar que não há mudança no espectros o que evidencia um crescimento regular em camadas adjacentes na face (020) (ao longo do eixo b). Tal processo de crescimento também é visto no cristal de LALA, porém a face é a (120) [92].

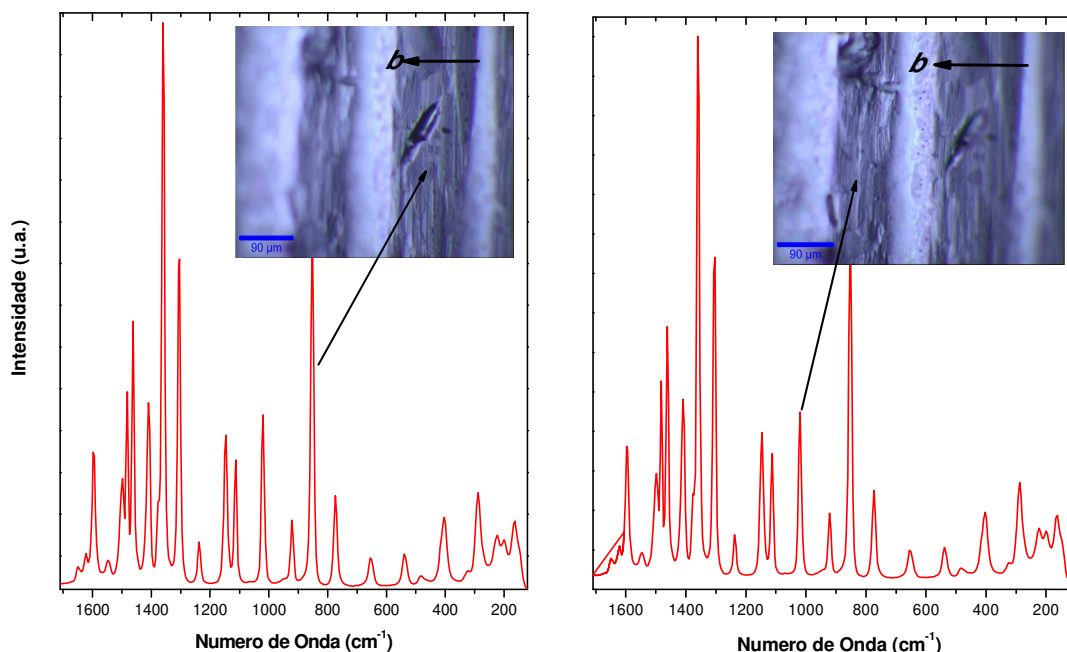


Figura 3.4.4 – Espectros Raman confocal em diferentes ranhuras como mostrado na Figura 3.4.3. Os *insets* são fotos tiradas no microscópio e as setas indicam que o espectro foi tirado em diferentes ranhuras.

3.4.1 Modos vibracionais

Neste trabalho os materiais sob estudo foram os cristais de DALA e DLA, vamos identificar quantos modos vibracionais eles possuem e quais são ativos no espectro Raman e infravermelho. Iniciamos pelo cristal de DLA, grupo pontual da molécula livre é o grupo C_1 que corresponde à ausência de simetria [93]. A estrutura cristalina da DLA é conhecida [94,95], seu grupo espacial é o $C_{2v}^9 (Pna2_1)$ com quatro moléculas por célula unitária, $Z = 4$, a molécula é formada por treze átomos, $N = 13$. A Figura 3.4.4 mostra o difratograma refinado tirado da ref. [84].

A partir desse momento poderíamos usar o método do grupo fator [96] para encontrar as representações redutíveis do cristal de DLA, mas para uma molécula com esse número de átomos seria extremamente dispendiosa tal abordagem. Por isso vamos usar um método devido a Porto *et al* [93], conhecido como o método do sitio nuclear. Para o cristal de DLA pertencente ao grupo espacial C_{2v}^9 (estrutura ortorrômbica) com 4 moléculas por célula unitária existe apenas um único sitio capaz de aceitar essa configuração que é o sitio *a* (notação de Wyckoff) com simetria C_1 , de acordo com a

tabela 7A da ref. [93]. Porém existe um numero infinito de tais sítios dentro da célula unitária.

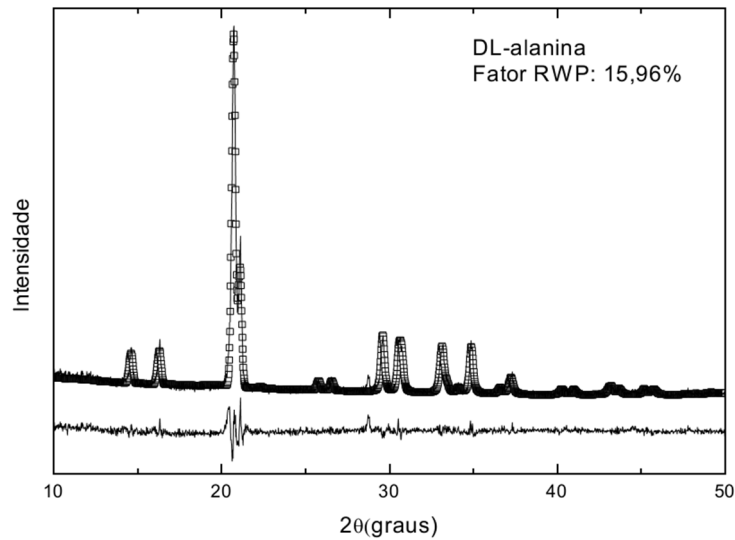


Figura 3.4.5 - Difratoograma da amostra de DLA refinado, figura retirada da ref [12].

O resultado da ocupação de cada um dos sítios do grupo espacial gera os modos translacionais e que, conforme a tabela 7B da ref. [93] possui as representações irreduzíveis:

$$T = 3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 \quad 3.4.1$$

De forma similar encontramos, usando a tabela 7C da ref. [93], que as representações irreduzíveis para os modos libracionais são:

$$L = 3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 \quad 3.4.2$$

O numero de graus de liberdade vibracionais do cristal de DLA é igual a $3N = 39$ e daí o numero de modos do cristal será:

$$\Gamma_{\text{cristal}} = 39A_1 + 39A_2 + 39B_1 + 39B_2 \quad 3.4.3$$

Existem sempre três modos acústicos associados a translações e, portanto transforma-se de acordo com a Tabela 3.4.2 $\Gamma_{\text{acusticos}} = A_1 + B_1 + B_2$. É possível calcular os modos ópticos subtraindo a expressão anterior da equação 3.4.3, tal que:

$$\Gamma_{\text{opticos}} = 38A_1 + 39A_2 + 38B_1 + 38B_2 \quad 3.4.4$$

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E METÓDOS

Da equação 3.4.4 verifica-se que o cristal de DLA possui 153 modos ópticos dos quais todos são Raman ativos como pode ser observada da Tabela 3.4.2. Aqueles pertencendo às espécies A_1, B_1 e B_2 são ativos no infravermelho. Podemos ainda classificar esses 153 modos ópticos como segue: 132 são modos internos de vibração da molécula (Z(3N-6)); 21 são modos de vibração da rede, sendo 12 librações (3Z) e 9 vibrações translacionais (3Z-3).

Tabela 3.4.2 - Tabela de caracteres do grupo pontual C_{2v} ($2mm$) [97].

C_{2v} ($2mm$)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

De forma análoga, mostramos que para o cristal de DALA que pertence ao grupo espacial D_2^4 ($P2_12_12_1$) também com 4 moléculas por célula unitária e ocupando o sitio a (notação de Wyckoff) com simetria C_1 , o numero total de vibrações ópticas é:

$$\Gamma_{\text{ópticos}} = 38A + 39B_1 + 38B_2 + 38B_3 \quad 3.4.5$$

ou seja, o cristal de DALA possui 153 modos ópticos, assim como a DLA, dos quais todos são Raman ativos como pode ser observada da Tabela 3.4.3. Porém, agora às espécies de simetria do grupo fator D_2 ativas no infravermelho são B_1, B_2 e B_3 , de acordo com a Tabela 3.4.3. Exatamente como antes os 153 modos ópticos são classificados como segue: 132 são modos internos de vibração da molécula; 21 são modos de vibração da rede, sendo 12 librações e 9 vibrações translacionais. E com isso encerramos o capítulo 3 desta tese.

Tabela 3.4.3 - Tabela de caracteres do grupo pontual D_2 (222) [97].

D_2 (222)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

Neste capítulo vamos analisar e comentar os resultados obtidos a partir dos espectros Raman e infravermelho do cristal de D-alanina (DALA) sob condições de baixas temperaturas bem como o espectro Raman do referido cristal submetido a altas pressões hidrostáticas. As medidas Raman a baixas temperaturas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman da UFC utilizando um criostato de He líquido para atingir temperaturas próximas a 20 K, enquanto que para as medidas de infravermelho foi usado um criostato de nitrogênio líquido onde era possível resfriar a amostra a uma temperatura de aproximadamente 77K. Todas as medidas em função da temperatura foram realizadas resfriando a amostra e depois retornando a temperatura ambiente.

A maior parte das medidas sob altas pressões foram realizados no IMPMC (*Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés*) da UMPC (*Université Pierre-et-Marie-Curie*, Paris, França) com uma célula de pressão com bigornas de diamante usando como meio transmissor de pressão gás Argônio. Neste dispositivo foi possível variar a pressão desde a pressão ambiente (atmosférica) até 18 GPa. Essas medidas foram realizadas à temperatura ambiente em dois ciclos: compressão e descompressão. Medidas complementares foram realizadas no Departamento de Física da UFC em Fortaleza com uma célula de pressão convencional tendo como meio compressor o nujol. Finalmente, serão apresentados resultados de espectroscopia Raman com pressão num cristal de DL-alanina e a partir desses resultados, um estudo comparativo com cristais de D-alanina (apresentado nesta Tese) e com cristais de L-alanina.

4.1. Medidas no cristal de D-alanina

4.1.1 Resultados de espectroscopia infravermelho em função da temperatura

Para medidas de espectroscopia infravermelho usamos o método conhecido como Reflexão Total Atenuada (ATR, sigla em inglês) onde a face (010) de um monocristal de DALA foi colocado em contato com um cristal de seleneto de zinco (ZnSe) como descrito no capítulo anterior. Todo sistema foi colocado dentro de uma câmara de vácuo em contato com nitrogênio líquido (fornecido manualmente) posicionada no espectrômetro Infravermelho com transformada de Fourier onde os espectros foram gerados.

A Figura 4.1.1 mostra o resultado obtido para o espectro de reflectância infravermelho do cristal de DALA na região entre 400-3200 cm^{-1} , com os picos facilmente identificados. Na Figura 4.1.2 apresentamos para efeito de comparação os espectros infravermelhos para a L-Alanina (LALA) e DL-Alanina (DLA) na fase sólida utilizando técnicas diferentes daquela utilizada neste trabalho [98]. Chamamos atenção para a similaridade entre os resultados, contudo é possível notar certas diferenças.

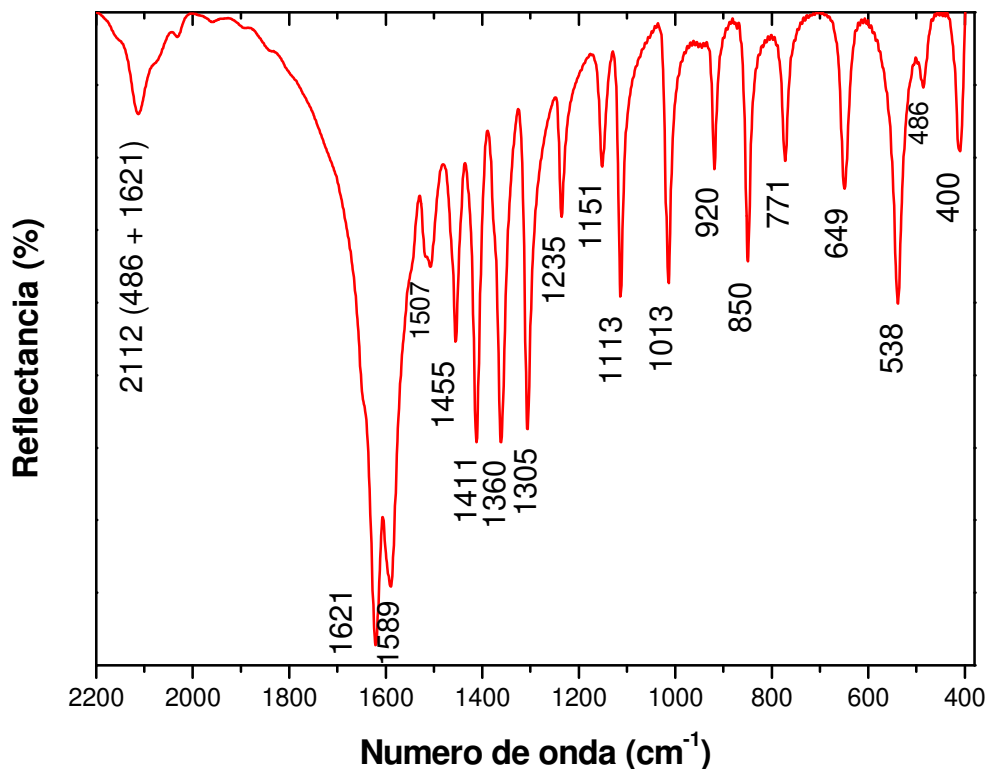


Figura 4.1.1- Espectro infravermelho da D-alanina no intervalo de frequência entre 400 e 220 cm^{-1} .

Nota-se que o modo 1013 cm^{-1} relacionado ao estiramento assimétrico da cadeia $\text{C}^{\beta}\text{-C}^{\alpha}\text{-N}$ aparece como um único modo nos espectros de LALA e DALA enquanto que para DLA ele é um dubleto. Certamente isto é devido ao fato de que apesar dos três cristais apresentarem estruturas ortorrômbicas seus grupos espaciais não são os mesmos. De fato, os cristais de DALA [30] e LALA [17,99] pertencem ao grupo espacial $P2_12_12_1$ (D_2^4) com 4 moléculas por célula unitária cada uma delas está ligada pela operação de simetria 2_1 (rotação de 180° em torno de um eixo seguido de uma translação de $\frac{1}{2}$ do vetor da rede ao longo desse eixo) chamada de eixo parafuso [100], ou seja, todas estão posicionadas na célula unitária de forma que as moléculas têm

iguais orientações. Por outro lado, o cristal de DLA pertence ao grupo espacial $Pna2_1$ com 4 moléculas por célula unitária [94,95] onde duas são do tipo L e duas do tipo D ; desta forma não é mais possível gerar a célula unitária apenas por eixos parafusos. Como as moléculas de LALA e DALA são enantiômeras, ou seja, uma é a imagem especular da outra, se faz necessário o uso da operação de simetria chamada plano de deslizamento (reflexão por um plano seguido de uma translação paralela ao plano em questão), representados pelas letras n e a [100]. Para este caso, teremos moléculas dos tipos D e L com orientações diferentes o que proporciona aos átomos da cadeia $C^\beta-C^\alpha-N$ diferentes ambientes cristalinos dependendo da quiralidade da molécula de alanina. É por isso que o modo 1013 cm^{-1} aparece dobrado no espectro infravermelho do cristal de DLA.

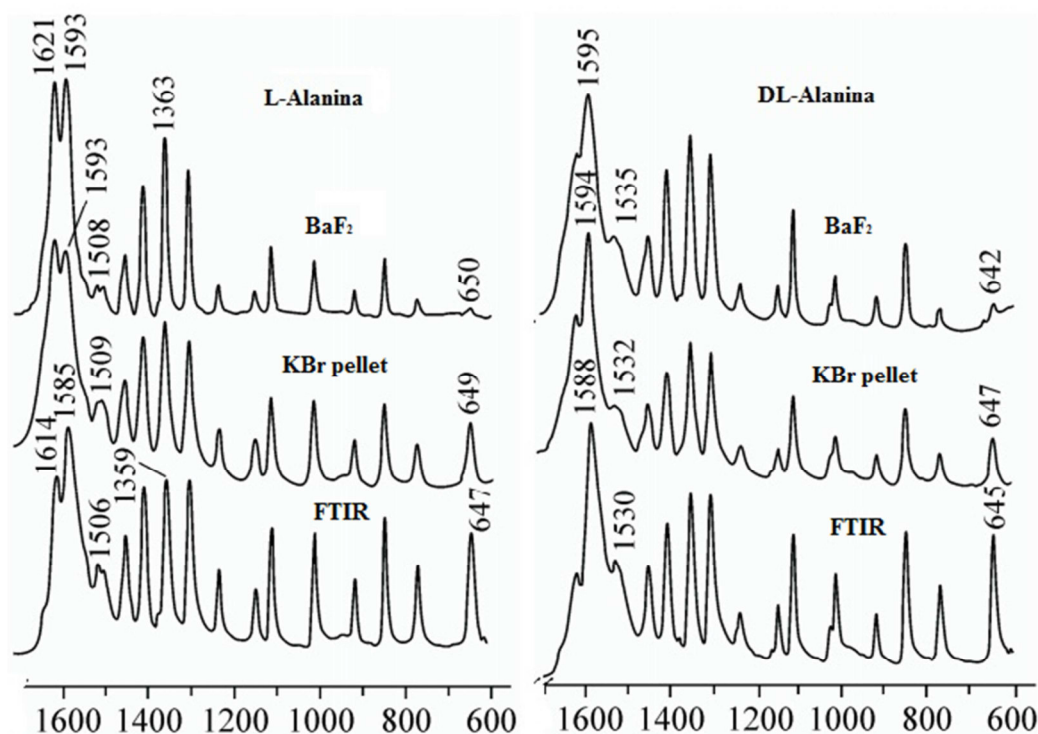


Figura 4.1.2 - Espectros de infravermelho da LALA e da DLA na fase sólida no intervalo espectral entre 600 e 1700 cm^{-1} tirados da Ref. [98].

Outro ponto a ser destacado é com relação à estrutura centrada em torno do modo 1621 cm^{-1} para DALA e LALA e 1595 cm^{-1} para DLA. Esses modos são essencialmente estiramentos assimétricos do grupo COO^- e deformações simétricas e assimétricas do grupo NH_3^+ , sendo tais grupos responsáveis pelas pontes de hidrogênio (PH) que mantêm a estrutura cristalina. A orientação das moléculas é diferente nos diferentes cristais de alanina. Portanto, o arranjo da rede de PH também é diferente, o

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS

que conduz à diferença observada no espectro. No caso da DLA é favorecido a banda 1595 cm^{-1} do $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ em detrimento da banda em 1621 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$, sendo o comportamento contrário observado para os cristais de DALA e LALA (com exceção ao espectro FTIR da LALA da ref. [98]).

Tabela 4.1.1 - Modos infravermelhos observados neste trabalho e os encontrados nas ref. [98,22,101].

D-alanina (este trabalho)	L-alanina (Ref. [98,22,101])	DL-alanina (Ref. [98])	Identificação
3086	3070	3077	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$
3000	2999	3002	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2988	2987	2986	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ou $\nu(\text{CH})$
2937	2935	2920	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$
2811	—	—	2ª ordem
2782	—	—	2ª ordem
2730	—	—	$2 \times \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2600	—	—	$2 \times \delta(\text{CH})$
2506	—	—	2ª ordem
2112	2111	2124	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+) + \tau(\text{NH}_3^+)$
1647, 1621	1614	1621	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$
1589	1585	1588	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1545	—	1530	$2 \times \omega(\text{COO}^-)$
1507, 1516	1506, 1518	—	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$
1455	1454	1453	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1411	1411	1409	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1360	1359	1354	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1305	1305	1307	$\delta(\text{CH})$
1235	1236	1238	$\rho(\text{C}^\alpha\text{-NH}_3^+)$
1151	1151	1165,1149	$\delta(\text{CH})$
1113	1113	1114	$\rho(\text{C}^\alpha\text{-NH}_3^+)$

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS

1013	1013	1027,1015	$v_{as}(C^{\alpha}C^{\beta}N)$
920	918	919	$v_s(C^{\alpha}C^{\beta}N)$
850	849	851	$\rho(C^{\alpha}-CH_3)$
771	771	769	$\omega(COO^-)$
649	647	645	$\delta(COO^-)$
538	526	534	$\rho(COO^-)$
486	486	481	$\tau(NH_3^+)$
400	405	408	$\delta(C^{\alpha}C^{\beta}N)$

*Nota: ρ = rocking, δ = deformação, ω = wagging, τ = torção, v = estiramento, as = assimétrico, s = simétrico.

A fim de explicar tal comportamento olhamos para o comprimento das PH de cada cristal, lembrando que existem três delas sendo os três hidrogênios do grupo NH_3^+ fornecidos de moléculas diferentes ao redor do grupo COO^- que por sua vez fornece dois oxigênios de uma única molécula com um dos oxigênios formando duas PH. Para o cristal de DALA temos 2.831, 2.809 e 2.855 Å [30]; para a LALA temos 2.833, 2.809 e 2.858 Å [17] e para a DLA temos 2.821, 2.811 e 2.863 Å [95] que demonstra que as ligações têm um caráter mais robusto para DALA e LALA (ligações ligeiramente mais curtas para duas das três ligações), enquanto que para DLA as PH são mais fracas. Isto está ligado ao fato de que no cristal DLA há uma alternância nos grupos COO^- ora apontando para fora ora apontando para dentro da face (010) (plano ac do cristal) [95] diferentemente do que ocorre para DALA e LALA em que há uma fileira de grupos de íons carboxilatos. Pensando em termos de interações de longo alcance (forças eletrostáticas) fica claro que os grupos negativamente carregados se repelem mutuamente “empurrando” uns aos outros para mais próximo possível do centro de carga positiva do íon amônia. A interação de longo alcance persiste em DLA, porém com menos intensidade. Portanto, os estiramentos que aproximam e afastam os átomos de oxigênios em relação ao carbono acontecem com mais facilidade enquanto que na situação encontrada em LALA e DALA fica mais fácil deslocar angularmente os átomos de hidrogênios em relação ao átomo de nitrogênio (deformações), o que explica o domínio do estiramento do COO^- sobre as deformações de NH_3^+ .

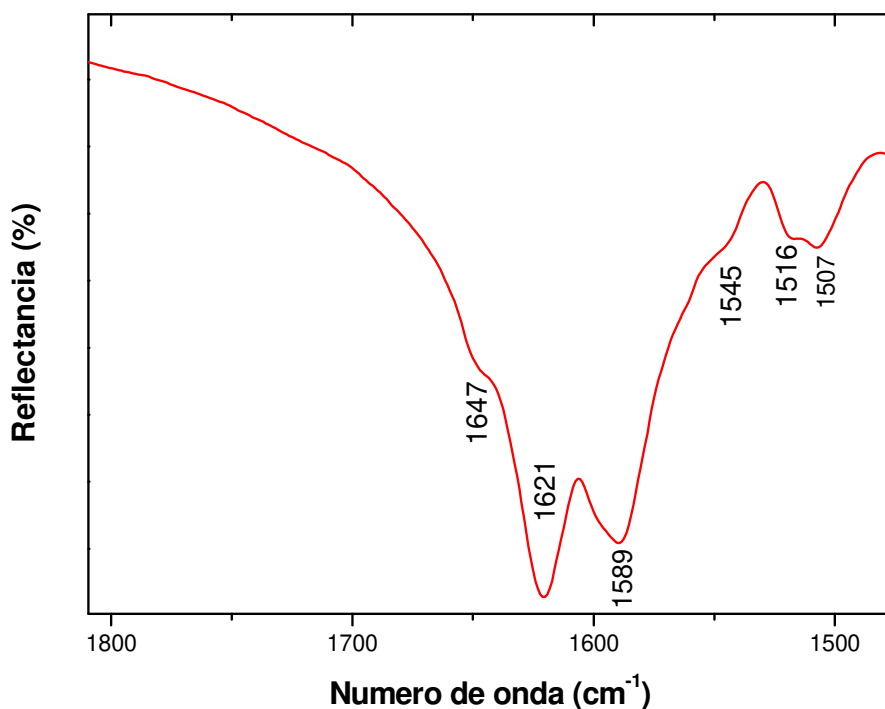


Figura 4.1.3 - Espectro infravermelho do cristal de DALA no intervalo de frequência entre 1500 e 1800 cm^{-1} .

Na Figura 4.1.3 mostramos em detalhes a estrutura observada neste trabalho na região discutida acima ($1450\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) para o cristal de DALA. É possível observar seis modos formando toda a estrutura. Infelizmente não é possível fazer o mesmo para a Figura 4.1.2, mas pode ser visto que LALA e DALA possuem no mínimo quatro modos formando a estrutura em contrapartida à DLA, que apresenta três modos muito bem definidos. De fato, as vibrações em torno de 1510 cm^{-1} de deformação simétrica de NH_3^+ (vibração de simetria E) permanecem degeneradas [58] no ambiente cristalino de DLA ao passo que para LALA e DALA esse é um dubleto. Todas as análises feitas até aqui serão essenciais para o restante das discussões tratadas neste trabalho principalmente para os resultados de espectroscopia Raman. Na Tabela 4.1.1 apresentamos as vibrações que originam cada um dos modos observados neste trabalho e, por completeza, adicionamos a identificação de outros trabalhos [22,101].

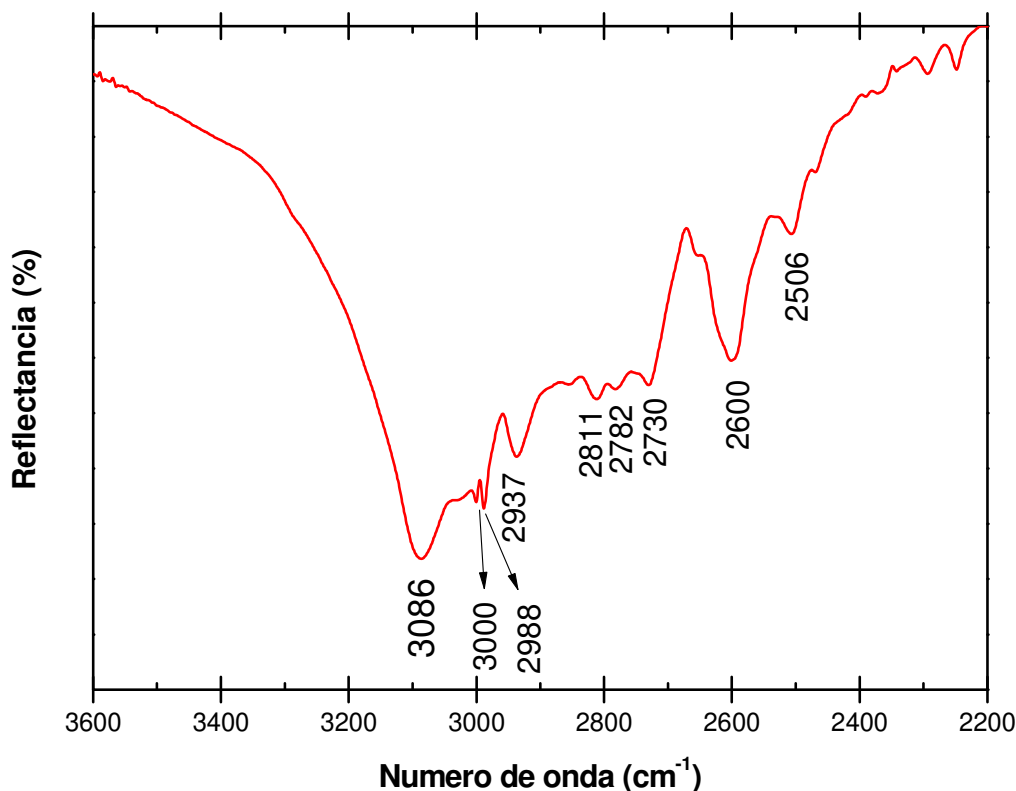


Figura 4.1.4 - Espectro infravermelho do cristal de DALA no intervalo de frequência entre 2200 e 3600 cm^{-1} .

Na Figura 4.1.4 mostramos a segunda região do espectro infravermelho que vai de 2200 a 3600 cm^{-1} onde identificamos apenas aqueles modos com reflectância máxima de 90%. Na figura 4.1.5 são mostrados os resultados para LALA e DLA da ref. [98]. Por comparação, nota-se mais uma vez que os espectros são bastante similares, mas não iguais. Contudo, quando comparamos o modo 2112 cm^{-1} do cristal de DALA observado na Figura 4.1.1 com os modos 2124 cm^{-1} e 2111 cm^{-1} para LALA e DLA, respectivamente, encontrados na Figura 4.1.5, vemos que há uma correspondência precisa entre DALA e DLA não observada para LALA. Tal modo é uma combinação de 486 cm^{-1} $\tau(\text{NH}_3^+)$ e 1621 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$ [98,102]. Este resultado pode ser interpretado com ajuda da Tabela 4.1.1, podemos ver que as vibrações ligadas às deformações assimétrica do íon amônia para a DALA possuem duas componentes sendo o modo 1621 cm^{-1} exatamente igual ao modo da DLA para esta mesma vibração, além disso, de acordo com a Ref. [98] as frequências de vibrações do tipo deformação do grupo amino protonado no espectro infravermelho são um pouco mais elevado para DLA do que para LALA. Assim, por exemplo, para LALA e DLA as frequências de vibração de $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$ são 1614 cm^{-1} e 1621 cm^{-1} , respectivamente.

Vamos, a seguir, fazer uma breve discussão sobre o comportamento dos modos normais de vibração do cristal de DALA para temperaturas entre 298 e 103 K na região espectral entre 400 e 1100 cm^{-1} . Este é um estudo preliminar para se observar alguns modos associados a vibrações de hidrogênio como a torção do NH_3^+ e o *rocking* do COO^- . De fato, existem duas limitações técnicas que impediram de se realizar um estudo detalhado dos modos vibracionais ativos no infravermelho a baixas temperaturas. A primeira é que o equipamento disponível não atinge temperaturas inferiores a 100 K, uma vez que trabalha com nitrogênio líquido. A segunda limitação é que embora haja a disponibilidade de se fazer medidas de infravermelho distante (Far IR), ou seja, cobrindo a região entre 50 e 400 cm^{-1} , na produção da pastilha a ser utilizada no equipamento é necessário um aquecimento que, no caso dos aminoácidos, é suficiente para degradá-los. Por outro lado, na próxima seção, será apresentado um estudo bastante detalhado dos modos normais de vibração Raman ativos, em todas as geometrias de espalhamento, cobrindo a região espectral entre 20 e 3200 cm^{-1} e para temperaturas entre 300 e 20 K.

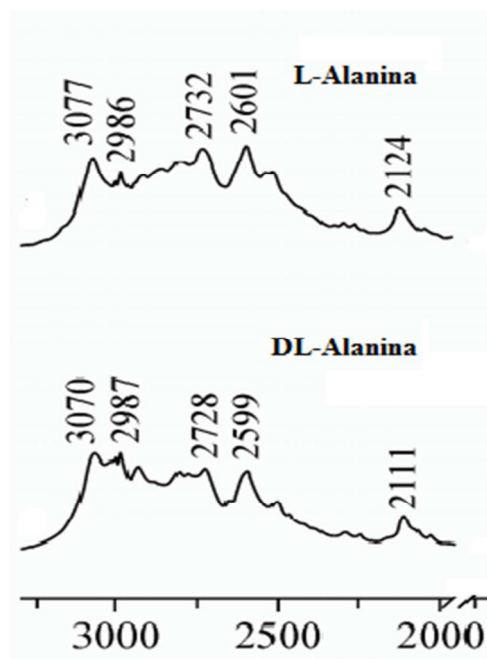


Figura 4.1.5 - Espectros de infravermelho da LALA e DLA na fase sólida no intervalo espectral entre 2000 e 3200 cm^{-1} tirados da Ref. [98].

Na Figura 4.1.6 apresentamos espectro infravermelho da DALA no intervalo de frequência entre 400 e 1100 cm^{-1} para temperaturas variando no intervalo 218 – 298 K. Nestes espectros é possível observar uma banda ligeiramente acima de 400 cm^{-1} que pode ser classificada como $\delta(\text{C}^\alpha\text{C}^\beta\text{N})$, uma em $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$, que tentativamente pode ser

atribuída a $\tau(\text{NH}_3^+)$, e uma em aproximadamente 540 cm^{-1} , que é classificada como $\rho(\text{COO}^-)$. Observando-se estas duas bandas, que fazem parte de unidades que participam de ligações de hidrogênio, não se observa nenhuma mudança que possa indicar qualquer modificação nos respectivos modos de vibração. Da mesma forma, olhando as outras bandas nesta região (que estão associadas a diversas vibrações como $\nu_{\text{as}}(\text{C}^\alpha\text{C}^\beta\text{N})$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}^\alpha\text{C}^\beta\text{N})$, $\rho(\text{C}^\alpha\text{-CH}_3)$) não se percebe qualquer mudança significativa.

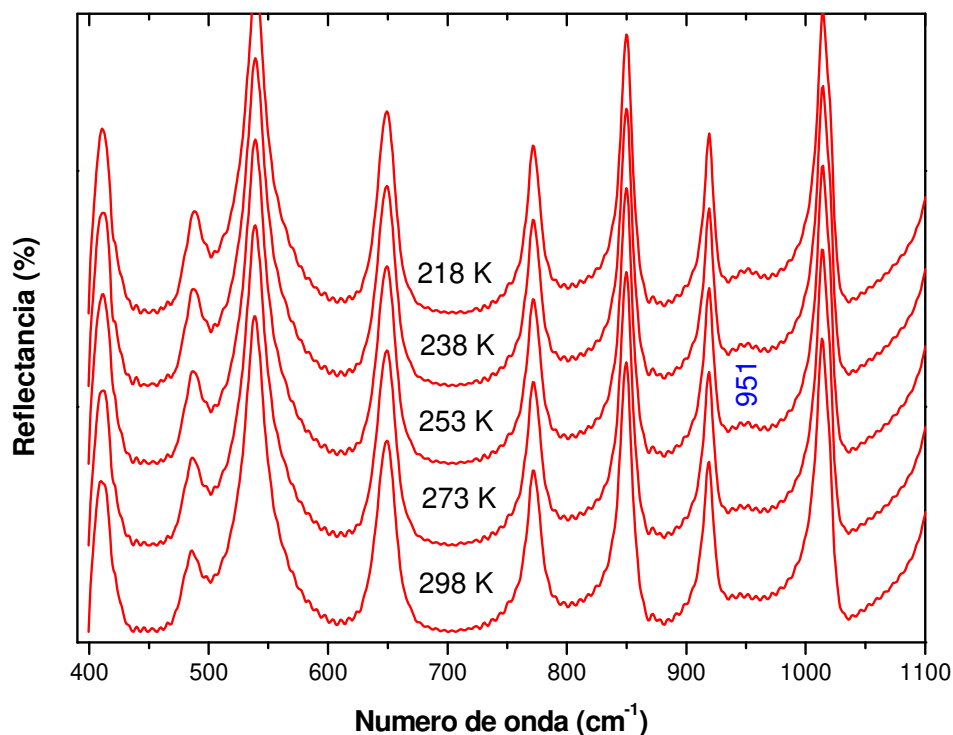


Figura 4.1.6 - Espectros infravermelho da DALA no intervalo de frequência entre 400 e 1100 cm^{-1} para temperaturas entre 298 e 218 K.

A Figura 4.1.7 apresenta os espectros infravermelhos da DALA no intervalo de frequência entre 400 e 1100 cm^{-1} para temperaturas variando no intervalo entre 103 e 168 K (o espectro da temperatura ambiente também é apresentado para efeito comparativo). Nesta figura a maior modificação entre o espectro registrado em 298 K e os espectros a mais baixa temperatura é o aparecimento de uma banda de baixa intensidade em aproximadamente 950 cm^{-1} .

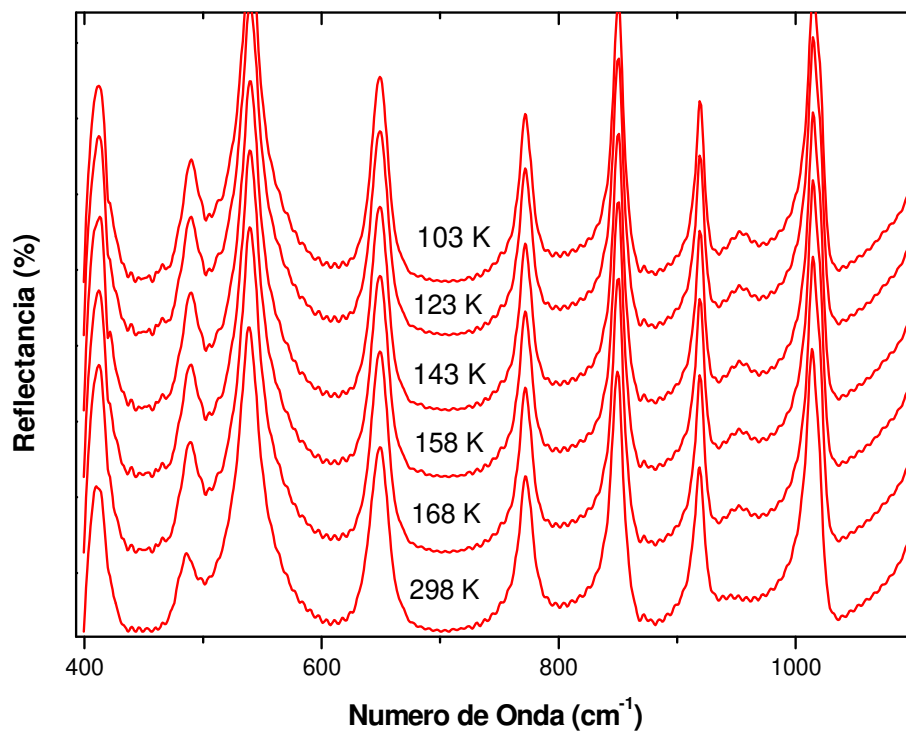


Figura 4.1.7 - Espectros infravermelho da DALA no intervalo de frequência entre 400 e 1100 cm^{-1} para temperaturas entre 168 e 103 K (para comparação o espectro de 298 K também é mostrado).

A título de comparação comenta-se que no caso da LALA foi observado que três bandas, com frequências de 350, 500 e 972 cm^{-1} , apresentaram uma separação em duas componentes durante o resfriamento [103]. Os autores da Ref. [103] asseveraram que estas três bandas ativas no infravermelho possuíam um comportamento típico de bandas associadas a ligações de hidrogênio. Eles interpretaram que os *splittings* das três bandas estavam associados a uma desordem não desprezível relacionada com a possibilidade dos prótons terem de ocupar diferentes posições nas ligações de hidrogênio estabelecidas pelo grupo NH_3^+ . Adicionalmente, as ref [98,102] assinalam o modo 951 cm^{-1} a um *overtone* da vibração correspondente a torção do grupo NH_3^+ visto que esta banda permanece no espectro infravermelho da L-alanina- CD_4 (molécula de alanina com os hidrogênios ligados aos carbonos trocados por deutério) e não mais aparece no espectro da L-alanina- ND_3 (molécula de alanina com os hidrogênios ligados ao nitrogênio trocados por deutério) [102]. Nesta tese o modo $\tau(\text{NH}_3^+)$ no espectro infravermelho foi medido em 486 cm^{-1} seu *overtone* deveria ser observado em torno de 972 (± 10) cm^{-1} o que dá uma discrepância de cerca 20 cm^{-1} do valor medido

experimentalmente. Embora o novo pico que aparece em 950 cm^{-1} na DALA não seja exatamente resultado do *splitting* de uma das bandas entre as quais ele apareceu, essa observação relativa ao cristal da forma L sugere que estudos futuros de absorção infravermelha sejam realizados com o objetivo de se verificar a ocorrência de um fenômeno similar no cristal de DALA.

É interessante também destacar que foi observado que para a LALA uma banda em 650 cm^{-1} não muda de posição, mas se separa em duas componentes em baixas temperaturas [103]. De fato, no referido estudo quando a LALA foi deuturada em 10 % e submetida a uma temperatura de 10 K, observou-se que a intensidade de uma das duas componentes, em 652 cm^{-1} , não variava, enquanto que a componente de 647 cm^{-1} se tornou duas vezes mais fraca e uma nova banda relativamente intensa em 642 cm^{-1} apareceu no espectro infravermelho [103]. Embora tal comparação entre a LALA e a DALA do nosso trabalho não seja possível, uma vez que a menor temperatura atingida nos dois experimentos foi diferente, é importante relatar que no caso da forma L o modo foi classificado como uma vibração fora do plano do COO^- , $\gamma(\text{COO}^-)$; na Tabela 4.1.1 o modo em 649 cm^{-1} da DALA foi classificado como deformação do COO^- .

Resumindo essa seção, foi possível fazer a classificação de diversas bandas do cristal de DALA ativas no infravermelho no intervalo $400 - 3200\text{ cm}^{-1}$ e estudar o comportamento desses modos no intervalo de temperatura entre 103 e 298 K. Das observações aqui obtidas não foi possível inferir qualquer grande modificação nos espectros que possa ser associada a uma transição de fase sofrida pelo cristal. Entretanto, uma análise mais precisa do comportamento vibracional do material, sob a ótica da espectroscopia Raman, será apresentada na próxima seção.

4.1.2. Resultados de espectroscopia Raman polarizada em função da temperatura

Um monocristal de DALA crescido no laboratório de crescimento conforme descrito no capítulo anterior foi cortado e polido de modo que seus planos $\{100\}$, perpendiculares às direções cristalográficas a , b e c , foram expostos à luz laser a fim de se obter os espectros da luz espalhada em cada uma das polarizações aqui apresentadas. Vale notar que os espectros foram tomados na configuração de retroespalhamento, ou seja, os vetores de onda da luz incidente \mathbf{k}_i e luz espalhada \mathbf{k}_s são antiparalelos ($\theta=180^\circ$) e, portanto temos uma probabilidade maior de medir fônons propagando-se na direção do retroespalhamento (propagação unidirecional para o vetor de onda \mathbf{q} do fônion) [104].

A seguir apresentamos uma discussão dos espectros Raman do cristal de DALA a baixas temperaturas para diversas geometrias de espalhamento.

I - Modos da rede (20-170 cm⁻¹)

Primeiramente discutiremos o comportamento dos modos normais de vibração da DALA no intervalo de frequência entre 20 e 170 cm⁻¹. De uma forma geral as bandas que aparecem nessa região espectral estão associadas a modos da rede, o que significa que eles podem fornecer informações importantes sobre a simetria da célula unitária do cristal [1,63,64].

Iniciamos nossa discussão com os modos de simetria **A** que fornecem informação a cerca das componentes α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} do tensor polarizabilidade α , lembrando que a intensidade Raman para a componente α_{ij} e dada por [50,63,105]:

$$I_{Raman}(ij) \propto \sum_s \left| \frac{\Delta\alpha_{ij}}{\Delta Q_k} \right|^2$$

Onde s representas os modos Raman e que de acordo com o capitulo teórico para a estrutura cristalina da DALA ($D_2^4 - P2_12_12_1$) a matriz que representa o tensor polarizabilidade para a representação **A** é:

$$\alpha(A) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$$

Desta forma, a intensidade para a componente XX, por exemplo, é proporcional a a^2 .

Medimos α_{xx} para fônons com vetor de onda q_z ou na notação de Porto *et al.* [63] $c(aa)\bar{c}$, e foram observados cinco modos 40, 47, 105, 113 e 138 cm⁻¹ a temperatura ambiente (TA), embora a teoria de grupo prediga seis modos Raman ativos sendo três translações e três librações. De fato, com veremos nas próximas polarizações o modo que não foi observado aqui (75 cm⁻¹) é devido uma translação da molécula quase unidirecional no eixo b , e que é muito fraco mesmo para uma orientação de observação na direção b , e por isso não foi observado nesta geometria. Os modos 105 e 138 cm⁻¹ também são assinalados como translações da molécula de DALA na rede cristalina [18,106] enquanto que os modos 40, 47 e 113 cm⁻¹ são librações [18,106,107].

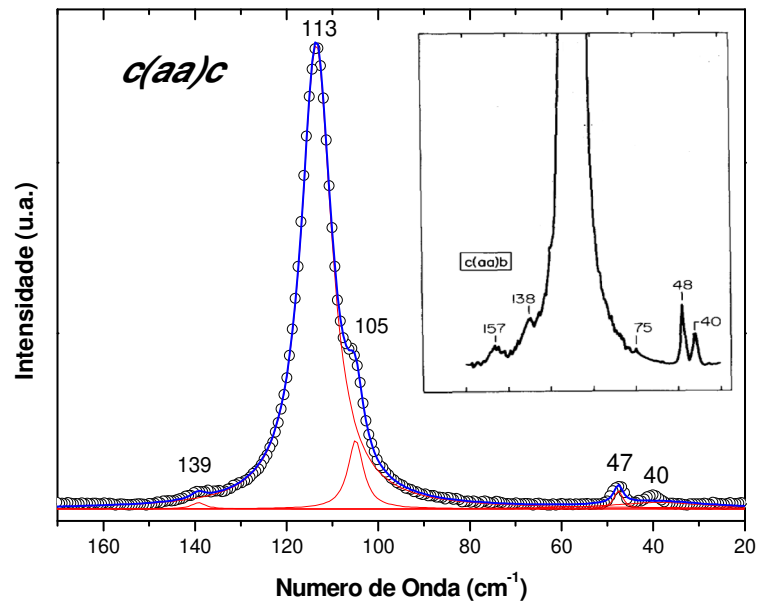


Figura 4.1.8 – Espectro Raman para os modos da rede na geometria $c(aa)\bar{c}$. Os círculos são pontos experimentais a curva em azul é o ajuste feito a partir das funções Lorentzianas (curvas em vermelho). O *inset* mostra o mesmo resultado obtido na ref.

[106] para o cristal de LALA com a geometria de espalhamento $c(aa)b$.

A figura 4.1.8 mostra os resultados comentados acima, nela estão os pontos experimentais (círculos), a curva de ajuste (linha azul) obtida da soma das curvas das funções Lorentzianas (linha vermelha). Podemos observar a identificação de cada pico bem como o gráfico adaptado tirado da ref. [106] que mostra o mesmo resultado para o cristal de LALA com uma ligeira diferença devido à existência do modo 75 cm^{-1} . Isso se deve ao fato de que na ref. [106] a geometria de espalhamento usada foi de $\theta=90^\circ$ que permite observar os fônons com vetores de onda q_y e q_z e que está de acordo com que foi dito acima sobre o modo 75 cm^{-1} e seu caráter unidirecional. Cinco Lorentzianas descrevem muito bem o espectro obtido a pesar de o modo de mais baixo número de onda (40 cm^{-1}) não estar bem descrito pela curva de ajuste, isso tem a ver com uma anomalia dos modos 40 cm^{-1} e 49 cm^{-1} [107,108], esse ponto será discutido mais adiante neste trabalho.

Quando reduzimos a temperatura mudanças ocorrem no espectro Raman e podem ser observadas na figura 4.1.9. A temperatura de 236 K temos o desdobramento do modo 138 cm^{-1} em um dubleto 137 cm^{-1} e 143 cm^{-1} , e na temperatura logo abaixo, 208 K, temos o aparecimento de um novo modo em 165 cm^{-1} . Tais mudanças indicam que o cristal de DALA está sofrendo uma transição de fase estrutural outras mudanças

observadas em outras regiões do espectro e que veremos a seguir corroboram tal afirmação.

Tal resultado é interessante pelo fato de que estudos de espectroscopia Raman a baixa temperatura realizados em cristais de LALA [25,109] (mesmo grupo espacial da DALA) e DLA [110] não mostram qualquer indicação de mudança na estrutura cristalina de ambos. De fato, esses trabalhos reportam que tanto as moléculas LALA e DLA, em seus respectivos estados cristalinos, sofrem mudanças conformacionais com a temperatura (entre 200 K e 250 K) que conduzem a certas instabilidades em suas estruturas, porém sem alterar a simetria da célula unitária [25,101,106,110]. Esse fato será resgatado no capítulo 5 com intuito de lançar luz a uma questão fundamental da biologia e da evolução dos seres vivos: por que as estruturas proteicas responsáveis por funções desde a mais básica até a mais complexa são predominantemente formadas por aminoácidos do tipo L ou de quiralidade levogira?

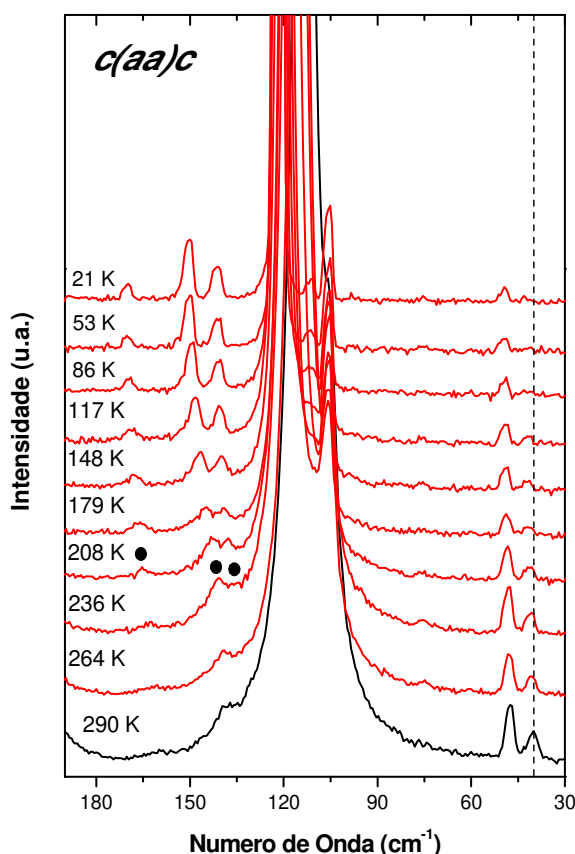


Figura 4.1.9 – Espectro Raman para os modos da rede na geometria $c(aa)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA e os círculos são novos modos em 137, 143 e 165 cm^{-1} .

Também foi possível medir α_{yy} para fônons com vetor de onda q_x que na notação da ref. [63] representa a geometria $a(bb)\bar{a}$, assim como antes esperava-se observar seis modos Raman ativos. Contudo, apenas quatro modos foram observados a TA, são eles 39, 47, 112, 139 cm^{-1} . A figura 4.1.10 mostra o espectro Raman experimental (círculos), o espectro simulado (linha azul) pelo ajuste de 4 Lorentzianas (linhas vermelhas) e o *inset* com o gráfico adaptado tirado da ref. [106] que mostra o mesmo resultado para o cristal de LALA. Neste *inset* aparece novamente o modo 75 cm^{-1} que neste caso é devido a uma “fuga” de polarização resultante de imperfeições da amostra ou na coleta de luz espalhada [106].

A mesma identificação dada anteriormente continua válida aqui para esses modos e, portanto os fônons medidos são quase todos modos libracionais da molécula de DALA (a exceção é o modo 139 cm^{-1}) o que está em acordo com as ref. [18,106] onde os modos libracionais são os mais intensos quando α_{yy} é medido.

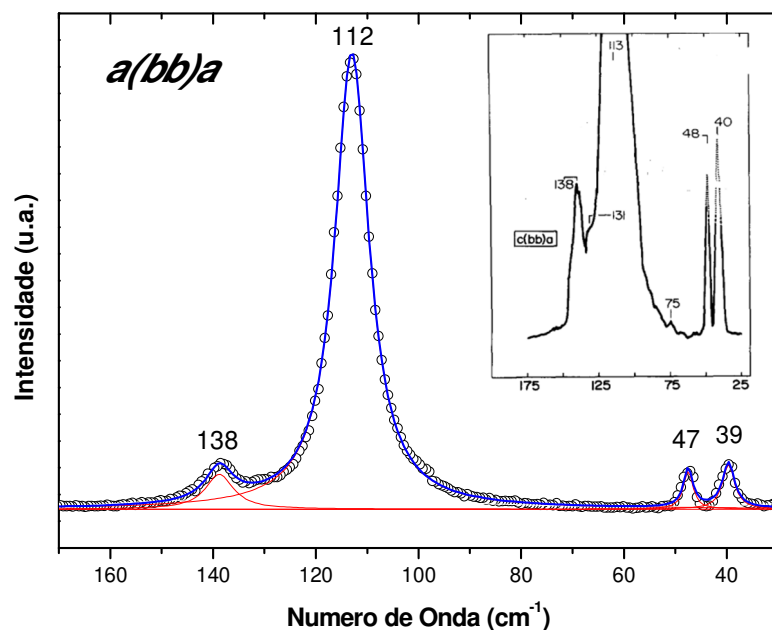


Figura 4.1.10 – Espectro Raman para os modos da rede na geometria $a(bb)\bar{a}$. Os círculos são pontos experimentais a curva em azul é o ajuste feito a partir das funções Lorentzianas (curvas em vermelho). O *inset* mostra o mesmo resultado obtido na ref. [106] para o cristal de LALA com a geometria de espalhamento $c(bb)a$.

Parece que é em torno do eixo cristalográfico a que a molécula encontra maior liberdade para girar isso pode ser explicado com a ajuda da Figura 4.1.11 onde o plano bc do cristal de DALA é mostrado [30]. É possível observar o mosaico desenhado pelas

pontes de hidrogênio (PH) que formam a rede cristalina, efetivamente tal disposição de ligações intermoleculares (principalmente aquelas relacionadas ao oxigênio que forma duas PH com hidrogênios de diferentes moléculas próximas) impede quase por completo o movimento translacional da molécula ao longo do eixo cristalográfico a [30] e permite a molécula girar razoavelmente o que explica a intensidade dos modos 39, 47 e 112 cm^{-1} , sendo o último muito forte. Tal comportamento não é mantido quando a temperatura é reduzida.

Quando variamos a temperatura se observa o surgimento de dois modos de intensidade muito fraca um em 99 cm^{-1} e outro em 160 cm^{-1} (círculos na Figura 4.1.12) no espectro Raman a temperatura de 208 K isto reforça o que foi observado na geometria anterior sobre uma transição de fase estrutural a uma temperatura inferior a 250 K. Vale notar que esses modos também estão relacionados ao movimento libracional [18] da molécula de DALA. Vale salientar que é possível observar esses modos a TA nas simetrias \mathbf{B}_1 e \mathbf{B}_3 que discutiremos adiante. Podemos destacar ainda duas importantes observações: a inversão de intensidade que ocorre em 260 K entre os modos 40 e 47 cm^{-1} onde o último torna-se mais intenso que o primeiro, que por sua vez, praticamente desaparece à medida que a temperatura é reduzida a 24 K isso tem a ver com as anomalias intrínsecas desses modos que vamos comentar mais adiante, outro fato é o ganho significativo de intensidade do modo translacional 139 cm^{-1} a temperaturas mais baixas que se deve possivelmente a um rearranjo das pontes de hidrogênio (transição de fase) de tal forma a favorecer a vibração em questão.

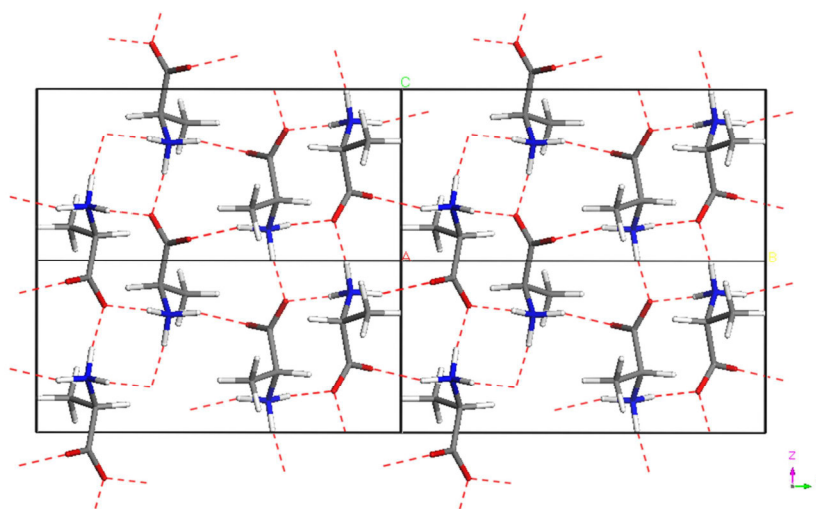


Figura 4.1.11 – Plano cristalográfico bc para a estrutura ortorrômbica da DALA (eixo cristalográfico a saindo da página) de acordo com ref. [30].

Na configuração de espalhamento $b(cc)\bar{b}$ foi medido α_{zz} para fônons com vetor de onda q_y e foram observados seis modos Raman ativos 40, 47, 75, 105, 113 e 139 cm^{-1} exatamente como prediz a teoria de grupo para a simetria A do grupo fator D_2 a TA, sendo três librações (40, 47 e 113 cm^{-1}) e três translações (75, 105 e 139 cm^{-1}). A Figura 4.1.13 mostra o espectro Raman obtido a TA (círculos) juntamente com o ajuste fornecido pela convolação de seis curvas Lorentzianas, o *inset* e o resultado obtido pela ref. [106] para o cristal de LALA com a geometria de espalhamento $a(cc)b$, contudo, os espectros são idênticos, o que confirma a estrutura similar dos cristais de DALA e LALA.

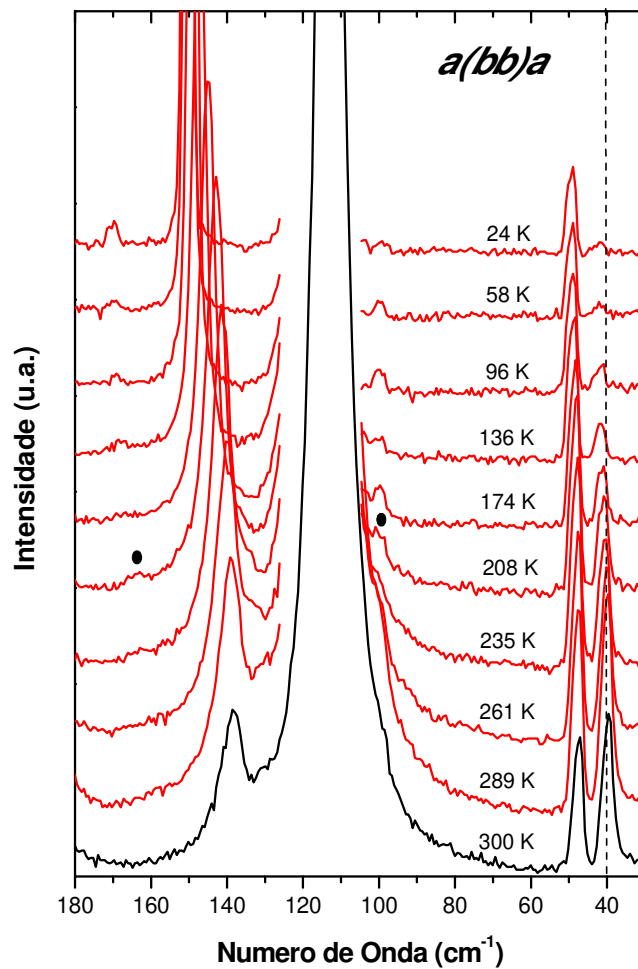


Figura 4.1.12 - Espectros Raman para os modos da rede na geometria $a(bb)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA e os círculos são novos modos em 99 e 160 cm^{-1} .

Espectros Raman em diferentes temperaturas para esta geometria de espalhamento mostram que o cristal de DALA sofre uma segunda transição de fase. A Figura 4.1.14 diz respeito ao modo que a temperatura de 283 K possui uma frequência de 139 cm^{-1} e à medida que reduzimos a temperatura percebe-se um *blue-shift* do modo e, a partir de 160 K, começa o aparecimento de uma banda na região de mais baixa energia junto a este modo (esta banda está marcada por uma seta). Com a continuidade do resfriamento percebe-se o aumento da intensidade desta banda, de tal maneira que no espectro de 22 K ela apresenta-se com uma intensidade razoável, e bem separada da banda inicialmente observada em 139 cm^{-1} . Esta separação está associada com a segunda transição de fase sofrida pelo cristal de DALA em torno de 150 K. O interessante é que do conjunto de medidas realizadas na geometria $b(cc)\bar{b}$ percebe-se que esta transição começa próximo da temperatura de 160 K, o que justifica dizer que a transição ocorre em torno de 150 K.

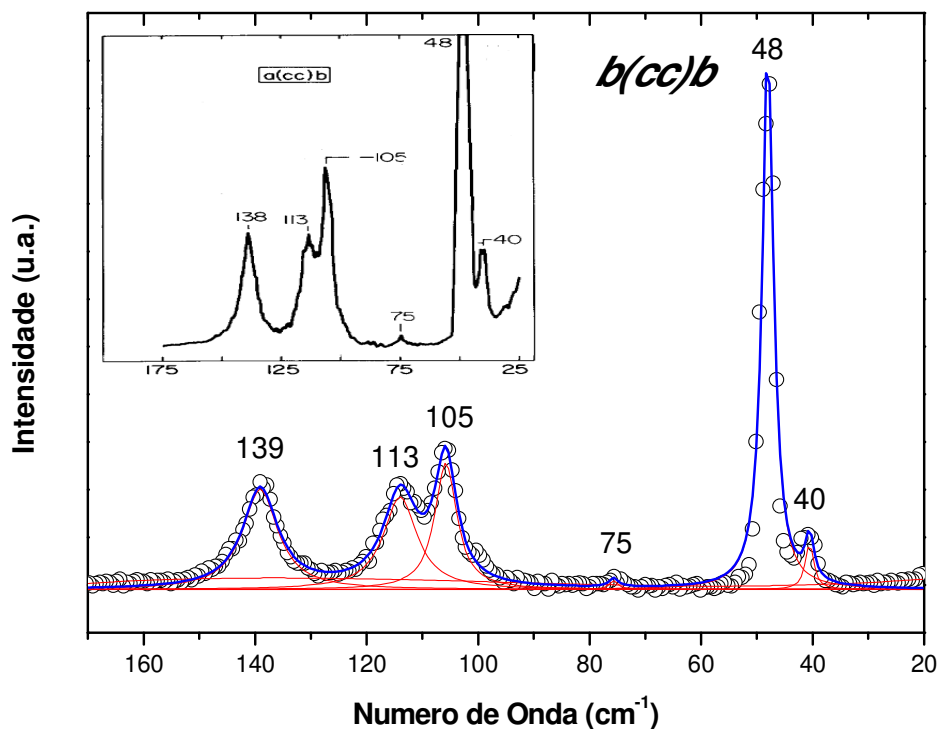


Figura 4.1.13 - Espectro Raman para os modos da rede na geometria $b(cc)\bar{b}$. Os círculos são pontos experimentais a curva em azul é o ajuste feito a partir das funções Lorentzianas (curvas em vermelho). O *inset* mostra o mesmo resultado obtido na ref. [106] para o cristal de LALA com a geometria $a(cc)b$.

Um comportamento particular também é observado com as duas bandas na faixa de frequência entre 100 e 125 cm^{-1} . Inicialmente, em 283 K, o pico de mais alta frequência do dubleto possui uma intensidade que é aproximadamente a metade da intensidade do pico de mais baixa frequência. Com o resfriamento da amostra o pico de mais baixa intensidade se torna o mais intenso (vide Figura 4.1.16).

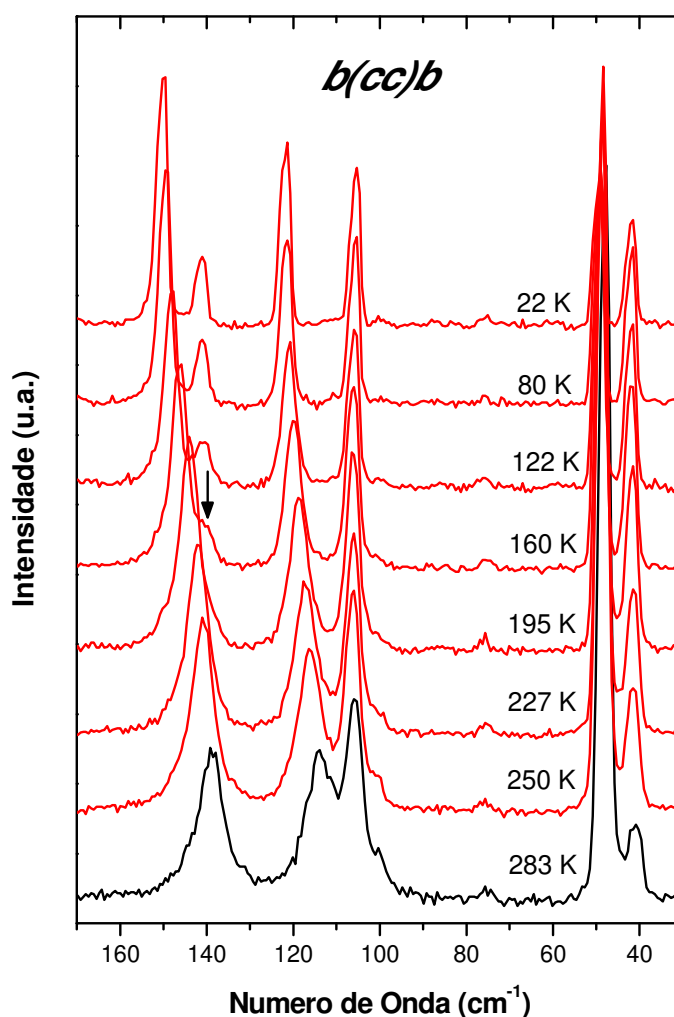


Figura 4.1.14- Espectros Raman para os modos da rede na geometria $b(cc)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA e a seta é um novo modo em 139 cm^{-1} .

Na Figura 4.1.15, apresenta-se um gráfico da frequência das bandas Raman da DALA na geometria de espalhamento $b(cc)\bar{b}$ em função da temperatura referentes ao modo inicialmente em 139 cm^{-1} e aos dois modos que se separam em aproximadamente 160 K. Observe-se em particular, que o modo de mais alta energia possui um comportamento linear com a temperatura até cerca de 100 K, e depois passa a ter um

comportamento que certamente não pode ser ajustado por uma função linear devido à anarmonicidade da rede [38,111].

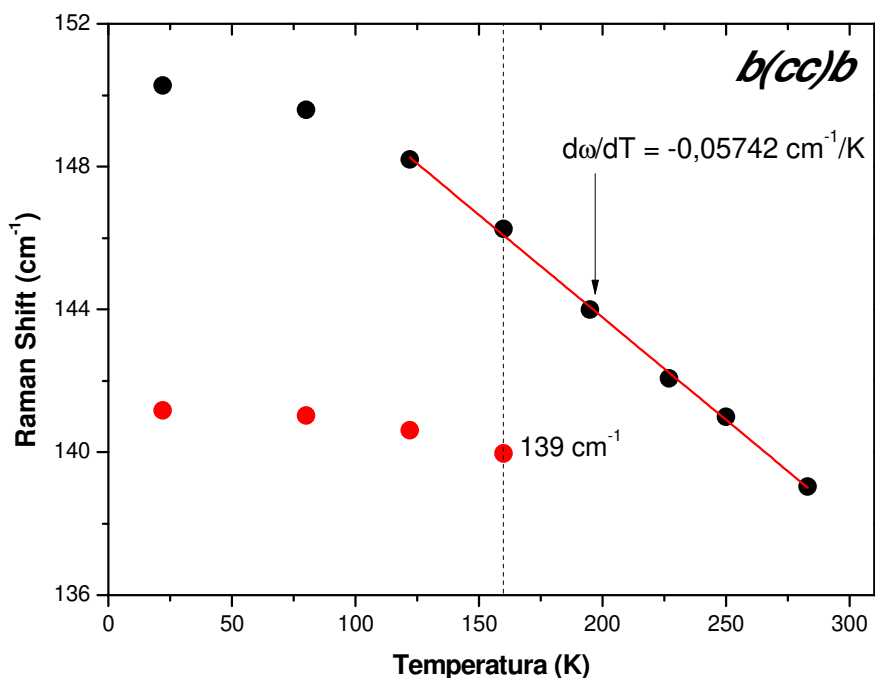


Figura 4.1.15 – Raman *shift* versus temperatura para o modo 139 cm^{-1} na geometria de espalhamento $b(cc)\bar{b}$. Os círculos são dados experimentais e a linha vermelha o ajuste para o comportamento linear entre 283 K e 122 K.

A Figura 4.1.16 mostra o gráfico da intensidade integrada versus a temperatura para os modos 105 (translação) e 113 cm^{-1} (libracional), como já dito anteriormente esses modos sofrem uma inversão de intensidade, e possível observar a descontinuidade que ocorre em 160 K juntamente com a igualdade nos valores da intensidade integrada para esses modos nesta temperatura, onde se inicia a segunda transição de fase indicando um novo comportamento dos modos devido à mudança de simetria da célula unitária.

Agora mudamos nossa atenção para os modos da rede pertencentes à simetria B do grupo fator D_2 . Aqui temos três possíveis representações que são B_1 , B_2 e B_3 associados às componentes α_{xy} , α_{xz} e α_{yz} do tensor polarizabilidade, respectivamente. Tais modos são infravermelhos ativos e, portanto são modos polares, sofrem influencia das interações de longo alcance, que por sua vez, fornece um mecanismo adicional de espalhamento da luz devido à modulação pelo campo dipolar [41,105].

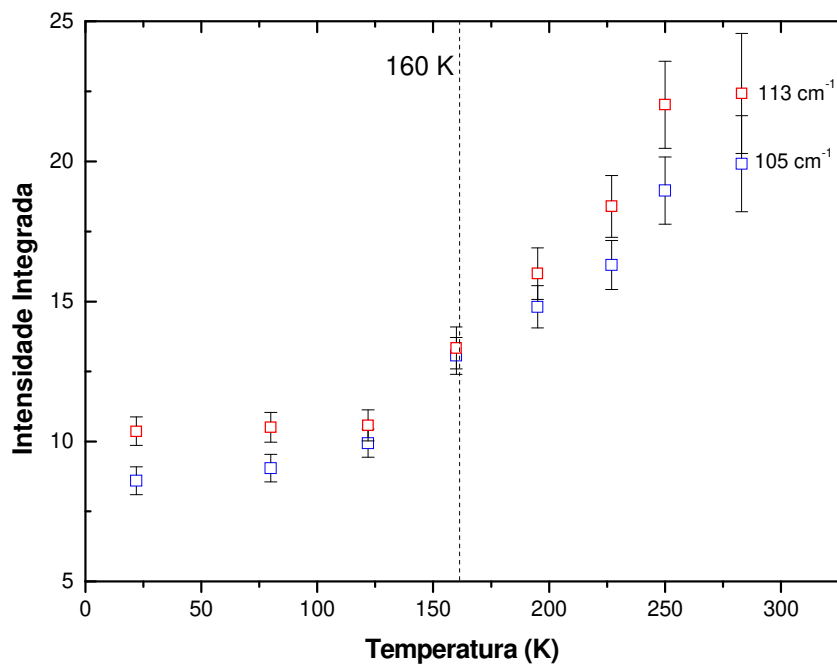


Figura 4.1.16 – Intensidade integrada versus temperatura para os modos 105 e 113 cm^{-1} quando medidos na configuração $b(cc)\bar{b}$. A linha tracejada vertical indica a temperatura de 160 K.

Inicialmente discutiremos o comportamento dos modos da rede do cristal de DALA para a geometria de espalhamento $c(ab)\bar{c}$ pertencente à representação irreduzível B_1 . Nesta configuração medimos $(\alpha_{xy})^z$ para fônons com vetor de onda q_z e polarização p_z e foi possível observar cinco modos Raman ativos (como previsto pela teoria de grupo) são eles: 93, 113, 159 cm^{-1} (libracionais) 103 e 138 cm^{-1} (translacionais) ref. [107]. A Figura 4.1.17 mostra o espectro Raman experimental desses modos (círculos) com uma curva de ajuste (linha azul) gerada por cinco curvas Lorentzianas (curvas vermelhas), o *inset* é o resultado obtido pela ref. [106] para o cristal de LALA para duas geometrias de espalhamento.

Exceto pela observação dos modos 40, 48 (vazamento de outra geometria) e 75 cm^{-1} (possivelmente devido ao espalhamento ser a 90°) os espectros Raman da ref. [20], os resultados encontrados para o cristal de LALA são completamente similares aqueles para o cristal de DALA.

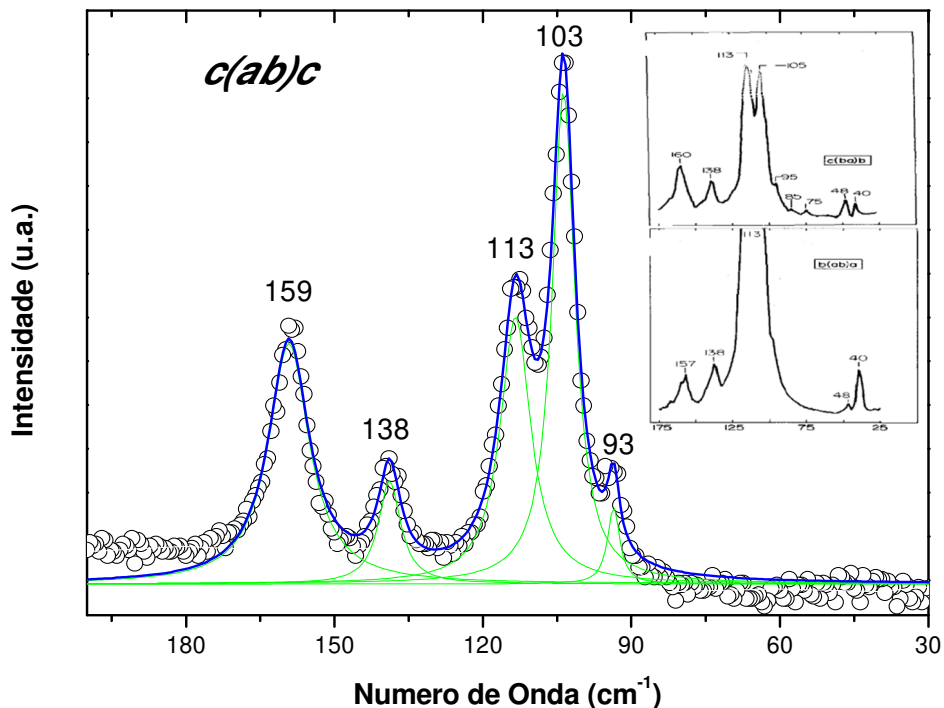


Figura 4.1.17 - Espectro Raman para os modos da rede na geometria $c(ab)\bar{c}$. Os círculos são pontos experimentais a curva em azul é o ajuste feito a partir das funções Lorentzianas (curvas em vermelho). O *inset* mostra o mesmo resultado obtido na ref. [106] para o cristal de LALA a partir de diferentes geometrias.

A Figura 4.1.18 apresenta a evolução dos modos de vibração da rede na geometria de espalhamento $c(ab)\bar{c}$ para diversos valores de temperatura entre 290 e 21 K. Todas as bandas apresentam um *blue-shift*, embora com diferentes taxas de variação da frequência com a temperatura, $d\omega/dT$ (vide Figura 4.1.19). A banda que em $T = 290$ K encontra-se em 139 cm^{-1} também apresenta uma diminuição na largura de linha, além de apresentar um aparente dobramento em 117 K; a nova banda que representaria este fenômeno está representada por um quadrado. Observa-se, entretanto, que a nova banda que está aparecendo nesta temperatura possui uma intensidade muito baixa significando que ela possa ser o vazamento de um modo de outra geometria de espalhamento. Portanto, em termos de evidência para assinalar a ocorrência de uma transição de fase, ela é bem fraca.

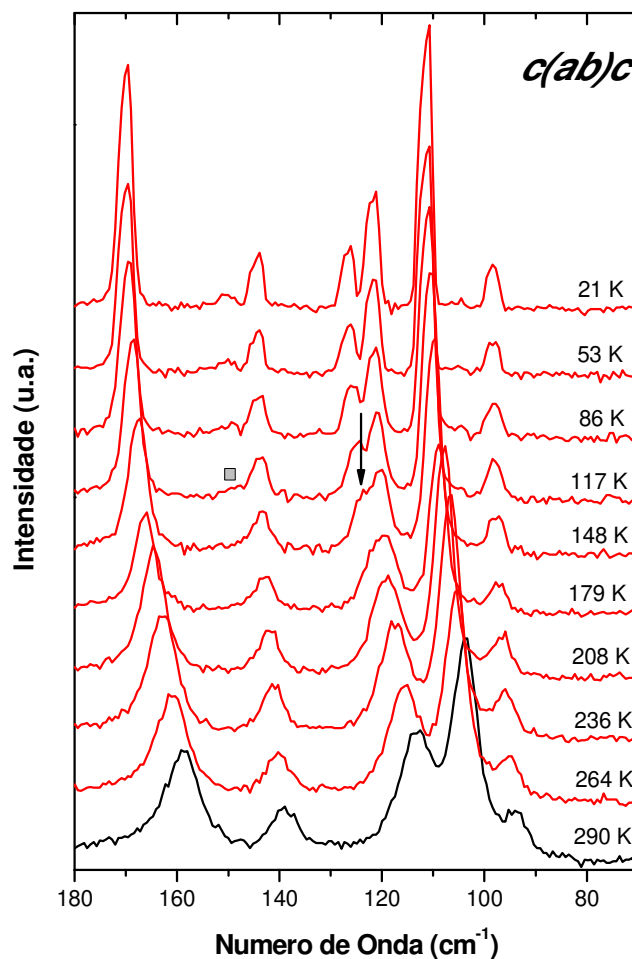


Figura 4.1.18 - Espectros Raman para os modos da rede na geometria $c(ab)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA, a seta é um novo modo em 123 cm^{-1} e o quadrado um modo de baixíssima intensidade em 141 cm^{-1} .

Por outro lado, se os três modos de mais baixa frequência (93 , 103 e 113 cm^{-1}) que aparecem no espectro registrado em $T = 290\text{ K}$ na geometria de espalhamento $c(ab)\bar{c}$ forem analisados com cuidado, verificar-se-á que a banda que originalmente encontrava-se em 113 cm^{-1} separa-se em duas em $T = 148\text{ K}$ (seta apontando para baixo Figura 4.1.18). Vale acrescentar que no espectro registrado em $T = 179\text{ K}$, a banda que se separa em duas durante o resfriamento já se encontra ligeiramente assimétrica. Isso significa que o processo de duplicação da banda ocorre entre 179 e 148 K . Complementando a descrição do comportamento das bandas nesta região espectral observa-se ainda o aparecimento de um minúsculo pico. Sendo um pico extremamente fraco frente aos demais picos nesta região podendo também ser atribuído a um vazamento de outra geometria de espalhamento, ele será ignorado. O ponto importante é

que claramente há o *splitting* de uma banda associada a um modo da rede, o que pode ser interpretado como sendo consequência de uma transição de fase sofrida pelo cristal de DALA em torno de 150 K.

A interpretação acima juntamente com o que foi observado na geometria $c(aa)\bar{c}$ nos conduzem a conclusão de que o cristal DALA sofre duas transições de fase onde a primeira delas está em torno de 230 ± 20 K e a segunda em torno de 150 ± 20 K. Nesse sentido, a partir da análise do comportamento dos modos de vibração da DALA nestas geometrias de espalhamento podemos atestar uma semelhança com os resultados relativos à LALA [109], qual seja, uma ligeira instabilidade em aproximadamente 250 K (embora os modos instáveis no aminoácido L sejam de baixa frequência e no caso discutido nesta tese sejam de alta frequência). E também verificar um comportamento bastante diverso: a ocorrência de uma transição de fase na DALA em torno de 150 K.

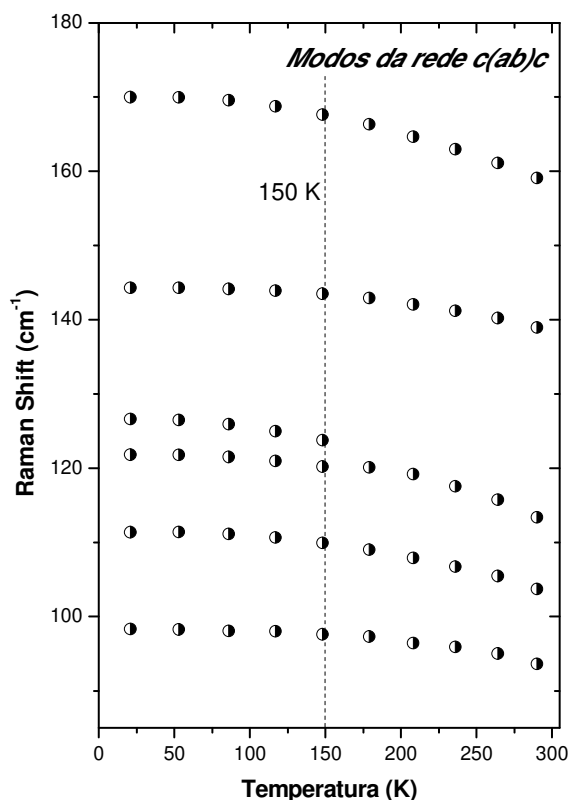


Figura 4.1.19 – Raman *shift* como uma função da temperatura para os modos da rede na geometria $c(ab)\bar{c}$. Nenhum deles varia linearmente com T, a linha tracejada representa a temperatura de 150 K.

Adicionalmente medimos $(\alpha_{xz})^y$ na geometria $b(ac)\bar{b}$, ou seja, fônons com vetor de onda q_y e polarização p_y que pertencem a representação irreduzível B_2 do grupo fator do cristal. A Figura 4.1.20 mostra o espectro Raman a TA, círculos são pontos experimentais e a curva em azul o ajuste obtido a partir de seis Lorentzianas (curvas em vermelho) e através do qual identificamos os modos observados como segue [18,25]: 74, 104 e 144 cm^{-1} vibrações translacionais e 47, 85 e 113 cm^{-1} librações. É importante notar que o modo 47 cm^{-1} é uma “fuga” de outra polarização devido a circunstâncias já mencionada anteriormente neste trabalho, portanto excluindo-se tal modo o número total de modos observados a TA são cinco com prediz a teoria de grupo para simetria B_2 .

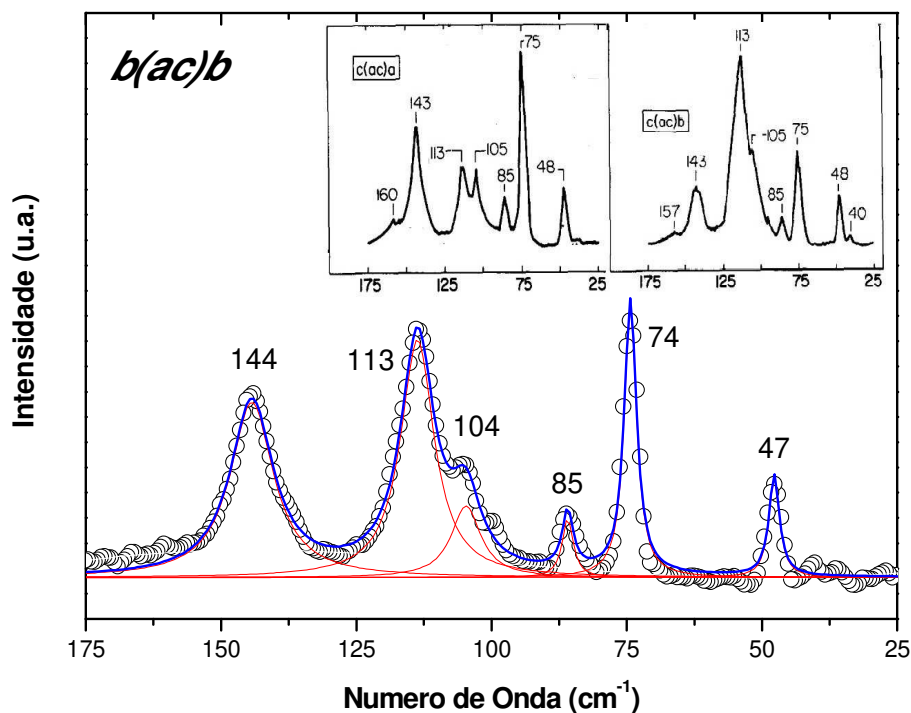


Figura 4.1.20 - Espectro Raman para os modos da rede na geometria $b(ac)\bar{b}$. Os círculos são pontos experimentais a curva em azul é o ajuste feito a partir das funções Lorentzianas (curvas em vermelho). O *inset* mostra o mesmo resultado obtido na ref. [106] para o cristal de LALA a partir de diferentes geometrias.

Contudo, isso conduz a uma inconsistência visto que três desses modos são translacionais e dois são libracionais e a teoria de grupo prediz exatamente o inverso. A razão para essa discrepância pode ser explicada com ajuda do *inset* na Figura 4.1.20, o modo 160 ou 157 cm^{-1} é o modo libracional que falta na descrição de $(\alpha_{xz})^y$, porém é

possível que tal modo seja altamente direcional uma vez que nesta tese ele é apenas observado na geometria $c(ab)\bar{c}$ com intensidade moderada e como as geometrias de espalhamento da ref. [106] mostradas no *inset* contem fônons com vetor de onda q_z , esse fato nos faz acreditar que, assim como o modo 74 cm^{-1} (banda mais intensa da geometria $b(ac)\bar{b}$), o modo 158 cm^{-1} seja puramente de simetria B_1 ao invés de uma mistura das simetrias B do grupo fator [18,25,106] como são outros modos observados neste trabalho.

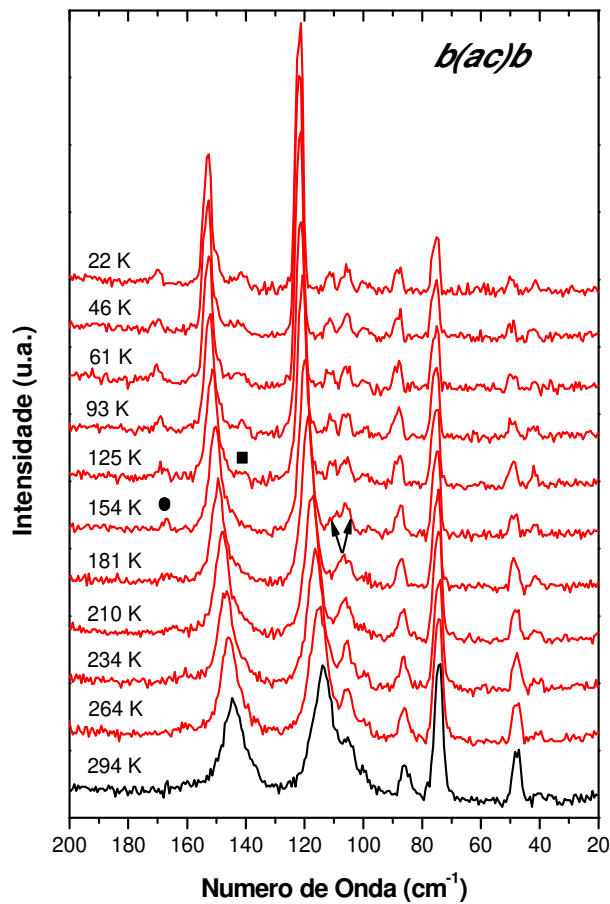


Figura 4.1.21 - Espectros Raman para os modos da rede na geometria $b(ac)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA, as setas são novos modos em 106 e 108 cm^{-1} , o círculo um modo em 166 cm^{-1} e o quadrado um modo de baixíssima intensidade em 141 cm^{-1} .

A Figura 4.1.21 apresenta os espectros Raman da DALA para a geometria $b(ac)\bar{b}$ para diversas temperaturas no intervalo de frequência entre 20 e 200 cm^{-1} . A observação inicial é que nesta geometria de espalhamento as bandas são mais fracas, observe-se, por exemplo, que a relação sinal/ruído dos modos aqui apresentados não e

tão boa em comparação às outras geometrias. Em 154 K observam-se mudanças com o surgimento de modos de baixíssimas intensidades com segue: um pico de intensidade fraca em 166 cm^{-1} na região de vibrações da rede e que permanece de baixa intensidade até 21 K (circulo na Figura 4.1.21); um modo de baixa intensidade em 104 cm^{-1} divide-se em dois modos 106 e 108 cm^{-1} (setas para cima Figura 4.1.21) e se separam totalmente a temperatura de 21 K. Por fim, em 125 K, encontramos a seguinte mudança: um modo de intensidade muito baixa surge em 141 cm^{-1} (quadrado na Figura 4.1.21), permanecendo fraco, porém mais nítido em 21 K. Estas mudanças são nítidas apesar da relação sinal/ruído não ser muito boa.

Claramente, as mudanças observadas nesta geometria de espalhamento estão associadas com a segunda transição de fase que o cristal de DALA sofre em torno de 150 K, conforme discussões anteriores.

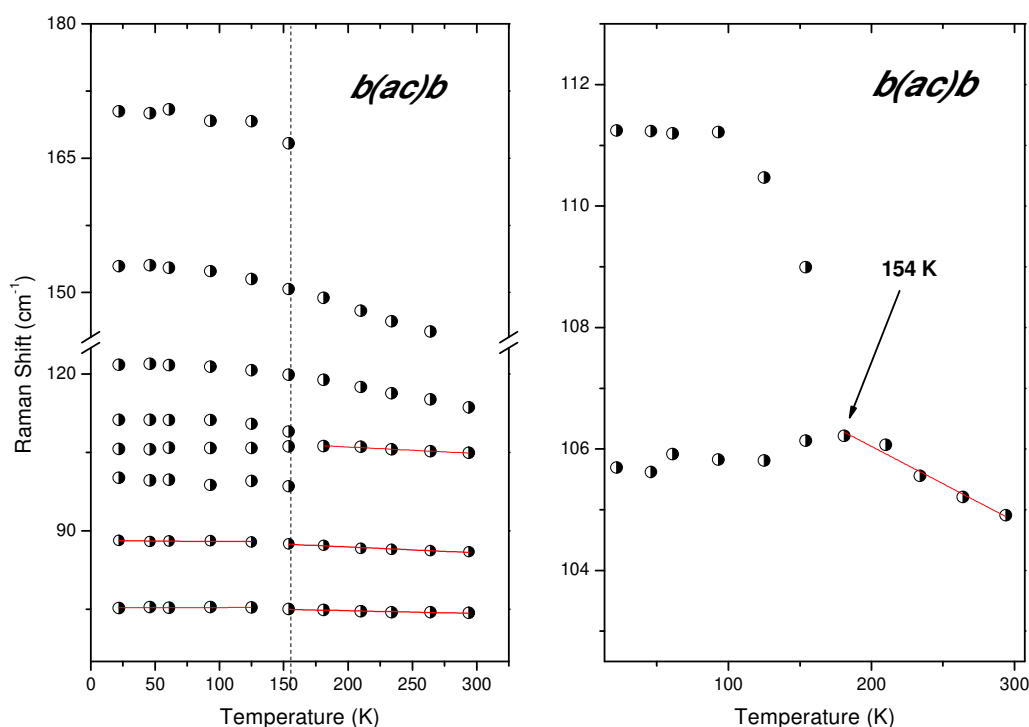


Figura 4.1.22 - Raman *shift* como uma função da temperatura para os modos da rede na geometria $b(ac)\bar{b}$. A linha tracejada representa a temperatura da segunda transição de fase. Ao lado um *zoom* no modo 104 cm^{-1} a fim de destacar seu impressionante *splitting* quando o cristal sofre a transição de fase.

Com o objetivo de apresentar melhor as mudanças discutidas no parágrafo anterior, na Figura 4.1.22 apresenta-se um gráfico do Raman *shift* dos modos da rede do

crystal de DALA na geometria de espalhamento $b(ac)\bar{b}$ em função da temperatura (especialmente aqueles modos de baixa energia) com alguns ajustes lineares onde foi possível fazer tal ajuste. De fato, a maioria dos modos está longe de ter um comportamento linear com a temperatura o que tem a ver com a anarmonicidade da rede cristalina da DALA e é o que lhe concede suas propriedades anômalas e que pode ser comparada com algumas observadas para a LALA [34,35,102,108].

Por fim, apresentamos os espectros Raman para os modos da rede na geometria de espalhamento $a(bc)\bar{a}$. Nesta situação, medimos $(\alpha_{yz})^x$ para fônons com vetor de onda q_x e polarização p_x e que pertencem à representação irreduzível B_3 do grupo fator D_2 . Foram observados a TA seis modos Raman ativos 47, 99, 105, 113, 131 e 138 cm^{-1} os quais são mostrados na Figura 4.1.23, o modo 47 cm^{-1} é proibido nesta geometria de espalhamento, embora nos espectros de 292 e 260 K seja possível notar o vazamento do modo de 47 cm^{-1} oriundo de outras geometrias.

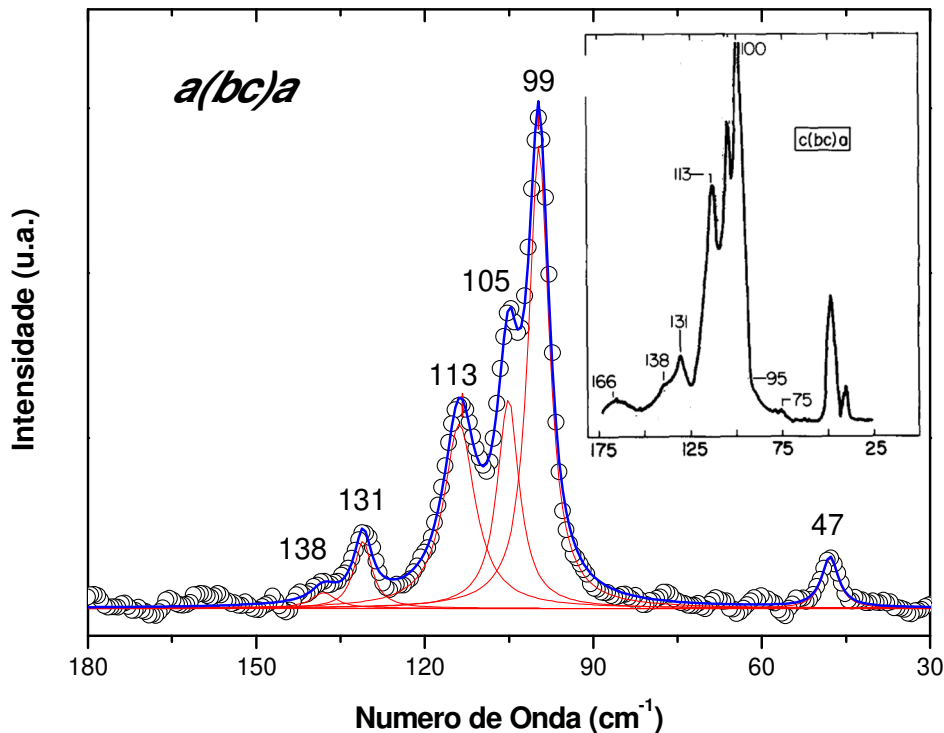


Figura 4.1.23 - Espectro Raman para os modos da rede na geometria $a(bc)\bar{a}$. Os círculos são pontos experimentais a curva em azul é o ajuste feito a partir das funções Lorentzianas (curvas em vermelho). O *inset* mostra resultado obtido na ref. [106] para o cristal de LALA na geometria $c(bc)a$.

Temos mais uma vez a situação encontrada na geometria $c(ab)\bar{c}$ em que não foi possível observar o modo libracional 160 cm^{-1} e a explicação se deve, como antes, ao fato de que modo em questão possa ser puramente de simetria B_1 . Vale notar também o acoplamento que existe entre os modos libracionais 99 e 113 cm^{-1} e o modo translacional 105 cm^{-1} em praticamente todas as geometrias pertencentes às representações irreduzíveis \mathbf{B} do grupo fator D_2 . Por outro lado, nos espectros pertencentes à simetria \mathbf{A} o modo libracional 113 cm^{-1} domina a região entre 100 e 120 cm^{-1} (a exceção a geometria $b(cc)\bar{b}$) isso ocorre devido a anisotropia orientacional associada aos fônons infravermelhos ativos (modos polares) e que tem origem nas interações de longo alcance [1,41,25,105,106].

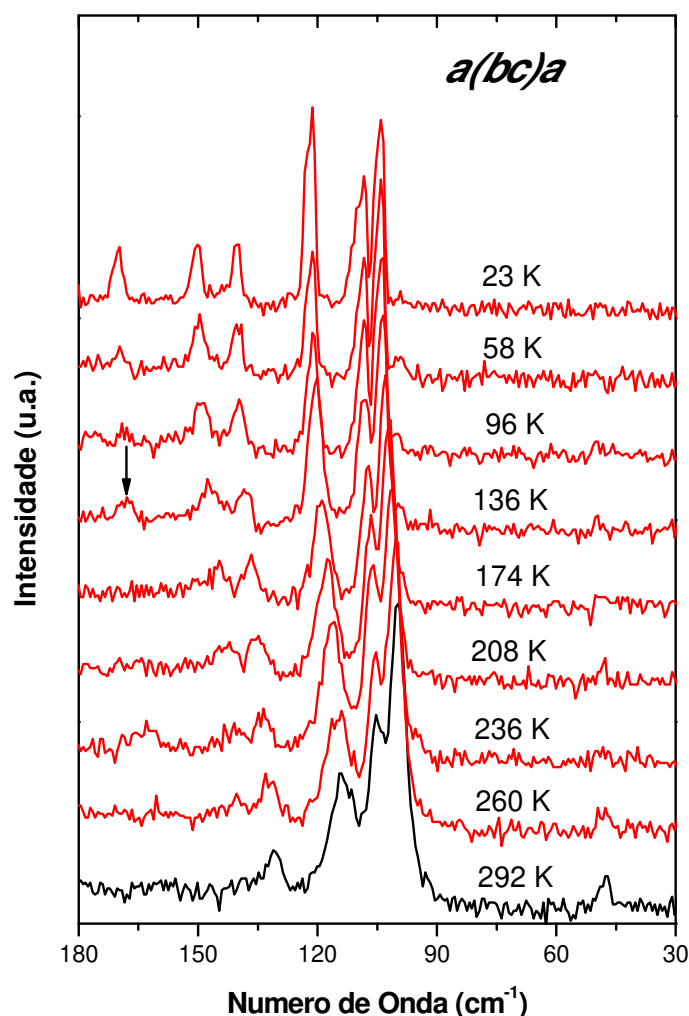


Figura 4.1.24 - Espectros Raman para os modos da rede na geometria $a(bc)a$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA, a seta é um novo modo em 166 cm^{-1} .

A Figura 4.1.24 mostra os espectros Raman na faixa de temperatura entre 292 e 23 K. Nesta configuração ocorre apenas uma mudança, qual seja, quando a temperatura chega a 136 K nota-se o aparecimento de um pico de baixa intensidade na região dos modos da rede em 168 cm^{-1} (marcado por seta para baixo na Figura 4.1.24) e que em 23 K torna-se bem nítido. Mesmo essa pequena mudança fornece uma evidência clara da existência de uma segunda transição de fase em $150 \pm 20\text{ K}$ juntamente com as mudanças observadas em outras regiões espectrais que veremos a seguir.

O comportamento dos modos $99, 105$ e 113 cm^{-1} que aparecem com uma única estrutura a TA, sendo o 99 cm^{-1} o mais intenso, também merece comentário. A baixa temperatura esses modos se definem separando-se completamente a temperatura de 23 K e com o modo 113 cm^{-1} como o mais intenso dos três tal comportamento é resultado da segunda transição de fase.

II - Modos na região de 190 a 600 cm^{-1}

SimetriaA

Tabela 4.1.2 – Frequência de fônons (em cm^{-1}) observados para DALA a temperatura ambiente na região 190 e 600 cm^{-1} nas geometrias indicadas.

$c(aa)\bar{c}$ (α_{xx})	$a(bb)\bar{a}$ (α_{yy})	$b(cc)\bar{b}$ (α_{zz})	Identificação
192 (w)	194 (s)	200 (vw)	$\tau(\text{COO}^-)$
264 (w)	264 (w)	261 (vw)	$\delta(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-C})$
294 (vw)	294 (w)	294 (w)	$\tau(\text{CH}_3)$
—	—	329 (w)	$\delta(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-C})$
398 (m)	398 (w)	398 (s)	$\delta(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N})$
—	438 (w)	439 (vw)	$\delta(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N})$
487 (vw)	488 (w)	482 (w)	$\tau(\text{NH}_3^+)$
532 (w)	532 (vw)	532 (vs)	$\rho(\text{COO}^-)$

*Nota: τ = torção, δ = deformação, ρ = rocking, vw = muito fraco, w = fraco, m = médio, s = forte, vs = muito forte.

Nesta região do espectro foi medido α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} conforme já foi comentado anteriormente. Logo abaixo apresentamos uma tabela com os modos observados em cada uma das geometrias indicadas.

Os espectros do cristal de DALA no intervalo de frequência entre 190 e 600 cm^{-1} para diversas temperaturas na geometria de espalhamento $c(aa)\bar{c}$ são apresentados na Figura 4.1.25. Uma característica destes espectros é o aumento de intensidade do modo 487 cm^{-1} (torção de NH_3^+) que está marcado por uma linha tracejada. Nesta configuração, $c(aa)\bar{c}$, assim como na configuração $c(ab)\bar{c}$, ele não aparece muito claramente à temperatura ambiente por ser muito fraco, apesar de se tornar mais nítido nos espectros de temperaturas mais baixas.

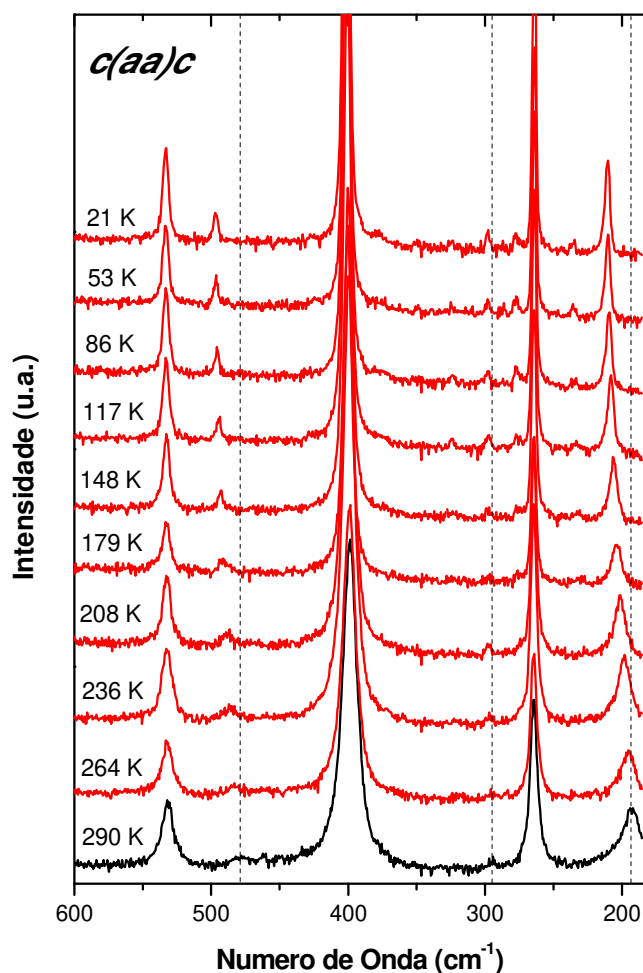


Figura 4.1.25 - Espectros Raman dos modos na região entre 200 e 600 cm^{-1} na geometria $c(aa)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA, as linhas tracejadas são guia para olhos dos modos 192, 294 e 487 cm^{-1} .

É possível observar que a partir de 148 K que modos de baixíssima intensidade surgem em 235, 277 e 323 cm^{-1} todos devido a deformações do esqueleto, $\delta(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-C})$, do aminoácido e que poderiam ser assinalados como sendo uma instabilidade na estrutura da molécula em consequência da segunda transição de fase, contudo, devido às baixas intensidades e ao fato de que os modos relacionados com as PH que são 192 cm^{-1} $\tau(\text{COO}^-)$, 487 cm^{-1} $\tau(\text{NH}_3^+)$ e 532 cm^{-1} $\rho(\text{COO}^-)$ apresentam larguras de linha bem estreitas a baixas temperaturas (indicando a ausência de desordem), o aparecimento destes modos não constitui indício indiscutível da ocorrência da transição de fase, embora possa ser visto como um argumento adicional para a sua comprovação.

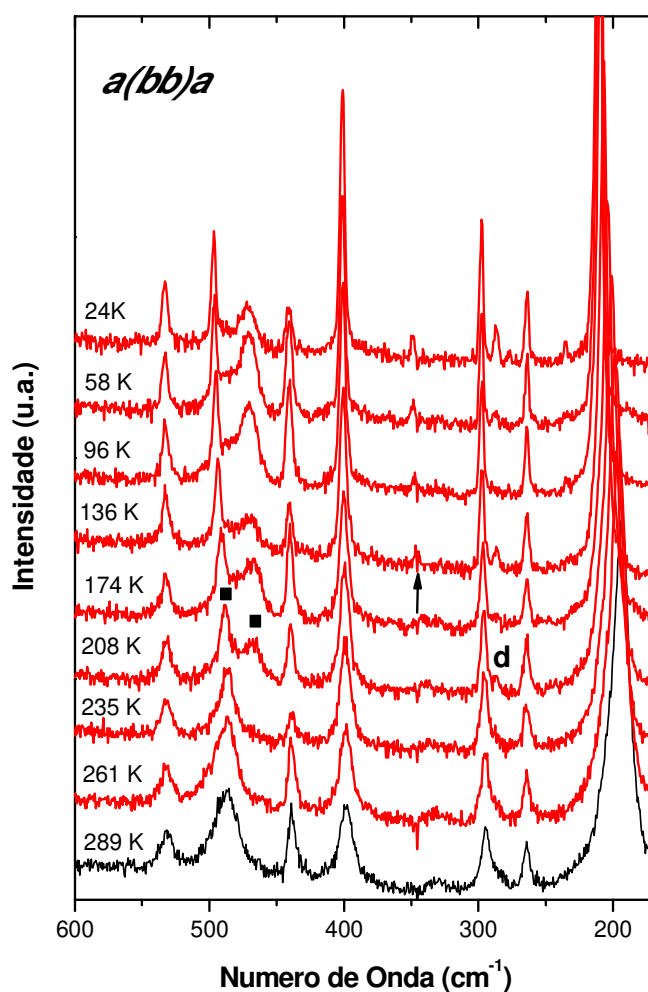


Figura 4.1.26 - Espectros Raman dos modos na região entre 180 e 600 cm^{-1} para a geometria $a(bb)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA.

Observe-se também que o modo associado à vibração do tipo *rocking* do grupo COO^- é de intensidade relativamente baixa, veremos que este comportamento é similar ao observado na geometria $c(ab)\bar{c}$. Durante o resfriamento, nenhuma grande alteração é verificada relacionada à referida banda nem às outras bandas que aparecem nessa região espectral a não ser o aumento de intensidade, como esperado.

Para fônons da geometria $a(bb)\bar{a}$ (α_{yy}) é possível observar na Figura 4.1.26 que a temperatura ambiente os modos nessa região são de baixa intensidade e largos, sendo a exceção o pico 194 cm^{-1} de $\tau(\text{COO}^-)$ que é intenso e estreito. Vale destacar também que a largura do modo $\tau(\text{NH}_3^+)$ está ligada a desordem [112,113] da estrutura do cristal de DALA visto que esta vibração está associada as PH responsáveis pela estabilidade do cristal.

A Figura 4.1.26 apresenta ainda os espectros Raman da DALA na geometria de espalhamento $a(bb)\bar{a}$, na região espectral entre 180 e 650 cm^{-1} em diversos valores de temperatura. Algumas mudanças que são observadas neste espectro são o *splitting* do modo de torção NH_3^+ originalmente localizado em 488 cm^{-1} que se separa em dois picos 489 cm^{-1} e 468 cm^{-1} (marcados por quadrados na Figura 4.1.26), sendo o de maior número de onda nítido e mais intenso e o de menor número de onda, largo e menos intenso.

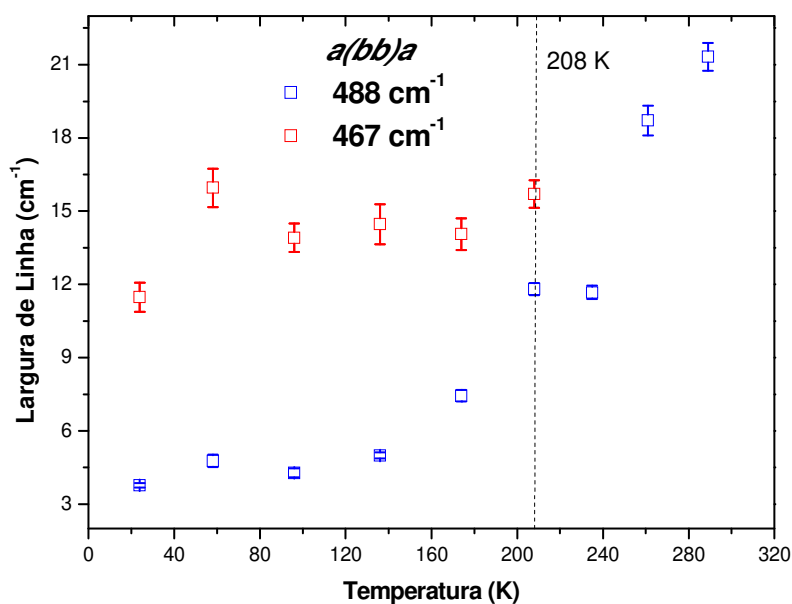


Figura 4.1.27 – Largura de linha versus temperatura para o modo de torção do NH_3^+ antes e depois da transição fase, linha tracejada é um guia para temperatura 208 K.

Na verdade, o aparecimento da banda de 468 cm^{-1} nesta geometria de espalhamento para o cristal de DALA é uma das mais fortes mudanças observadas nos modos de torção do NH_3^+ , entre todos os cristais de aminoácidos!

De uma maneira geral, em quase todas as geometrias de espalhamento foi possível observar que ocorre o aparecimento de uma banda nesta região na temperatura em torno de 200 K. Definitivamente, isto confirma o que já foi assinalado anteriormente nesta tese, que uma nova configuração de ligações de hidrogênio está sendo produzida durante a transição de fase que ocorre em $\sim 230\text{ K}$. Quando se compara com os estudos realizados no cristal de LALA, se percebe uma diferença fundamental, uma vez que a formação de novas ligações de hidrogênio a baixas temperaturas e a ocorrência de uma transição de fase foi categoricamente descartada para o enantiômero L deste aminoácido [113].

Deve-se notar ainda que a nova banda que surge em 208 K possui uma largura maior do que a banda original a essa mesma temperatura; entretanto, se a comparação for feita com a banda original registrada à temperatura ambiente, a nova banda é mais estreita, esse comportamento é ilustrado na Figura 4.1.27. Uma explicação possível para essa diferença é a seguinte: A largura de linha é devida tanto à anarmonicidade da vibração, com possível acoplamento com outros modos de vibração, ou súbitas mudanças orientacionais das moléculas [113]. Acredita-se que a $\tau(\text{NH}_3^+)$ não seja muito acoplada com outros modos vibracionais [113] e, portanto, a largura da banda associada a esta vibração deve ser por diferentes conformações do grupo NH_3^+ . Assim, à temperatura ambiente existiria certa desordem conformacional associada ao grupo amônia e após a transição de fase em 200 K a desordem continuaria, embora a baixas temperaturas parte dos grupos NH_3^+ apresente-se relativamente ordenado, como pode ser inferido pela pequena largura de linha de uma das bandas $\tau(\text{NH}_3^+)$ (quadrados azuis na Figura 4.1.27).

Ocorre outra mudança significativa no espectro Raman a temperatura de 208 K, como segue: surge um modo em 286 cm^{-1} devido à deformação do esqueleto $\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-C}$ (marcado pela letra “d” na Figura 4.1.26), parece razoável que um novo rearranjo nas PH provoque uma reorientação da molécula de DALA que por sua vez influencia diretamente nas vibrações do esqueleto. Uma mudança adicional ocorre em 136 K, um pico de baixa intensidade em 346 cm^{-1} associado à deformação do esqueleto $\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N}$

(marcado por uma seta para cima na Figura 4.1.26) aparece no espectro Raman e pode ser explicado pelo mesmo argumento usado logo acima. Tais modificações são compatíveis com aquelas observadas anteriormente e sustentam as duas transições de fase indicadas neste trabalho.

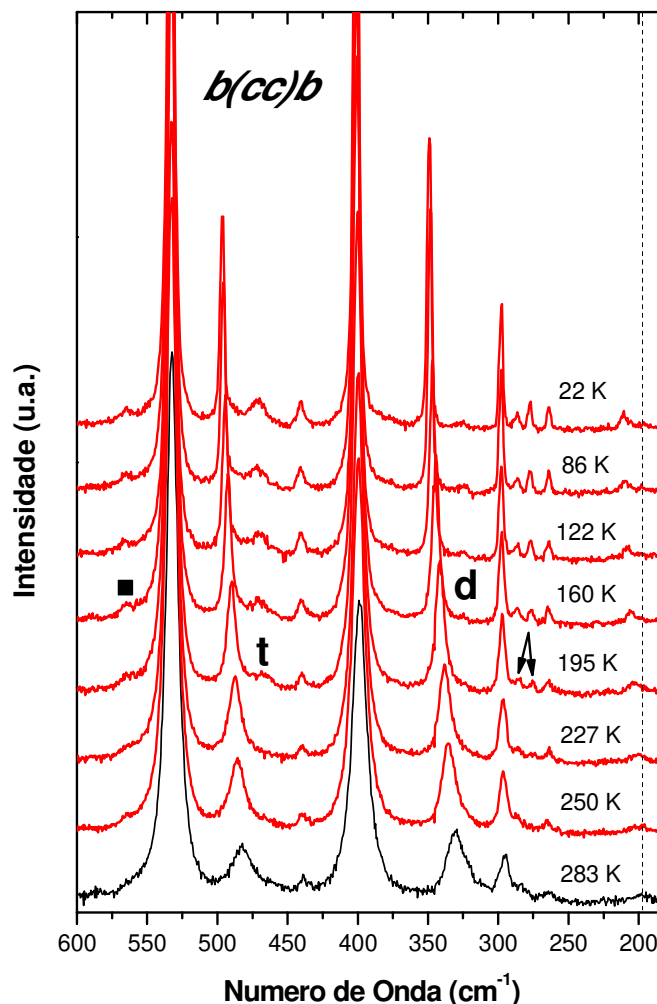


Figura 4.1.28 - Espectros Raman para os modos na região entre 180 e 600 cm^{-1} com a geometria $b(cc)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA e a linha tracejada um guia para o modo 198 cm^{-1} .

Por fim, na simetria **A** do grupo fator D_2 medimos α_{zz} com a geometria de espalhamento $b(cc)\bar{b}$, a temperatura ambiente foi observado que os modos 398 cm^{-1} , δ ($C^\beta-C^\alpha-N$), e 532 cm^{-1} , $\rho(\text{COO}^-)$, dominam o espectro nessa região (intensos e estreitos) e que os outros modos $\tau(\text{COO}^-)$, $\tau(\text{NH}_3^+)$, $\tau(\text{CH}_3)$ e $\delta(C^\beta-C^\alpha-C)$ (vide tabela 4.1.2) bem menos intensos e largos dão uma noção da desordem associada as ligações de hidrogênio, a cadeia lateral e a estrutura da molécula de aminoácido, respectivamente. A

Figura 4.1.28 apresenta os espectros Raman da DALA na geometria de espalhamento $b(cc)\bar{b}$ na região espectral entre 200 e 600 cm^{-1} em diversos valores de temperatura. Nesta região espectral também temos uma boa relação sinal/ruído, o que permite ver com clareza diversas mudanças que ocorrem com o resfriamento da amostra.

Nesta geometria de espalhamento observamos alterações logo abaixo de 227K, qual seja, o surgimento de dois picos de baixa intensidade em 275 cm^{-1} e 285 cm^{-1} referentes à deformação do esqueleto $\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-C}$ (representados por duas setas para baixo na Figura 4.1.28) quase acoplados com o modo $\tau(\text{CH}_3)$ (294 cm^{-1}). A temperatura de 195 K encontramos algumas mudanças relevantes, como o aparecimento de um pico em 467 cm^{-1} , assim como foi medido na geometria $a(bb)\bar{a}$, possivelmente relacionado a torção de NH_3^+ (marcado por um “t” na Figura 4.1.28) de baixa intensidade e largo, que é bem visível até 22 K.

Vale a pena destacar também o surgimento de um pico de baixíssima intensidade em 564 cm^{-1} (marcado por um quadrado na Figura 4.1.28) o qual não foi possível identificar, mas está provavelmente ligado ao *rocking* do COO^- e juntamente com o modo em 324 cm^{-1} (esta alteração não é tão evidente quanto as anteriores) ligado à deformação do esqueleto $\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-C}$ (marcado pela letra “d” na Figura 4.1.28), completa a descrição da região espectral 200 a 600 cm^{-1} para modos pertencentes à representação irreduzível A.

Em conjunto, as modificações observadas nesta região espectral apresentam indícios para a ocorrência de duas transições de fase no cristal de DALA, coincidindo com os valores de temperaturas já assinalados nas seções anteriores.

Simetria B

Aqui os modos são todos polarizados de acordo com a simetria a que pertencem: para B_1 os fônons tem polarização na direção z , para B_2 os fônons têm polarização na direção y e para B_3 os fônons tem polarização na direção x . Como a geometria de espalhamento usada foi a de retroespalhamento os fônons medidos são teoricamente longitudinais [104], contudo num cristal orgânico com muitos átomos por célula unitária (o cristal de DALA tem 52 átomos) os modos internos praticamente não sofrem dispersão, isto é, são independentes do vetor de onda \mathbf{q} [38,49]. Além disso, excluindo-se alguns casos bem específicos [34,107,114,115] tais modos tem pouca ou

nenhuma interação com outras vibrações (modos da rede ou acústicos) do cristal [49,106]. Portanto, a separação entre modos longitudinais (LO) e transversais (TO) não se aplica aqui visto que esse tratamento não fornece qualquer informação adicional [106]. Os modos medidos nas geometrias $c(ab)\bar{c}$, $b(ac)\bar{b}$ e $a(bc)\bar{a}$ a TA e o grupo molecular ao qual se referem são mostrados na Tabela 4.1.3.

Tabela 4.1.3 – Frequência de fônons (em cm^{-1}) de simetria **B** observada para DALA à temperatura ambiente nas geometrias indicadas.

$c(ab)\bar{c}$ (α_{xy})	$b(ac)\bar{b}$ (α_{xz})	$a(bc)\bar{a}$ (α_{yz})	Identificação
219 (w)	—	189 (vw)	$\tau(\text{COO}^-)$
—	271 (m)	—	$\delta(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-C})$
—	284 (sh)	284 (m)	$\delta(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-C})$
—	320 (m)	—	$\delta(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-C})$
400 (w)	398 (m)	—	$\delta(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N})$
424 (w)	—	—	$\delta(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N})$
—	439 (w)	438 (w)	$\delta(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N})$
488 (vw)	488 (w)	490 (w)	$\tau(\text{NH}_3^+)$
553 (w)	532 (m)	—	$\rho(\text{COO}^-)$

*Nota: τ = torção, δ = deformação, ρ = rocking, sh = ombro, vw = muito fraco, w = fraco, m = moderado, s = forte, vs = muito forte.

Iniciamos a discussão pelos modos observados em $c(ab)\bar{c}$ que são apenas quatro 219, 400, 424 e 553 cm^{-1} a TA como mostra a Figura 4.1.29. Todos são de baixa intensidade e largos e chamando a atenção para os modos 219 cm^{-1} e 553 cm^{-1} de torção e *rocking*, respectivamente, do íon carboxilato suas larguras de linha estão associadas à desordem orientacional das ligações de hidrogênio [116] que é tão marcante que desloca em cerca de 20 cm^{-1} as vibrações relativas a esses grupos quando comparados aos cristais de LALA e DLA [19,106,110]. Com intuito de elucidar esse comportamento faremos uma breve discussão sobre o modo $\tau(\text{COO}^-)$.

Esta banda foi observada no cristal de L-alanina em 189 cm^{-1} , no trabalho da Ref. [117] e em 184 cm^{-1} , segundo a Ref. [118]. No cristal de L-valina a $\tau(\text{COO}^-)$ foi associada a um modo observado em 185 cm^{-1} [119], enquanto que na L-isoleucina esta

vibração foi observada em 177 e 171 cm^{-1} , dependendo da geometria de espalhamento [120] e na L-leucina, em 175 cm^{-1} [121]. Sendo um modo relacionado à unidade COO^- significa que ele pode sofrer a influência das ligações de hidrogênio existentes entre os grupos COO^- e NH_3^+ , na maioria dos cristais de aminoácidos.

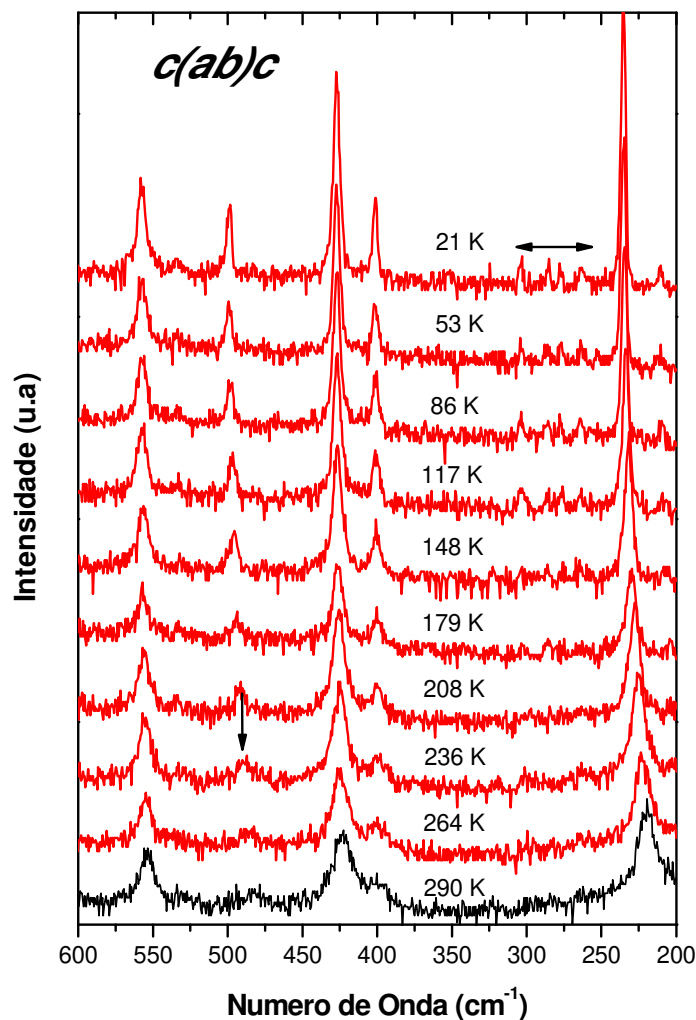


Figura 4.1.29 - Espectros Raman para os modos na região entre 200 e 600 cm^{-1} na geometria $c(ab)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA.

Até o momento, são poucos os trabalhos que exploram a correlação entre o comportamento da torção do grupo COO^- com mudanças nas ligações de hidrogênio. Um dos poucos estudos ocorreu exatamente com a L-alanina [116]. Nesse estudo, mais especificamente num cristal de L-alanina- ND_3 (alanina onde os três hidrogênios do grupo NH_3^+ foram substituídos por deutério, ou seja, ND_3^+) observou-se uma descontinuidade na curva frequência versus temperatura em $T = 200$ K. Esta

descontinuidade também foi verificada com um modo de mais baixa frequência que foi associado a uma ligação de hidrogênio N-H...O entre os grupos amônio e carboxilato [116]. Tal mudança no modo de $\tau(\text{COO}^-)$ na L-alanina-ND₃ foi associado a uma anomalia observada no material quando estudado por espalhamento inelástico de nêutrons.

Isto mostra que a observação cuidadosa do comportamento desta banda pode trazer informação direta sobre as ligações de hidrogênio existentes no cristal. Neste trabalho a banda que está associada ao $\tau(\text{COO}^-)$ apresenta um substancial decréscimo na largura de linha com a temperatura. Por fim, podemos comentar sobre o modo 553 cm⁻¹ de *rocking* de COO⁻ comparando, por exemplo, com o cristal de alfa glicina (NH₃⁺CH₂COO⁻) e sua análoga deuterada (ND₃⁺CH₂COO⁻) a referida vibração é observado em 495 cm⁻¹ e 483 cm⁻¹, respectivamente [122]. A substituição reduz a frequência da vibração o que não acontece neste trabalho da DALA no qual a vibração sofre um aumento sem qualquer tipo de substituição, isso evidencia um caráter incomum das PH no cristal de DALA.

A Figura 4.1.29 apresenta ainda a evolução dos espectros Raman da DALA na região espectral 200–600 cm⁻¹ para temperaturas entre 290 e 21 K. Nesta geometria de espalhamento destaca-se o fato de que o modo 488 cm⁻¹, torção de NH₃⁺, quase imperceptível à temperatura ambiente diferentemente do que acontece para as componentes α_{xz} e α_{yz} nas quais esse modo é de intensidade fraca e largo (Tabela 4.1.3), o que sugere certa desordem.

A partir de 236 K o modo 488 cm⁻¹ começa a aparecer como um pico de intensidade fraca (seta para baixo na Figura 4.1.29), podendo ser observado até mais baixas temperaturas largura de linha bastante reduzida. Mais a frente, durante a discussão dos espectros Raman em outras geometrias de espalhamento, uma discussão mais detalhada sobre modos que aparecem nessa região será fornecida. Ainda é possível observar modos de baixíssima intensidade 264, 275, 285 cm⁻¹ de $\delta(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-C})$ e 303 cm⁻¹ de $\tau(\text{CH}_3)$ (linha horizontal com setas na Figura 4.1.29), contudo não está claro a que temperatura eles aparecem (possivelmente entre 148 K e 117 K) devido à relação sinal/ruído não ser boa, mas são nítidos a 21 K. Isso indica como anteriormente citado, que o esqueleto, C^β-C^α-C, da molécula e a cadeia lateral, CH₃, sofrem perturbações causadas pela segunda transição de fase.

Passamos para as medidas realizadas na configuração $b(ac)\bar{b}$ onde foram observados 7 modos a TA que são apresentados na tabela 4.1.3, esse modos tem intensidade moderada e são largos, principalmente aqueles atribuídos a deformação do esqueleto ($271, 284, 398, 398 \text{ cm}^{-1}$) e a torção do íon amônia (488 cm^{-1}).

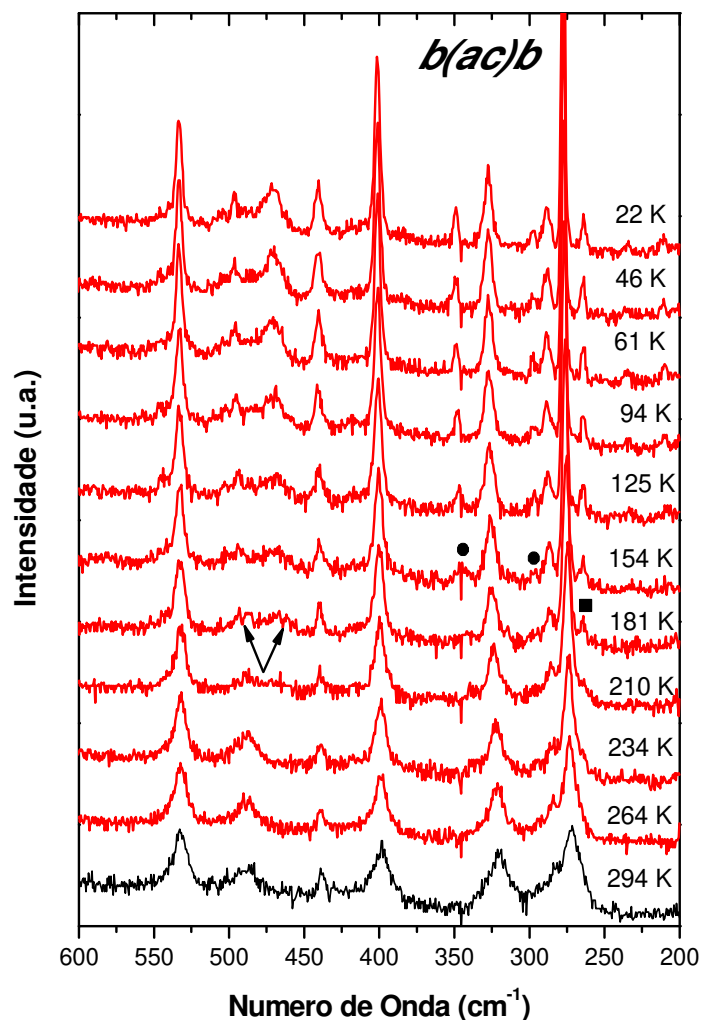


Figura 4.1.30 - Espectros Raman para os modos na região entre 200 e 600 cm^{-1} na geometria $b(ac)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA.

A Figura 4.1.30 apresenta os espectros Raman na geometria $b(ac)\bar{b}$ para diversas temperaturas no intervalo de frequência entre 200 e 600 cm^{-1} . Mudanças muito significativas ocorrem neste espectro Raman com a temperatura, como segue: quando alcançamos a temperatura de 210 K o modo referente à $\tau(\text{NH}_3^+)$ fica praticamente imperceptível devido ao aumento na largura de linha indicando uma enorme desordem

associada com a primeira transição de fase. A temperatura de 181 K o modo de torção de NH_3^+ sofre um *splitting* tornando-se dois picos fracos e muito largos localizados em 467 cm^{-1} e 489 cm^{-1} (setas para cima na Figura 4.1.30). Ainda nesta temperatura ocorre o aparecimento de um modo de baixa intensidade em 264 cm^{-1} devido à deformação do esqueleto $\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-C}$ (marcado por um quadrado na Figura 4.1.30).

Vale notar que no caso da torção de NH_3^+ à medida que a temperatura é reduzida ainda mais os modos separam-se totalmente com o de menor número de onda sendo mais intenso e mais largo do que o de maior número de onda, esse resultado é um pouco diferente daquele encontrado na configuração $a(bb)\bar{a}$ na qual o modo 467 cm^{-1} de menor número de onda (apesar de ser mais largo que o de maior número de onda como na situação atual) é mais intenso que o modo 489 cm^{-1} . A geometria local do íon amônio é aproximadamente triangular piramidal (C_{3v}) que no “estado livre” possui vibrações duplamente degeneradas ν_3, ν_4 de simetria E[58], estas vibrações estão ligadas a estiramentos assimétricos e deformações da molécula, como por exemplo a torção. Devido à correlação entre a simetria do sítio (C_1) e a do cristal (D_2) uma dessas vibrações encontra-se na simetria B_2 desta geometria de espalhamento [63] e com a redução da temperatura há o levantamento dessa degenerescência possivelmente devido à mudança de simetria do cristal, ou seja, devido à transição de fase.

A temperatura de 154 K pode-se destacar o surgimento dos modos 296 cm^{-1} de torção do grupo metil (CH_3) e 346 cm^{-1} de deformação do esqueleto ($\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N}$) (círculos na Figura 4.1.30). No que diz respeito à banda associada ao modo *rocking* do COO^- , em 532 cm^{-1} na temperatura de 290 K, não é percebida nenhuma grande modificação nesta geometria de espalhamento que seja digna de nota. Registra-se apenas uma grande diminuição na largura de banda com o resfriamento da amostra. Mesmo sem uma relação sinal/ruído tão boa todos os modos comentados aqui são facilmente observados a temperatura de 22 K.

Encerrando a região espectral $190\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, medimos a componente α_{yz} na geometria $a(bc)\bar{a}$ foram reconhecidos quatro modos $189, 284, 438$ e 490 cm^{-1} a TA, todos identificados na Tabela 4.1.3. Os modos 189 cm^{-1} de torção do COO^- e 490 cm^{-1} de torção de NH_3^+ associados aos centros de carga da molécula e as ligações de Hidrogênio são bastante largos a TA evidenciando mais uma vez a desordem nas ligações intermoleculares do cristal de DALA e é a primeira vez para simetria B, mas

especificamente a representação irreduzível B_3 , que esses modos são observados juntos. Nesta geometria o modo 284 cm^{-1} de deformação do esqueleto domina o espectro Raman a TA.

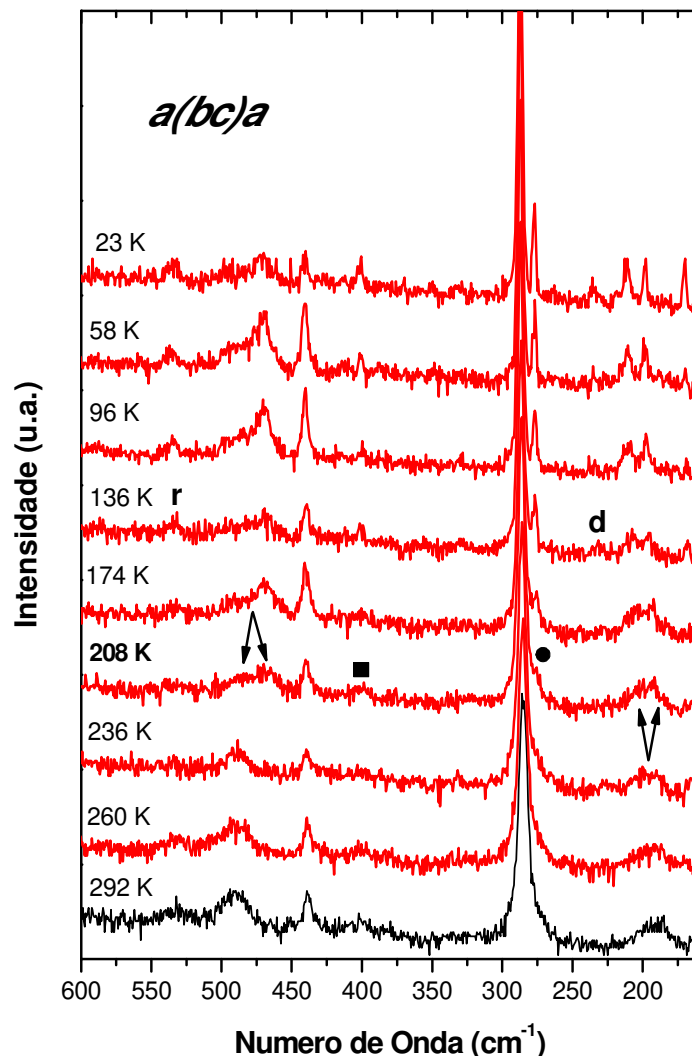


Figura 4.1.31- Espectros Raman para os modos na região entre 190 e 600 cm^{-1} na geometria $a(bc)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA.

Na Figura 4.1.31 apresentam-se os espectros Raman da DALA entre 180 e 600 cm^{-1} em diversos valores de temperatura na geometria $a(bc)\bar{a}$. Nesta geometria foram observadas mudanças expressivas no espectro Raman a 208 K , são elas: um *splitting* da banda 189 cm^{-1} devido à torção de COO^- , que se separa em modos 208 cm^{-1} e 199 cm^{-1} ; um *splitting* da banda 490 cm^{-1} devido à torção de NH_3^+ em modos 467 cm^{-1} e 484 cm^{-1} .

A separação destes modos está marcada por setas para cima e setas para baixo na Figura 4.1.31, respectivamente.

Outras modificações que podem ser assinaladas em 208 K incluem o surgimento de um pico de baixa intensidade em 400 cm^{-1} (marcado por um quadrado na Figura 4.1.31) associado a deformações do esqueleto ($\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N}$); um *splitting* da banda 284 cm^{-1} de deformação do esqueleto, $\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-C}$, com o aparecimento de um novo modo em 275 cm^{-1} (marcado por um círculo na Figura 4.1.31) que se separa totalmente da banda original. Tais mudanças estão intimamente ligadas ao rearranjo das pontes de hidrogênio entre as moléculas de DALA na célula unitária devido à primeira transição de fase.

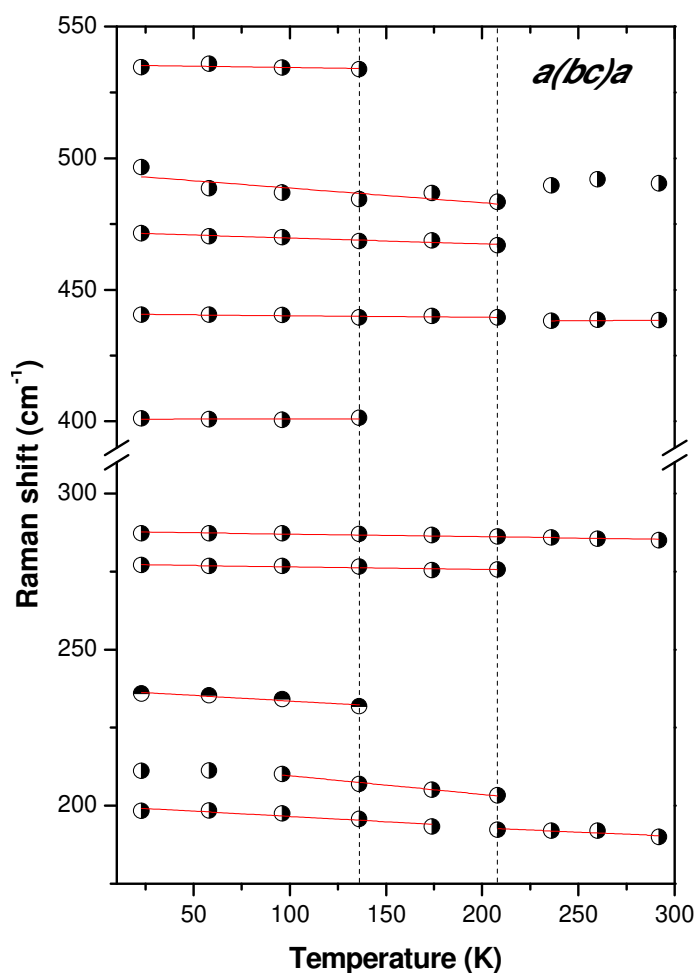


Figura 4.1.32 - Raman *shift* versus temperatura para os modos observados na configuração $a(bc)\bar{a}$, as linhas em vermelho são ajustes lineares.

Quando a temperatura alcança 136 K mais alterações ocorrem no espectro Raman: o aparecimento de um modo de muito baixa intensidade em 235 cm^{-1} (marcado pela letra “d” na Figura 4.1.31) devido à deformação $\text{C}^{\beta}\text{-C}^{\alpha}\text{-C}$; o modo de baixa intensidade e largo em 533 cm^{-1} (marcado pela letra “r” na Figura 4.1.31) referente ao *rocking* do COO^- aparece nesta temperatura, embora nessa geometria de espalhamento ele seja de tão baixa intensidade que aqui ele pode ser considerado o vazamento de outra geometria.

Vale notar também no espectro registrado a temperatura de 23 K o quase desaparecimento dos modos relativos à $\tau(\text{NH}_3^+)$ (agora separados) devido ao aumento na largura de linha o que está relacionado com a alta desordem da estrutura das PH na geometria $a(bc)\bar{a}$ mesmo a baixas temperaturas. Tal observação contrasta com perfil mais ordenado dos modos de $\tau(\text{COO}^-)$ (também totalmente separados) que são bem nítidos (estreitos), apesar da baixa intensidade, a temperaturas mais baixas.

Tabela 4.1.4 – Parâmetros $\omega(T = 0)$ (cm^{-1}) e $d\omega/dT$ (cm^{-1}/K) obtidos através do ajuste linear dos modos Raman na região $200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ na geometria $a(bc)\bar{a}$ em 292 K e abaixo 208 K.

292 K	$\omega(T = 0)$	$d\omega/dT$	Abaixo de 208 K	$\omega(T = 0)$	$d\omega/dT$
189	198.13	- 0.026	194	199.93	- 0.033
—	—	—	203	215.60	- 0.060
—	—	—	235	237.08	- 0.035
—	—	—	275	277.35	- 0.006
284	287.82	- 0.008	—	—	—
—	—	—	400	400.86	0.001
438	437.22	0.004	439	440.79	- 0.005
—	—	—	467	471.96	- 0.022
490	—	—	482	494.25	- 0.055
—	—	—	533	535.51	- 0.010

A Figura 4.1.32 ilustra o comportamento do Raman *shift* com a temperatura para os modos observados na configuração $a(bc)\bar{a}$, as linhas em vermelho são ajustes lineares, $a + bx$, onde $a = \omega(T = 0)$ e $b = \frac{d\omega}{dT}$, os resultados são sumarizados na Tabela 4.1.4. O conjunto de modificações observadas no intervalo espectral 180-600 cm^{-1} é compatível com as duas transições de fase que acreditamos ocorrer no cristal de DALA, apesar da relação sinal/ruído nesta geometria de espalhamento não ser muito boa.

III - Modos na região de 600 a 1200 cm^{-1}

Simetria A

Iniciamos a discussão da região entre 600 e 1200 cm^{-1} pelos modos de simetria A medidos na configuração $c(aa)\bar{c}$ os quais são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.1.5 - Frequência de fônons (em cm^{-1}) de simetria A observados para DALA a temperatura ambiente nas geometrias indicadas.

$c(aa)\bar{c}$ (α_{xx})	$b(cc)\bar{b}$ (α_{zz})	$a(bb)\bar{a}$ (α_{yy})	Identificação
650 (w)	654 (m)	—	$\delta(\text{COO}^-)$
—	708 (vw)	708 (vw)	Combinação
771 (m)	771 (w)	771 (m)	$\omega(\text{COO}^-)$
851 (s)	851 (vs)	851 (s)	$\nu(\text{C}^\alpha\text{-CH}_3)$
916 (w)	917 (m)	916 (w)	$\nu_S(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N})$
1011 (m)	1011 (sh)	1010 (w)	$\nu_{AS}(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N})$
1021 (sh)	1022 (s)	1022 (w)	$\nu_{AS}(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N})$
1112 (m)	1112 (s)	1111 (s)	$\nu(\text{C-NH}_3^+)$
1144 (m)	1145 (w)	1143 (w)	$\delta(\text{C}^\alpha\text{-H})$

* Nota: δ = *deformação*, ν = *estiramento*, ω = *wagging*, S = *simétrico*, AS = *antissimétrico*, sh = *ombro*, vw = *muito fraco*, w = *fraco*, m = *moderado*, s = *forte*, vs = *muito forte*.

A Figura 4.1.33 apresenta a evolução dos espectros Raman da DALA na região em questão com a temperatura variando no intervalo entre 290 e 21 K. À medida que reduzimos a temperatura até 179 K vemos que um *splitting* ocorre no modo em 916 cm^{-1} (seta para baixo na figura 4.1.33), que foi assinalado como um estiramento simétrico

C^{α} -N. Novamente, trata-se de um pico de baixíssima intensidade e, portanto, difícil de ser usado como argumento principal para a ocorrência de uma transição de fase. Na Figura 4.1.34 apresenta-se o gráfico da frequência do modo normal de vibração da DALA na região espectral entre 910 e 930 cm^{-1} em função da temperatura, com o objetivo de apresentar de uma forma mais clara o *splitting* comentado acima. Nada mais pode ser acrescentado a esta geometria visto que os modos são bem comportados (aumento de intensidade e decréscimo na largura de linha) quando se reduz a temperatura.

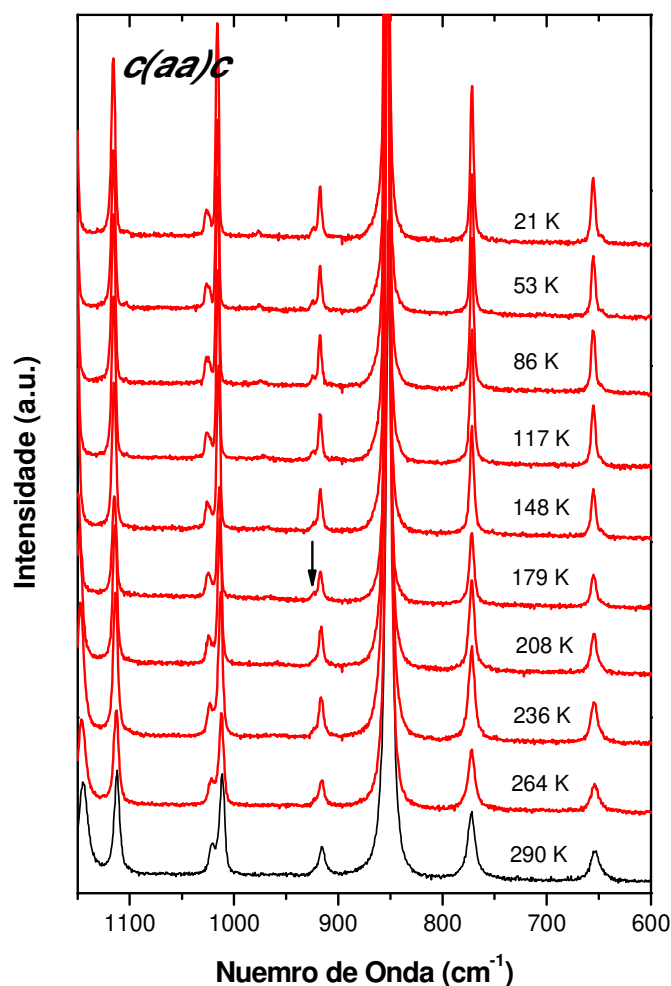


Figura 4.1.33 - Espectros Raman para os modos na região entre 600 e 1200 cm^{-1} na geometria $c(aa)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA.

Na configuração $b(cc)\bar{b}$ são observados os mesmos modos que para geometria anterior, de acordo com a Tabela 4.1.5, exceto pelo modo de baixíssima intensidade

708 cm^{-1} que creditamos ser uma combinação devido sua baixa intensidade, mesmo a baixas temperaturas. A Figura 4.1.35 apresenta os espectros Raman da DALA na geometria de espalhamento $b(cc)\bar{b}$ na região espectral entre 600 e 1200 cm^{-1} para diversos valores de temperatura, observam-se mudanças também nesta região espectral com o decréscimo da temperatura.

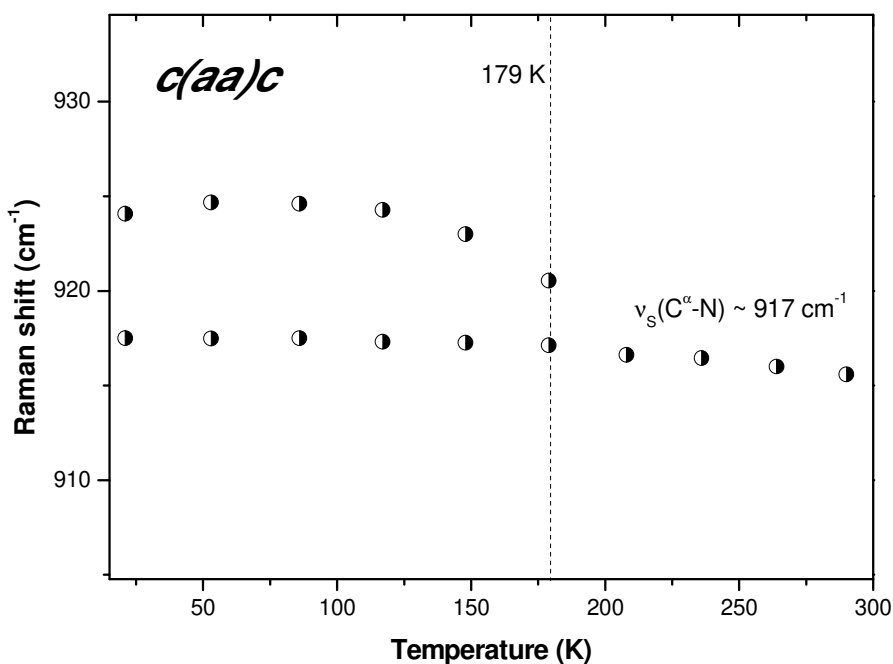


Figura 4.1.34 – Raman *shift* em função da temperatura do modo Raman de estiramento simétrico de $\text{C}^{\alpha}\text{-N}$ para a geometria de espalhamento $c(aa)\bar{c}$.

Por exemplo, um pico em 789 cm^{-1} de baixíssima intensidade (marcado por uma seta para baixo na Figura 4.1.35) possivelmente devido ao *overtone* (1º harmônico, $2 \times 398 = 796$) do modo 398 cm^{-1} de deformação do esqueleto da molécula ($\text{C}^{\beta}\text{-C}^{\alpha}\text{-N}$) começa a aparecer em 160 K. É interessante que se possa observar combinações ou harmônicos a pesar de não se encontrar qualquer menção na literatura sobre esse tipo de comportamento em cristais de aminoácido, contudo é plausível visto que o modo 398 cm^{-1} nesta mesma geometria de espalhamento (vide modos na região 200-600 cm^{-1}) é comparável em intensidade ao modo 851 cm^{-1} de estiramento de $\text{C}^{\alpha}\text{-CH}_3$, o mais intenso na região 600-1200 cm^{-1} .

Observa-se também a separação da banda em $\sim 917 \text{ cm}^{-1}$. É bem verdade que no espectro da temperatura $T = 283 \text{ K}$ a banda já está deformada de modo que nesta temperatura já se pode perceber que se trata de duas bandas.

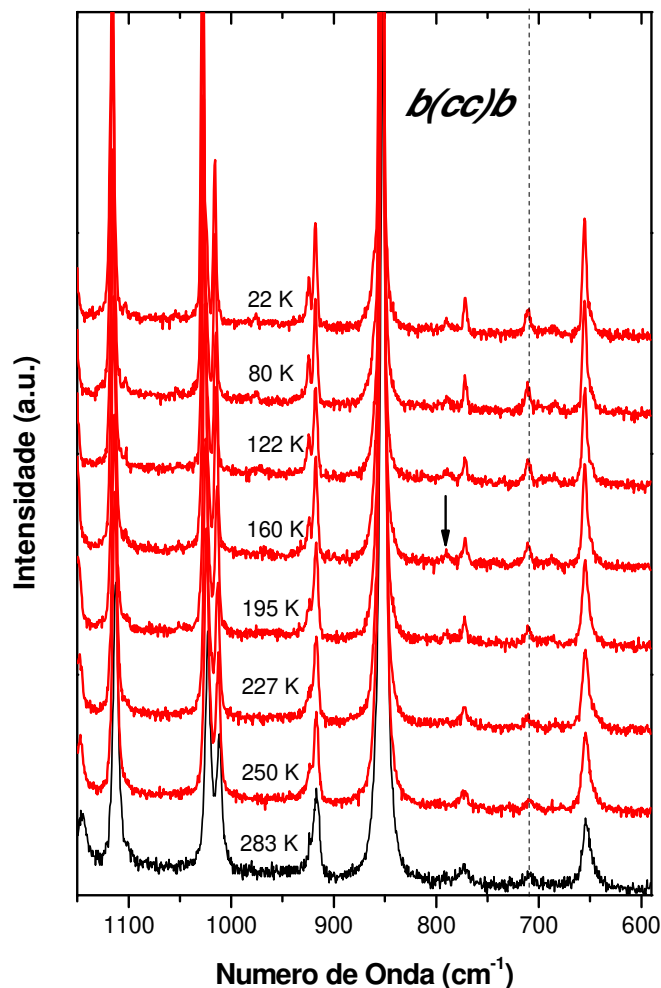


Figura 4.1.35 - Espectros Raman para os modos na região entre 600 e 1200 cm^{-1} na geometria $b(cc)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA e a linha tracejada e um guia para o modo 708 cm^{-1} .

Finalmente, os espectros Raman da DALA na geometria de espalhamento $a(bb)\bar{a}$ na região espectral entre 620 e 1000 cm^{-1} em diversos valores de temperatura são apresentados na Figura 4.1.36. Algumas modificações ocorrem nas vibrações associadas ao grupo COO^- , como segue: um modo muito fraco e largo em 687 cm^{-1} ligado a um dobramento do COO^- (marcado pela letra “b”); um ombro no modo de *wagging* do COO^- em 771 cm^{-1} que se localiza em 788 cm^{-1} (marcado por uma seta para baixo). Outras mudanças significativas nesta figura estão relacionadas ao grupo NH_3^+ ,

qual seja, o aparecimento de um modo em 952 cm^{-1} (representado por uma seta para cima) a 235 K tal modo também é observado no espectro infravermelho a 253 K (seção 4.1.1 deste trabalho) possivelmente devido ao *overtone* da $\tau(\text{NH}_3^+)$ [98]. Ainda é possível identificar um modo largo em 897 cm^{-1} (marcado por um quadrado) a 136 K devido a sua baixa intensidade pode ser identificado como uma combinação. Essas mudanças estão associadas às transições de fase estruturais do cristal de DALA visto que, juntamente com mudanças observadas nos modos da rede, ocorrem fortes alterações nos modos relacionadas às pontes de hidrogênio.

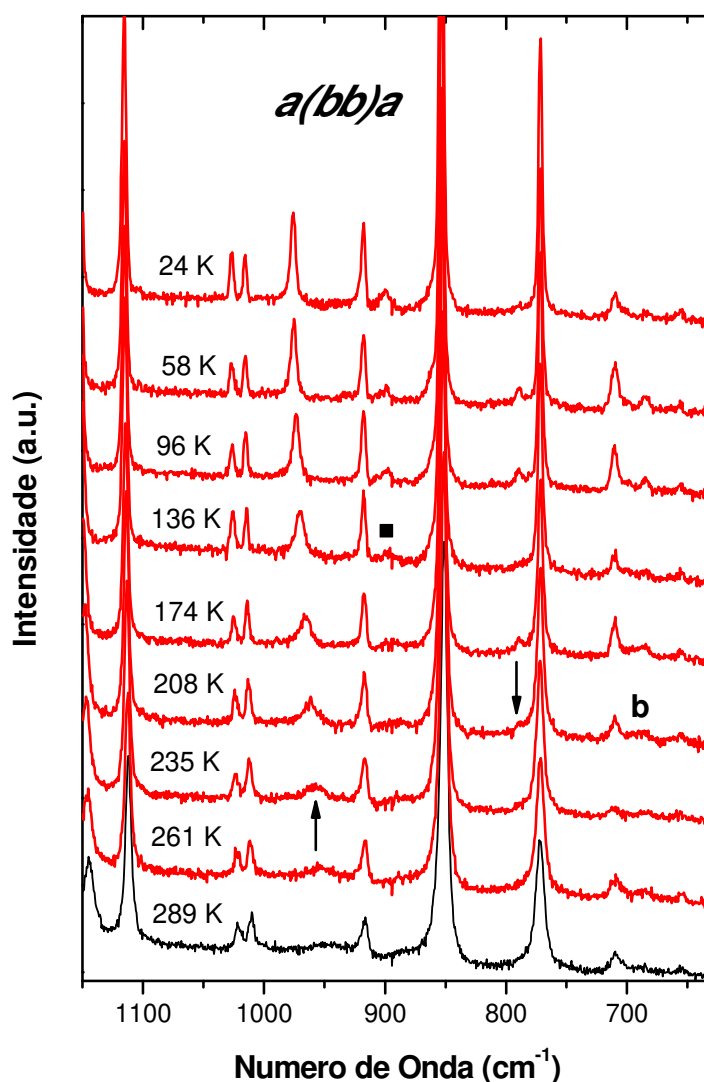


Figura 4.1.36 - Espectros Raman para os modos na região entre 600 e 1200 cm^{-1} na geometria $a(bb)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a

TA.

Simetria B

A Tabela 4.1.6 sumariza os modos observados para cada uma das representações irredutíveis **B** do grupo fator D_2 e as geometrias usadas para medi-las. Primeiramente vamos discutir os modos de simetria B_1 que foram medidos na geometria $c(ab)\bar{c}$ e deve-se destacar o fato de que o modo 650 cm^{-1} de $\delta(\text{COO}^-)$ não foi observado em nenhuma das temperaturas analisadas para essa geometria. Nota-se também que o modo $\nu_{AS}(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N})$ em 1020 cm^{-1} é o mais intenso em todas as geometrias medidas para simetria **B** diferentemente do que acontecia para os modos de simetria **A** onde o modo $\nu(\text{C}^\alpha\text{-CH}_3)$ era sempre o mais intenso.

Tabela 4.1.6 - Frequência de fônons (em cm^{-1}) de simetria **B** observada para DALA à temperatura ambiente nas geometrias indicadas.

$c(ab)\bar{c}$ (α_{xy}) B_1	$b(ac)\bar{b}$ (α_{xz}) B_2	$a(bc)\bar{a}$ (α_{yz}) B_3	Identificação
—	648 (m)	652	$\delta(\text{COO}^-)$
—	709 (vw)	—	Combinação
770 (vw)	772 (w)	771 (m)	$\omega(\text{COO}^-)$
851 (m)	851 (s)	851 (m)	$\nu(\text{C}^\alpha\text{-CH}_3)$
920 (m)	921 (s)	—	$\nu_S(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N})$
1020 (s)	1017 (vs)	1019 (m)	$\nu_{AS}(\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N})$
1116 (m)	1114 (vs)	1112 (m)	$\nu(\text{C-NH}_3^+)$

*Nota: δ = deformação, ν = estiramento, ω = wagging, S = simétrico, AS = antissimétrico, vw = muito fraco, w = fraco, m = moderado, s = forte, vs = muito forte.

A Figura 4.1.37 apresenta a evolução dos espectros Raman da DALA na região espectral entre 700 e 1150 cm^{-1} na geometria de espalhamento $c(ab)\bar{c}$ com a temperatura variando entre 290 e 21 K . A banda observada em $\sim 920\text{ cm}^{-1}$ foi associada a uma vibração de estiramento do tipo CCN, $\nu_S(\text{C}^\alpha\text{C}^\beta\text{N})$, e a banda observada em 1020 cm^{-1} foi classificada como $\nu_{as}(\text{C}^\alpha\text{C}^\beta\text{N})$. Esta última apareceu no espectro infravermelho num valor de frequência ligeiramente menor, 1013 cm^{-1} . Durante o resfriamento estas duas bandas apresentam o comportamento esperado de aumento de frequência e diminuição da largura de linha. Adicionalmente observa-se (i) o surgimento de uma

banda de fraquíssima intensidade, em 972 cm^{-1} , marcada por um quadrado no espectro de 117 K pode ser associado ao *overtone* da torção do grupo NH_3^+ ($2 \times 488 = 976\text{ cm}^{-1}$), (ii) o *splitting* da banda referente a $\nu_{\text{as}}(\text{C}^\alpha\text{C}^\beta\text{N})$ (marcada por uma flecha no espectro de 148 K) que também possui baixa intensidade.

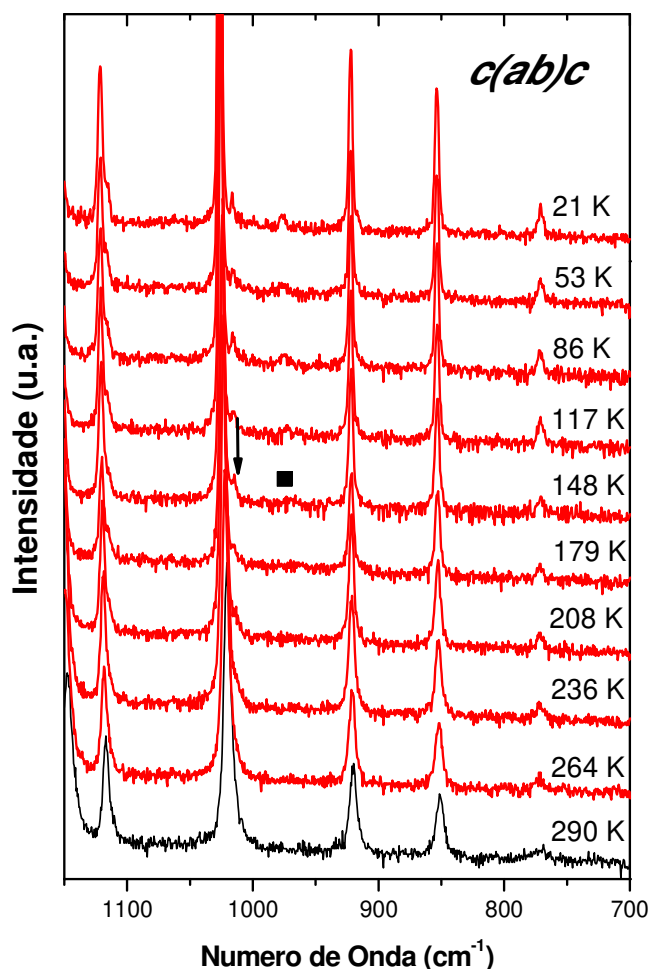


Figura 4.1.37 - Espectros Raman para os modos na região entre 700 e 1150 cm^{-1} na geometria $c(ab)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA.

Entretanto, como são de intensidades extremamente reduzidas, o aparecimento dessas bandas não pode ser considerado indício adicional da ocorrência de uma transição de fase. De fato, estas bandas podem ser vazamento de outras polarizações que se tornam mais nítidas a baixas temperaturas.

A seguir apresentamos os resultados para a geometria $b(ac)\bar{b}$ onde os modos medidos pertencem a simetria B_2 do grupo fator. Aqui o espectro é similar ao da

geometria anterior com a diferença que o modo 648 cm^{-1} é observado com intensidade moderada a TA. A Figura 4.1.38 apresenta os espectros Raman da DALA na geometria indicada para diversas temperaturas no intervalo de frequência entre 600 e 1150 cm^{-1} .

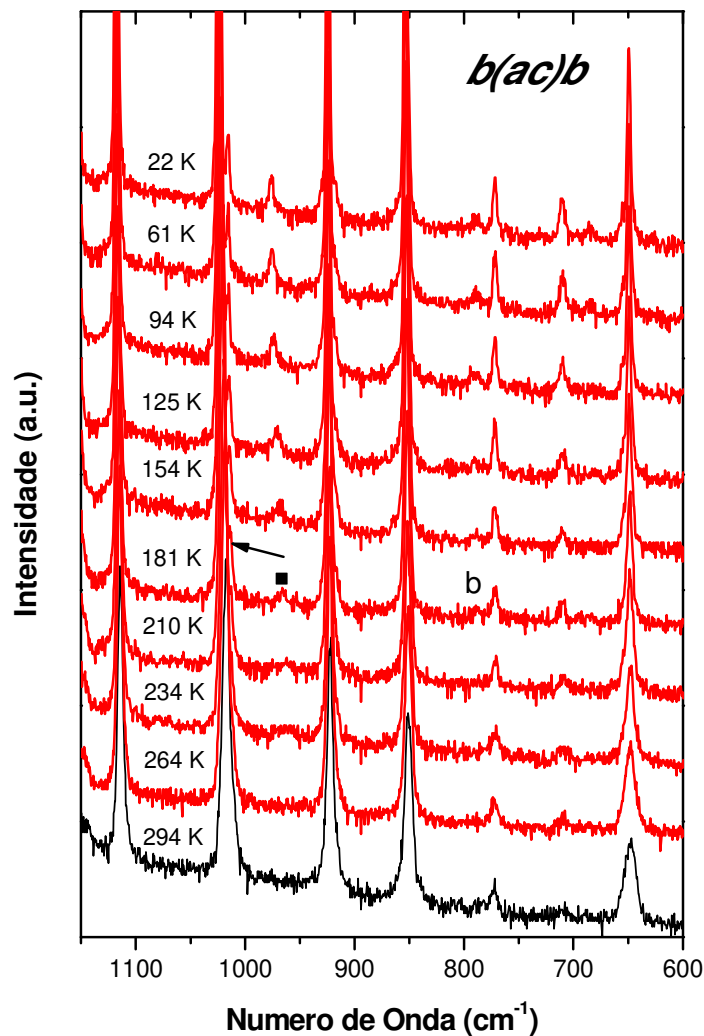


Figura 4.1.38 - Espectros Raman para os modos na região entre 600 e 1150 cm^{-1} na geometria $b(ac)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA.

As principais mudanças que são observadas nos espectros da Figura 4.1.38 são: um ombro em 1012 cm^{-1} de intensidade moderada surge no modo associado ao estiramento assimétrico $\nu_{as}(C^{\alpha}C^{\beta}N)$, em 1017 cm^{-1} , (marcado por uma seta), ele se torna bem visível a baixas temperaturas porém não se separa totalmente. É possível se observa um modo de baixa intensidade que surge em 788 cm^{-1} , provavelmente ligado ao *wagging* do COO^- (marcado pela letra “b”). Também é observado o surgimento de um

pico de intensidade baixa em 965 cm^{-1} (marcada por um quadrado) no espectro de 181 K, outra vez, devido ao *overtone* da torção do grupo NH_3^+ ($2 \times 488 = 976\text{ cm}^{-1}$) e que se torna bem nítido e de intensidade moderada nos espectros registrados a temperaturas mais baixas.

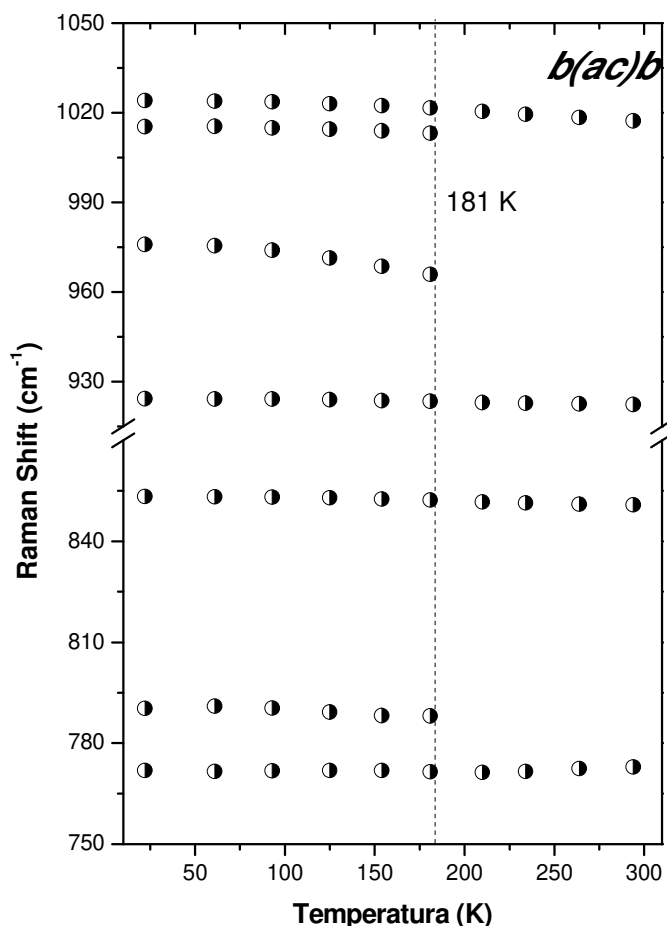


Figura 4.1.39 – Raman *shift* em função da temperatura dos modos na região entre 750 e 1050 cm^{-1} para a geometria de espalhamento $b(ac)\bar{b}$ a linha tracejada representa a temperatura 181 K.

Muitas destas modificações podem ser mais bem apreciadas na Figura 4.1.39, onde um gráfico do Raman *shift* em função da temperatura referente aos modos entre 750 e 1050 cm^{-1} na geometria de espalhamento $b(ac)\bar{b}$ é apresentado.

Infelizmente os espectros Raman para os modos pertencentes à simetria B_{3e} medidos na configuração $a(bc)\bar{a}$ com a temperatura não puderam ser analisados com confiabilidade devido a péssima relação sinal/ruído apresentada, contudo a identificação dos modos a temperatura ambiente, principalmente aqueles mais intenso, pode ser feito

dentro do possível e é apresentada na Tabela 4.1.6. Desta forma conclui-se essa seção do capítulo de resultados.

IV - Modos na região de 1200 a 1650 cm⁻¹

Simetria A

Similar ao que já foi feito para regiões anteriores, reunimos os modos de simetria **A** da região 1200-1600 cm⁻¹ de acordo com suas componentes α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} cada uma com sua respectiva geometria de espalhamento como indicado na Tabela 4.1.7.

Tabela 4.1.7 - Frequência de fônons (em cm⁻¹) de simetria **A** observados para DALA a temperatura ambiente nas geometrias indicadas.

$c(aa)\bar{c}$ (α_{xx})	$a(bb)\bar{a}$ (α_{yy})	$b(cc)\bar{b}$ (α_{zz})	Identificação
1235 (vw)	1233 (w)	—	$\rho(C^{\alpha}\text{-NH}_3^+)$
1305 (w)	1305 (s)	1305 (s)	$\delta(\text{CH})$
1359 (vs)	1358 (s)	1359 (m)	$\delta_S(\text{CH}_3)$
1374 (sh)	1374 (sh)	1374 (w)	$\delta_S(\text{CH}_3)$
—	—	1380 (sh)	$\delta_S(\text{CH}_3)$
1408 (s)	1409 (m)	1409 (w)	$\nu_S(\text{COO}^-)$
—	—	1416 (sh)	$\nu_S(\text{COO}^-)$
—	1444 (vw)	—	$\delta_{AS}(\text{CH}_3)$
1461 (s)	1461 (w)	1461 (vs)	$\delta_{AS}(\text{CH}_3)$
—	—	1483 (m)	$\delta_S(\text{NH}_3^+)$
1499 (w)	1499 (m)	1499 (m)	$\delta_S(\text{NH}_3^+)$
1545 (vw)	1548 (vw)	1545 (w)	$2 \times \omega(\text{COO}^-)$
1598 (m)	1596 (s)	1596 (s)	$\nu_{AS}(\text{COO}^-)$

*Nota: ρ = rocking, δ = deformação, ν = estiramento, ω = wagging, S = simétrico, AS = antissimétrico, vw = muito fraco, w = fraco, m = moderado, s = forte, vs = muito forte.

Os espectros Raman da DALA na região espectral entre 1200 e 1650 cm⁻¹ para várias temperaturas na geometria $c(aa)\bar{c}$ são apresentados na Figura 4.1.40, quando se compara os espectros desta região espectral na geometria aqui discutida com aqueles da geometria $c(ab)\bar{c}$ observa-se que nesta última as intensidades são inferiores, os modos mais intensos nesta geometria são 1359 cm⁻¹ $\delta_S(\text{CH}_3)$, 1408 cm⁻¹ $\nu_S(\text{COO}^-)$ e 1461 cm⁻¹ $\delta_{AS}(\text{CH}_3)$ de acordo com a tabela 4.1.7.

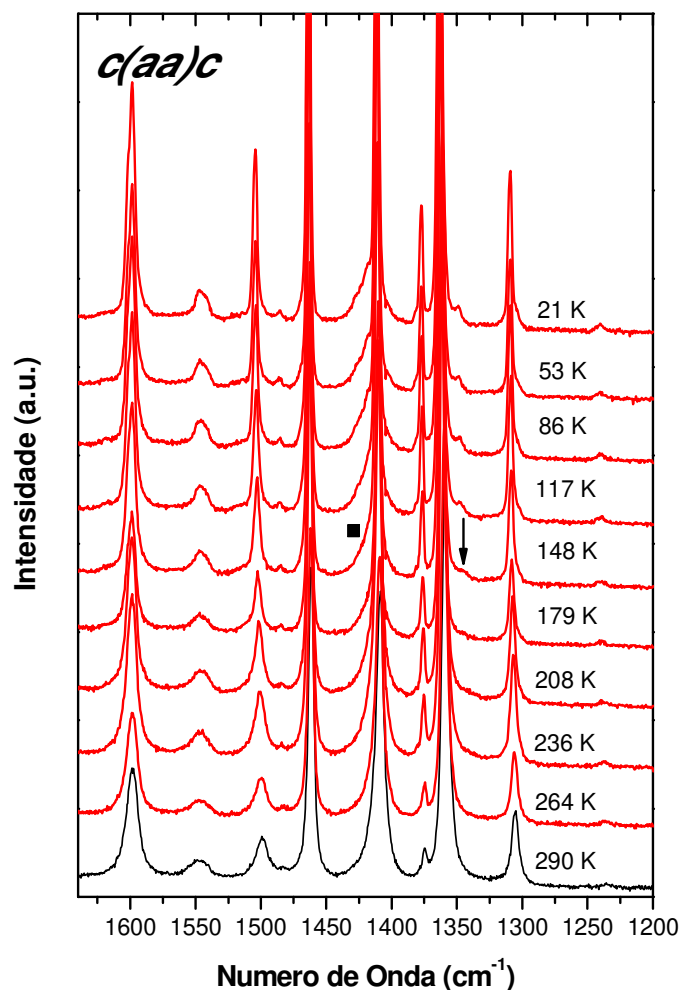


Figura 4.1.40 - Espectros Raman para os modos na região entre 1200 e 1650 cm^{-1} na geometria $c(aa)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA.

Com o abaixamento da temperatura são observadas algumas modificações nos espectros Raman da DALA. Por exemplo, a 148 K podemos observar o surgimento de um pico de baixa intensidade em 1347 cm^{-1} relativo à deformação do grupo CH_3 (marcado por uma seta para baixo) e muito próximo ao modo em 1359 cm^{-1} ; temos ainda um ombro em 1420 cm^{-1} (marcado por um quadrado) separando-se da banda associada ao estiramento simétrico do grupo COO^- em 1408 cm^{-1} . Estas modificações podem estar associadas à segunda transição de fase que ocorre em aproximadamente 150 K, conforme discussão anterior. As demais bandas nesta região espectral são bem comportadas, apresentando de uma forma geral *blue-shifts* com o decréscimo de temperatura.

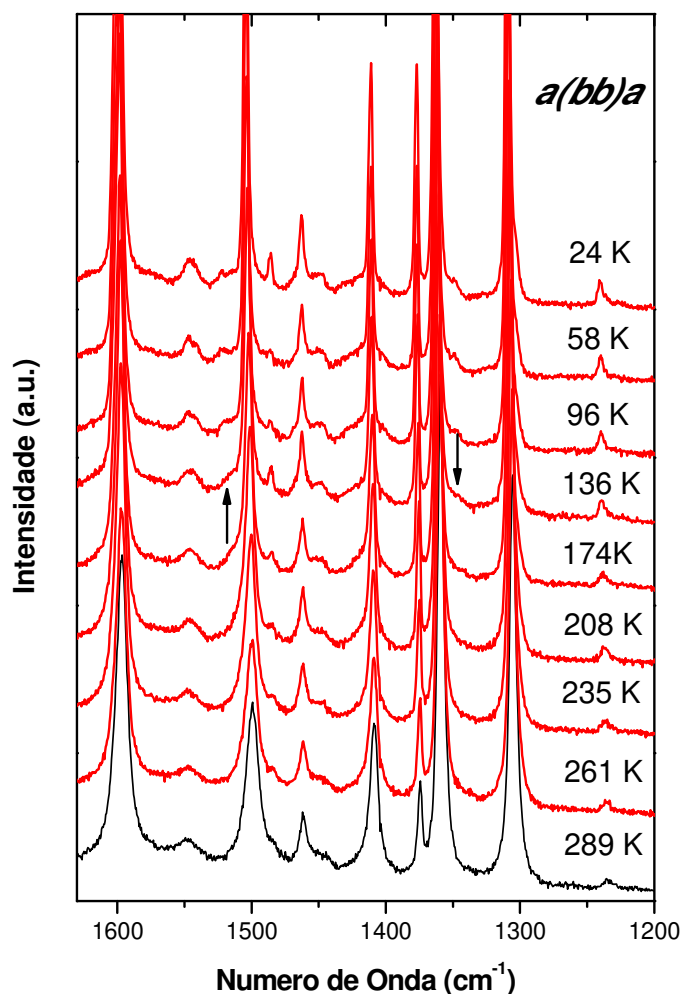


Figura 4.1.41 – Espectros Raman para os modos na região entre 1200 e 1650 cm^{-1} na geometria $a(bb)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA.

A Figura 4.1.41 apresenta os espectros Raman da DALA na geometria de espalhamento $a(bb)\bar{a}$, na região espectral entre 1200 e 1650 cm^{-1} em diversos valores de temperatura. A TA pode-se observar o modo 1233 cm^{-1} ligado ao $\rho(\text{C}^{\alpha}\text{-NH}_3^+)$ o que não ocorre para geometria $b(cc)\bar{b}$. Algumas mudanças são observadas em 136 K como o surgimento de um ombro em 1347 cm^{-1} relacionado ao modo de deformação simétrica de CH_3 (marcado por seta para baixo) e um ombro em 1520 cm^{-1} (marcado por seta para cima) associado a deformações simétricas do grupo NH_3^+ . Estas mudanças são consequências da transição de fase em 150 K, cujos efeitos continuam mesmo a temperaturas mais baixas.

Continuando a análise dos espectros Raman na região $1200-1600\text{ cm}^{-1}$, na Figura 4.1.42 são apresentados os espectros na geometria de espalhamento $b(cc)\bar{b}$ para diversos valores de temperatura. Nesta região, as bandas são de baixa intensidade, o que se reflete nos espectros relativamente ruidosos apresentados. As bandas mais intensas a TA são $1461\text{ cm}^{-1}\ \delta_{AS}(\text{CH}_3)$, $1305\text{ cm}^{-1}\ \delta(\text{CH})$ e $1596\text{ cm}^{-1}\ \nu_{AS}(\text{COO}^-)$, não há grandes modificações nestes espectros como veremos. Um modo em 1236 cm^{-1} devido ao *rocking* do $\text{C}^\alpha\text{-NH}_3^+$ (marcado com a letra “r”), parece surgir a partir da temperatura de 227 K. Isso poderia sugerir um pequeno rearranjo nas ligações de hidrogênio. Entretanto, devido à sua baixíssima intensidade, pode ser um daqueles casos nos quais a banda seja oriunda de vazamento de outra geometria.

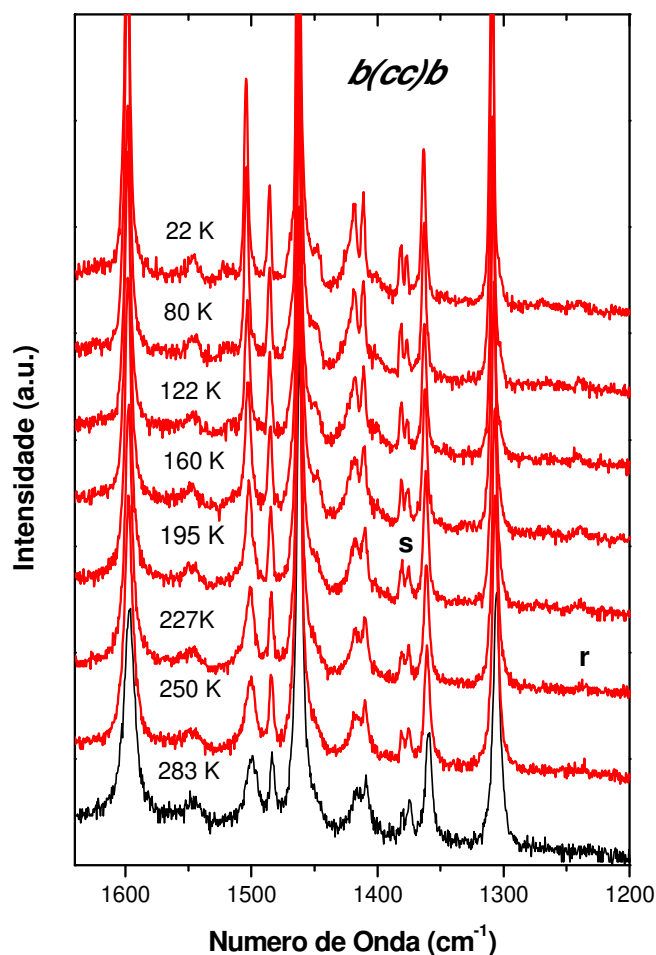


Figura 4.1.42 –Espectros Raman para os modos na região entre 1200 e 1650 cm^{-1} na geometria $b(cc)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA.

É possível também notar a inversão de intensidade entre os picos associados à deformação simétrica do grupo CH₃ que a temperatura ambiente tem o modo 1374 cm⁻¹ como mais intenso e, em 195 K, o modo em 1380 cm⁻¹ passa a ser mais intenso que o primeiro (marcado com a letra “s”).

Simetria B

A região de frequência entre 1200 e 1650 cm⁻¹ na geometria de espalhamento $c(ab)\bar{c}$ para o cristal de DALA em diversos valores de temperatura é apresentada na Figura 4.1.43. Durante o resfriamento da amostra são observadas mudanças claras nos espectros Raman. Antes de discutir essas modificações vamos fazer uma classificação dos modos presentes nos espectros desta região em particular.

Tabela 4.1.8 - Frequência de fônons (em cm⁻¹) de simetria **B** observada para DALA à temperatura ambiente nas geometrias indicadas.

$c(ab)\bar{c}$ (α_{xy}) B ₁	$b(ac)\bar{b}$ (α_{xz}) B ₂	$a(bc)\bar{a}$ (α_{yz}) B ₃	Identificação
1238 (w)	—	—	$\rho(C^\alpha-NH_3^+)$
—	1306 (vw)	1307 (w)	$\delta(CH)$
1312 (w)	1311 (vw)	—	$\delta(CH)$
1358 (sh)	1358 (w)	1359 (w)	$\delta_S(CH_3)$
1371 (s)	1379 (m)	1378 (w)	$\delta_S(CH_3)$
1409 (w)	—	—	$\nu_S(COO^-)$
1420 (w)	1416 (s)	1019 (m)	$\nu_S(COO^-)$
1462 (s)	1461 (w)	1112 (m)	$\delta_{AS}(CH_3)$
—	1482 (w)	1483 (s)	$\delta_S(NH_3^+)$
1507 (w)	—	—	$\delta_S(NH_3^+)$
1596 (vw)	1600 (vw)	1596 (w)	$\nu_{AS}(COO^-)$
1632 (vw)	1618 (vw)	1607 (w)	$\delta_{AS}(NH_3^+)$

*Nota : δ = deformação, ν = estiramento, ω = wagging, S = simétrico, AS = antissimétrico, vw = muito fraco, w = fraco, m = moderado, s = forte, vs = muito forte.

Uma banda em 1312 cm⁻¹ pode ser classificada como *bending* do CH, $\delta(CH)$, assim como as bandas em 1358 e 1371 cm⁻¹ no espectro registrado em 290 K. Tal atribuição está baseada no fato de que na LALA as bandas observadas em 1301 e 1351 cm⁻¹ são classificadas como $\delta(CH)$ [118]. Se outros cristais de aminoácidos forem comparados, notaremos também uma semelhança na identificação como segue: na L-valina vibrações $\delta(CH)$ e $\delta(CH_3)$ são observadas em 1322 e 1333 cm⁻¹ [119], enquanto

que na L-isoleucina vibrações $\delta(\text{CH})$ são observadas em 1328 e 1352 cm^{-1} [120]. Quando da classificação tentativa dos modos ativos no infravermelho apontamos anteriormente que o estiramento simétrico do grupo carboxílico, $\nu_s(\text{COO}^-)$, deveria ser esperado em 1410 cm^{-1} .

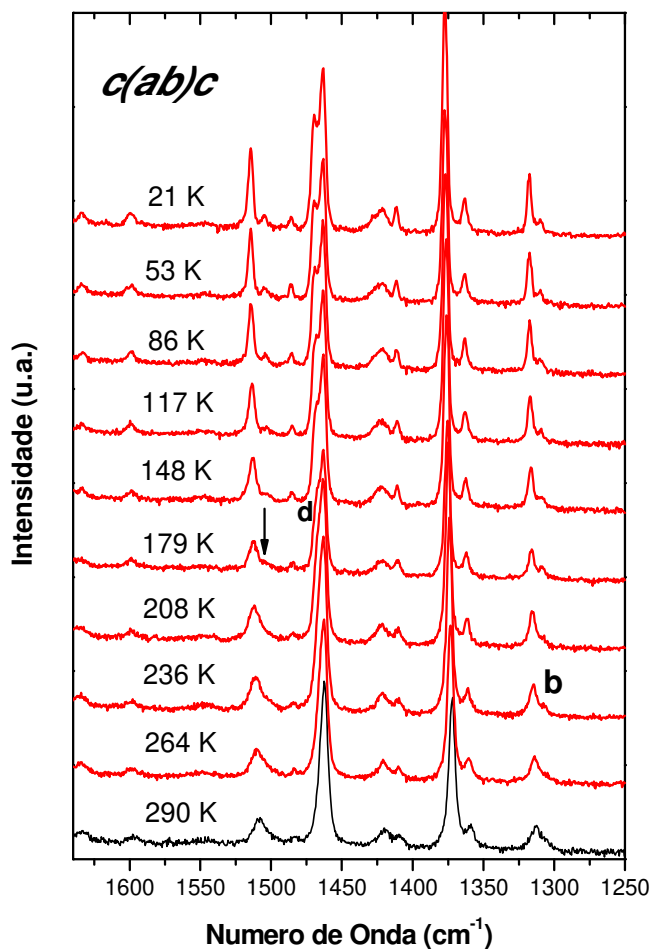


Figura 4.1.43 –Espectros Raman para os modos na região entre 1250 e 1650 cm^{-1} na geometria $c(ab)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA.

Essa suposição foi baseada principalmente no trabalho da Ref. [118], onde a vibração $\nu_s(\text{COO}^-)$ foi observada em 1410 cm^{-1} no cristal não deuterado, enquanto que nos cristais deuterados com diferentes substituições de hidrogênio por deutério esta vibração foi localizada entre 1401 e 1409 cm^{-1} . No trabalho da Ref. [117] no qual também se investigou a LALA e alguns congêneres deuterados, afirma-se que a banda associada ao $\nu_s(\text{COO}^-)$, surpreendentemente, está bastante misturada com o estiramento do grupo $\text{C} - \text{COO}^-$ e com o *bending* de um dos grupos metil $\delta(\text{CH})$, embora o

assinalamento mais provável seja realmente o pico em 1409 cm^{-1} . Considerando correta a identificação realizada nos trabalhos das Ref. [117,118], então podemos considerar a banda em 1409 cm^{-1} , que aparece com baixa intensidade no espectro da geometria de espalhamento $c(ab)\bar{c}$ como também devida à vibração $\nu_s(\text{COO}^-)$. Verifica-se que este tipo de vibração possui maiores intensidades em outras geometrias de espalhamento.

Em 1462 cm^{-1} é observada uma banda de intensidade relativamente alta que foi classificada como deformação assimétrico do grupo CH_3 , $\delta_{\text{AS}}(\text{CH}_3)$. Essa classificação está baseada nos estudos da LALA deuturada que apontam esta vibração em 1462 cm^{-1} [38] ou em 1459 cm^{-1} [118]. Ainda nos espectros da Figura 4.1.43 é possível se observar uma banda em 1507 cm^{-1} que foi classificada como deformação simétrica do grupo NH_3^+ , $\delta_s(\text{NH}_3^+)$; esse assinalamento foi baseado novamente nos trabalhos das Ref. [117,118] onde a referida vibração é observada em 1498 cm^{-1} . A Tabela 4.1.8 contem os modos observados com sua classificação para esta e geometria e as demais utilizadas neste trabalho.

Quando a temperatura é reduzida observa-se a ocorrência de algumas mudanças nos espectros da Figura 4.1.43. Por exemplo, ao lado da banda de mais baixa energia começa a aparecer um pico de pequena intensidade em 1308 cm^{-1} , $\delta(\text{CH})$, que está marcado pela letra “b” no espectro registrado em 236 K. No espectro a temperatura de 179 K é observada duas mudanças: o aparecimento de uma banda marcada por uma seta ao lado do pico associado ao $\delta_s(\text{NH}_3^+)$ (1507 cm^{-1}) e o *splitting* da banda identificada como $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (1462 cm^{-1}); a nova banda que surge como resultado dessa separação está marcada por um quadrado. O *splitting* do modo $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ pode ser interpretado como uma mudança conformacional de parte da molécula e a nova banda associada ao $\delta_s(\text{NH}_3^+)$ pode indicar um novo ambiente para o grupo amônio.

Essas mudanças indicam que a transição de fase que ocorre em 150 K deve ser um processo lento que começa em temperaturas bem superiores ao ponto onde se considera como a temperatura crítica (de fato, a definição desta temperatura foi feita com base no aparecimento das novas bandas na região dos modos da rede).

A figura 4.1.44 mostra o Raman *shift* em função da temperatura para os modos discutidos acima com intuito de pormenorizar as mudanças ocorridas devido às transições de fase.

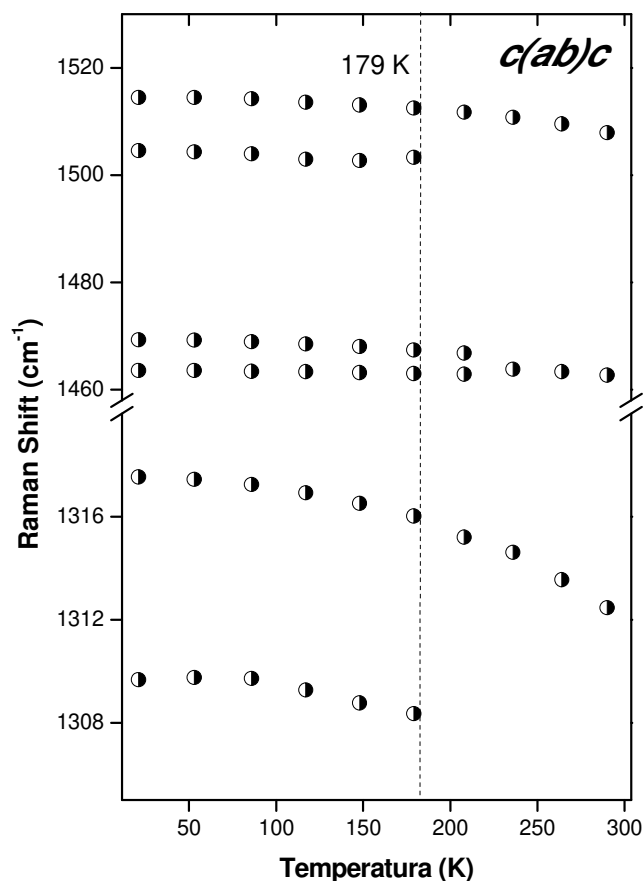


Figura 4.1.44 – Raman *shift* em função da temperatura dos modos na região entre 1300 e 1520 cm^{-1} para a geometria de espalhamento $c(ab)\bar{c}$ a linha tracejada representa a temperatura 179 K.

Continuando a discussão, a Figura 4.1.45 apresenta os espectros Raman da DALA para a geometria $b(ac)\bar{b}$ em diversas temperaturas no intervalo de frequência entre 1200 e 1650 cm^{-1} . Aqui também são observadas diversas modificações. Em 181 K surge um modo de intensidade muito baixa em 1501 cm^{-1} (marcado com uma seta para cima), possivelmente ligado deformação simétrica de NH_3^+ , à temperatura ambiente quase não é visível, mas fica nítido e de intensidade fraca em 21 K. Além disso, um ombro em 1423 cm^{-1} (marcado com a letra “s”) alarga o pico em 1416 cm^{-1} , associado ao estiramento simétrico do COO^- , quando a temperatura é inferior a 154 K.

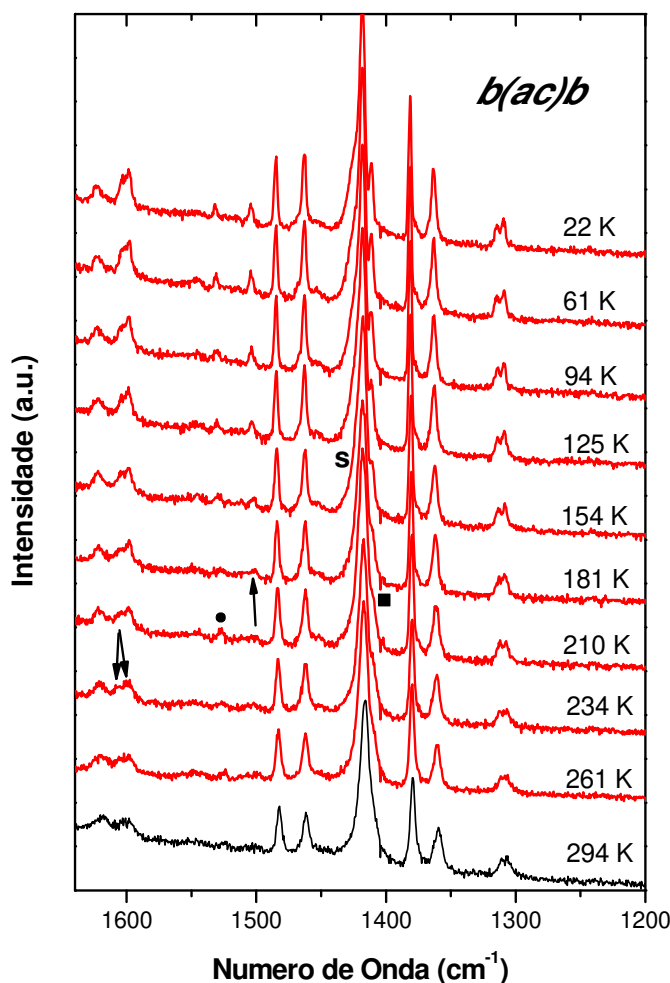


Figura 4.1.45 – Espectros Raman para os modos na região entre 1200 e 1650 cm^{-1} na geometria $b(ac)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA.

No que diz respeito às mudanças verificadas na temperatura de 234 K podemos citar: o pico em 1600 cm^{-1} devido ao estiramento assimétrico COO^- se divide em duas bandas, 1598 cm^{-1} e 1605 cm^{-1} (setas para baixo no espectro desta temperatura). Reduzindo a temperatura até 210 K um pico aparece em 1526 cm^{-1} ligado a deformação simétrica de NH_3^+ (marcado por um círculo), de baixa intensidade mesmo em baixas temperaturas. Um ombro de intensidade moderada aparece em 1410 cm^{-1} (marcado por um quadrado) ao lado do modo de estiramento simétrico do COO^- localizado em 1416 cm^{-1} e deste não se separa muito. As variações nos espectros Raman da DALA discutidas nestes dois últimos parágrafos são apresentadas na Figura 4.1.46, onde um gráfico da frequência dos modos na região 1400 – 1610 cm^{-1} em função da temperatura podem ser visto.

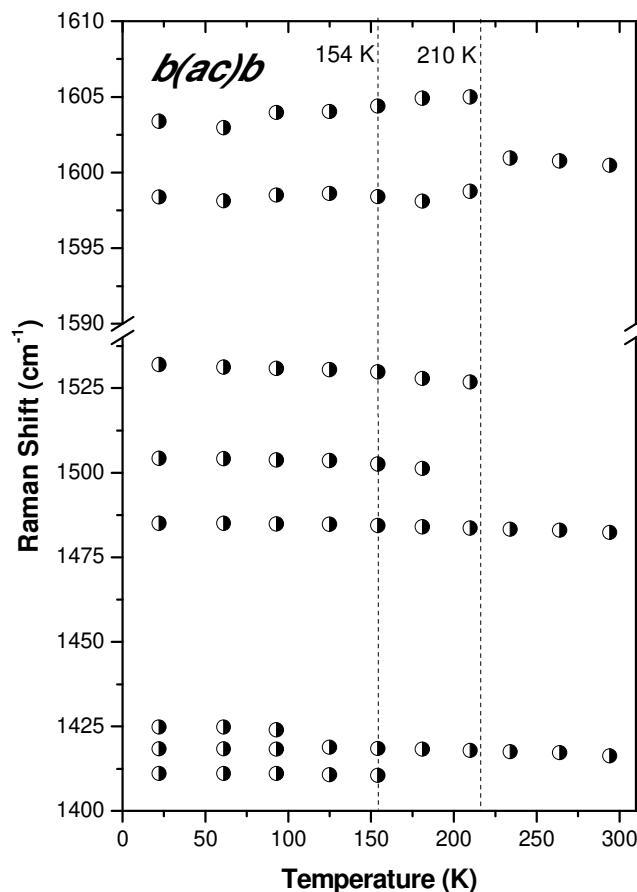


Figura 4.1.46 – Raman *shift* em função da temperatura dos modos na região entre 1400 e 1610 cm^{-1} para a geometria de espalhamento $b(ac)\bar{b}$ as linhas tracejadas representam as temperaturas 154 e 210 K.

Encerrando a discussão sobre modos Raman na região 1200-1600 cm^{-1} analisamos os resultados obtidos para a componente α_{yz} medida na configuração $a(bc)\bar{a}$ pertencendo a representação irreduzível B_3 do grupo fator D_2 . A Figura 4.1.47 apresenta os espectros Raman da DALA na geometria de espalhamento já citada para varias temperaturas. A única modificação que notamos nesta geometria acontece em 236 K: um *splitting* do modo 1152 cm^{-1} (1160 cm^{-1} e 1151 cm^{-1}) provavelmente ligado ao *rocking* de $\text{C}^\alpha\text{-NH}_3^+$ (marcado por uma seta). Esta mudança pode estar associada a um rearranjo das pontes de hidrogênio entre as moléculas de DALA, porém nesta configuração não se observou grande mudança nos modos da rede.

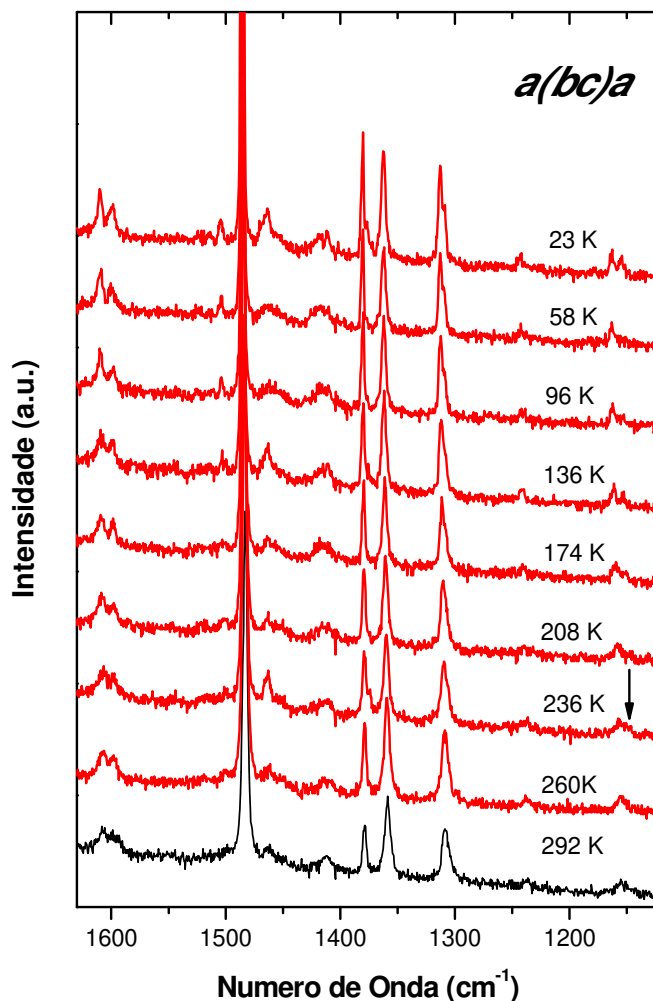


Figura 4.1.47 –Espectros Raman para os modos na região entre 1100 e 1650 cm^{-1} na geometria $a(bc)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA.

V - Modos na região de 2800 a 3200 cm^{-1}

Simetria A

Nesta faixa de frequência foi medido cada um das componentes α_{ij} da simetria **A**, os modos observados em suas respectivas geometrias são mostrados na Tabela 4.7. A Figura 4.1.48 apresenta a evolução dos espectros Raman da DALA na região espectral entre 2800 e 3200 cm^{-1} na geometria de espalhamento $c(aa)\bar{c}$ com a temperatura variando no intervalo entre 290 e 21 K. Esta região, como apontam estudos diversos, é interessante para se entender se ocorre mudança de conformação das moléculas do material na célula unitária.

Tabela 4.1.9 - Frequência de fônons (em cm^{-1}) de simetria **A** observados para DALA a temperatura ambiente nas geometrias indicadas.

$c(aa)\bar{c}$ (α_{xx})	$a(bb)\bar{a}$ (α_{yy})	$b(cc)\bar{b}$ (α_{zz})	Identificação
—	—	2828	2 x $\nu_S(\text{COO}^-)$
2889	2890	2891	overtone
2933	2932	2932	$\nu_S(\text{NH}_3^+)$
2965	2968	2963	$\nu_S(\text{CH})$
2986	—	2987	$\nu_{AS}(\text{CH})$
3000	—	3001	$\nu_{AS}(\text{CH})$
—	3060	—	$\nu_{AS}(\text{NH}_3^+)$
—	3088	—	$\nu_{AS}(\text{NH}_3^+)$
3100	—	—	$\nu_{AS}(\text{NH}_3^+)$

* Nota: ν = estiramento, S = simétrico, AS = antissimétrico, vw = muito fraco, w = fraco, m = moderado, s = forte, vs = muito forte.

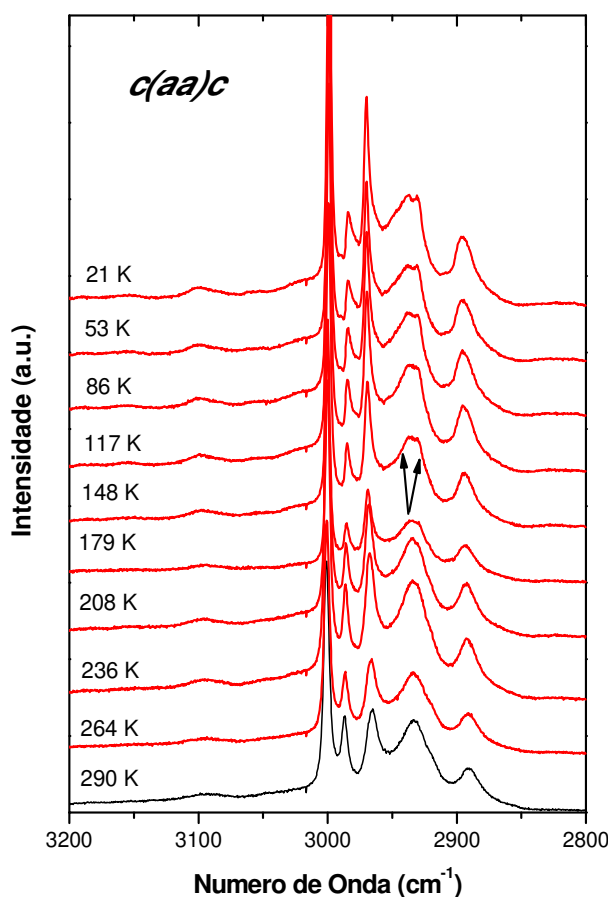


Figura 4.1.48 – Espectros Raman para os modos na região entre 2800 e 3200 cm^{-1} na geometria $c(aa)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a

TA.

Isso porque nela estão modos associados ao CH e ao CH₃. Por exemplo, num estudo teórico realizado na L-metionina mostrou-se que diferentes conformações das moléculas deste aminoácido produzem diferentes formatos de banda na região espectral entre 2800 e 3200 cm⁻¹ [123]. Assim, modificações na intensidade relativa das bandas ou mesmo modificação no número de bandas Raman nessa região fornecem informações sobre a conformação das moléculas do material em estudo. Essas modificações são mais críticas no estudo de materiais sob pressão, embora em estudo com variação de temperatura também elas possam se manifestar.

Na Figura 4.1.48 inicialmente observa-se uma banda larga e de baixa intensidade em 2891 cm⁻¹. Num estudo realizado na LALA, assinalou-se que uma vibração em 2893 cm⁻¹ era o resultado do *overtone* do $\delta(\text{CH}_3)$, ou seja, $2 \times \delta(\text{CH}_3)$ [118]. Assim, é possível que no espectro da Figura 4.1.48 a banda em 2891 cm⁻¹ também tenha a mesma origem. Enquanto que nos espectros da geometria $c(ab)\bar{c}$ foram observadas duas separações de bandas, nos espectros $c(aa)\bar{c}$ no mínimo uma foi observada. O modo de intensidade moderada em 2933 cm⁻¹, que está associado a um $\nu_s(\text{NH}_3^+)$ [98], divide-se em dois novos modos 2939 cm⁻¹ e 2929 cm⁻¹ (esta separação está representada pelas duas setas no espectro registrado em 148 K); estes modos também de intensidade moderada permanecem juntos, porém distinguíveis a temperaturas mais baixas. Essa alteração é consequência, possivelmente, da transição de fase observada em torno de 150 K. Tal alteração é verificada quando ocorrem conformações da cadeia lateral do aminoácido (CH₃) e no grupo que participa das pontes de hidrogênio NH₃⁺.

A ideia de que ocorra uma mudança de conformação a baixas temperaturas no cristal de DALA é compatível com o que será apresentado e discutido quando da apresentação dos espectros Raman na geometria de espalhamento $c(ab)\bar{c}$. Ou seja, pode-se inferir mudanças conformacionais na DALA a baixas temperaturas tanto observando modos da representação A quanto modos da representação B₁. O comportamento dos modos em outras representações irredutíveis do grupo fator D₂ será discutido nas próximas páginas.

Apresentamos a partir de agora os resultados obtidos para α_{yy} na região estudada usando a geometria $a(bb)\bar{a}$. A Figura 4.1.49 apresenta os espectros Raman da DALA obtidos em diversos valores de temperatura. Primeiramente, nota-se que o modo

2968 cm^{-1} , $\nu_s(\text{CH})$, domina o espectro a TA e permanece assim até 24 K, além disso, o modo 3000 cm^{-1} (o mais intenso na configuração $c(aa)\bar{c}$) está ausente a TA.

É possível observar *splittings* na região de estiramento de simétrico de NH_3^+ e C-H, onde os modos 2932 cm^{-1} divide-se em 2928 cm^{-1} e 2939 cm^{-1} (marcado por setas para cima), e o modo 2968 cm^{-1} divide-se em 2969 cm^{-1} e 2965 cm^{-1} (marcado por uma única seta); há também o aparecimento de um pico muito fraco e nítido 2985 cm^{-1} (marcado por quadrado).

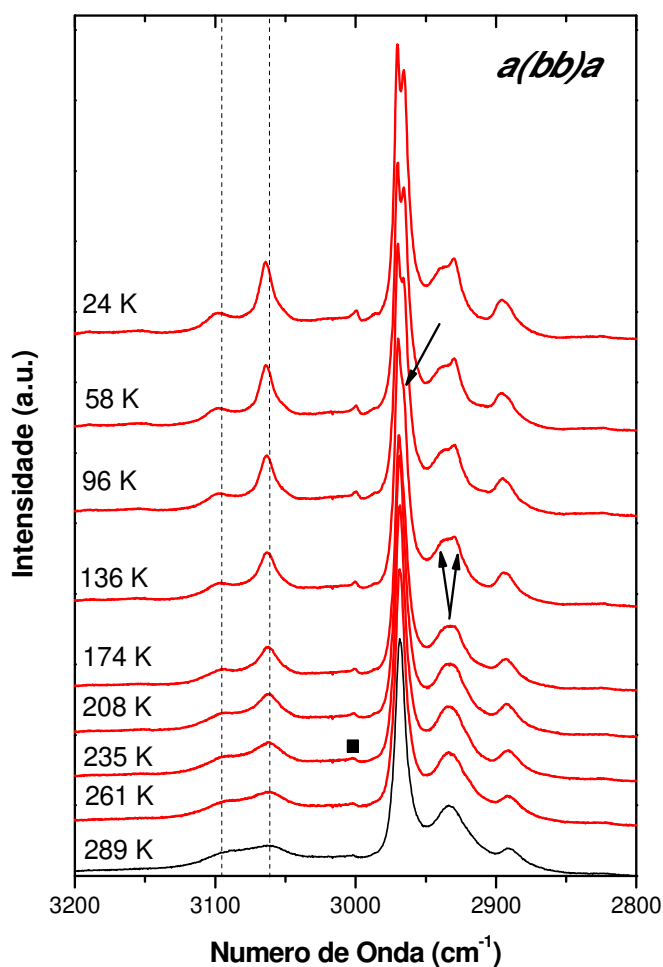


Figura 4.1.49 –Espectros Raman para os modos na região entre 2800 e 3200 cm^{-1} na geometria $a(bb)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA, as linhas tracejadas são guias para os modos 3060 e 3088 cm^{-1} .

Relembrando os resultados encontrados até aqui para esta geometria podemos dizer que foi possível observar conformações da molécula de DALA acima de 240 K principalmente através daqueles modos ligados ao grupo NH_3^+ e também uma inversão

de intensidade entre os modos de mais baixo número de onda na região dos modos da rede. Essas conformações precedem a primeira transição de fase (240-230 K) visto que quando se chega à temperatura de 208 K temos o surgimento de dois novos modos da rede, em 100 cm^{-1} e em 163 cm^{-1} , juntamente com alterações no espectro Raman associadas às vibrações dos grupos que participam das ligações de hidrogênio NH_3^+ e COO^- mostrando um novo rearranjo destas pontes, possivelmente em uma estrutura cristalina diferente. Devem-se notar também mudanças nas vibrações do esqueleto bem como aquelas encontradas em outras geometrias nesta mesma faixa de temperatura.

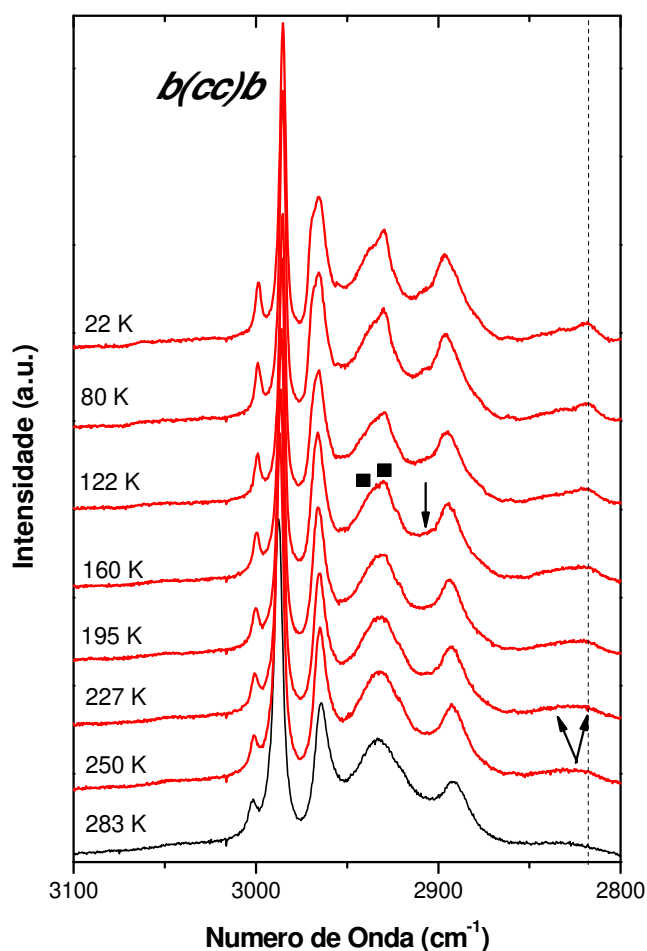


Figura 4.1.50 –Espectros Raman para os modos na região entre 2800 e 3100 cm^{-1} na geometria $b(cc)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA, a linha tracejada é um guia para o modo 2828 cm^{-1} .

Encerrando a análise dos modos de simetria **A** discutimos as alterações encontradas nas medidas realizadas na geometria $b(cc)\bar{b}$. A Figura 4.1.50 apresenta os espectros Raman da DALA na região espectral entre 2800 e 3050 cm^{-1} usando a

geometria de espalhamento indicada e variando a temperatura entre 283 e 22 K. Nesta Figura, é possível observar que além dos modos já medidos em outras polarizações de simetria **A** um novo modo em 2828 cm^{-1} com intensidade baixa e bastante largo que provavelmente seja uma *overtone* do modo de estiramento simétrico do grupo COO^- ($2 \times 1416 = 2832$).

As principais modificações dos espectros Raman como a temperatura podem ser descritas como se segue. O modo em 2828 cm^{-1} divide-se em um dubleto 2819 cm^{-1} e 2831 cm^{-1} (representados por setas para cima) e que mantém as características do modo original; porém para temperaturas mais baixas, o pico de menor número de onda torna-se mais intenso que o de maior. Como já foi comentado este modo não aparece nas outras geometrias de espalhamento e também não são esperados modos normais de vibração abaixo de 2900 cm^{-1} (lembrando que na geometria $c(aa)\bar{c}$ foi observado um modo em 2891 cm^{-1} , mas que foi classificado como um *overtone* do $\delta(\text{CH}_3)$), este modo é um possível *overtone*.

Também foi observado um *splitting* do modo 2932 cm^{-1} devido ao estiramento simétrico de NH_3^+ , em 2933 cm^{-1} e 2946 cm^{-1} (marcados por quadrados), embora não haja uma separação completa até 22 K. É importante notar que a mudança observada no modo da rede 139 cm^{-1} indicando uma transição de fase estrutural e adicionalmente a isso as mudanças no esqueleto da molécula, no grupo COO^- (pontes de hidrogênio) e no estiramento de C-H e NH_3^+ que são sensíveis a transições estruturais indicam que a transição de fase envolvendo mudança conformacional em torno de 150 K é um processo lento que deve começar em 160 K, de acordo com os resultados obtidos com esta geometria de espalhamento.

Finalmente, encerrando a discussão do comportamento dos espectros Raman da DALA na geometria de espalhamento $b(cc)\bar{b}$. Na Figura 4.1.51 apresenta-se um gráfico da frequência dos modos na região entre 2815 e 2980 cm^{-1} em função da temperatura. Apesar da banda de mais baixa energia ser devida a um *overtone*, é bem curioso o fato de que ocorre o *splitting* desta banda numa temperatura onde se acredita que ocorra uma transição de fase.

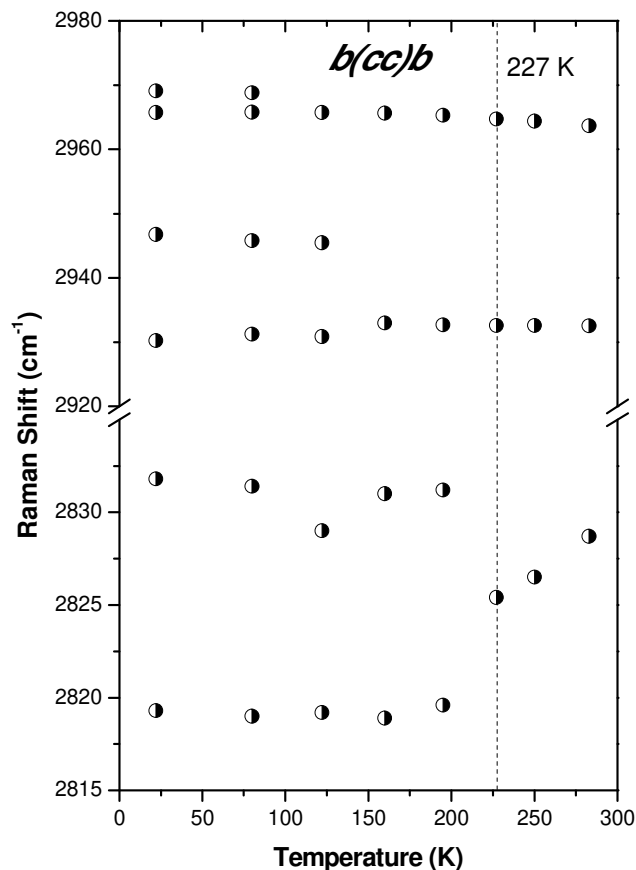


Figura 4.1.51 – Raman *shift* em função da temperatura dos modos na região entre 2815 e 2980 cm^{-1} para a geometria de espalhamento $b(cc)\bar{b}$ a linha tracejada representa a temperatura 227 K.

Simetria B

Fônons pertencentes à simetria **B** do grupo fator D_2 do cristal de DALA foram medidos nas configurações $c(ab)\bar{c}$, $b(ac)\bar{b}$ e $a(bc)\bar{a}$ e as vibrações observadas são listadas na Tabela 4.1.10.

Tabela 4.1.10 - Frequência de fônons (em cm^{-1}) de simetria **B** observada para DALA a temperatura ambiente nas geometrias indicadas.

$c(ab)\bar{c}$ (α_{xy})	$b(ac)\bar{b}$ (α_{xz})	$a(bc)\bar{a}$ (α_{yz})	Identificação
B_1	B_2	B_3	
2891	—	—	Overtone
—	2905	2907	$\nu_s(\text{CH})$
2933	2933	2933	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$
2968	2965	2967	$\nu_s(\text{CH})$

2991	2991	2987	$\nu_{AS}(\text{CH})$
3001	3001	3001	$\nu_{AS}(\text{CH})$
3067	—	—	$\nu_{AS}(\text{NH}_3^+)$
3087	—	3087	$\nu_{AS}(\text{NH}_3^+)$

* Nota: ν = estiramento, S = simétrico, AS = antissimétrico, vw = muito fraco, w = fraco, m = moderado, s = forte, vs = muito forte.

A Figura 4.1.52 apresenta a evolução dos espectros Raman da D-alanina na região espectral entre 2850 e 3175 cm^{-1} na geometria de espalhamento $c(ab)\bar{c}$ com a temperatura variando entre 290 e 21 K. Muitos picos aparecem no espectro registrado em $T = 290$ K cuja classificação é dada na Tabela 4.1.10.

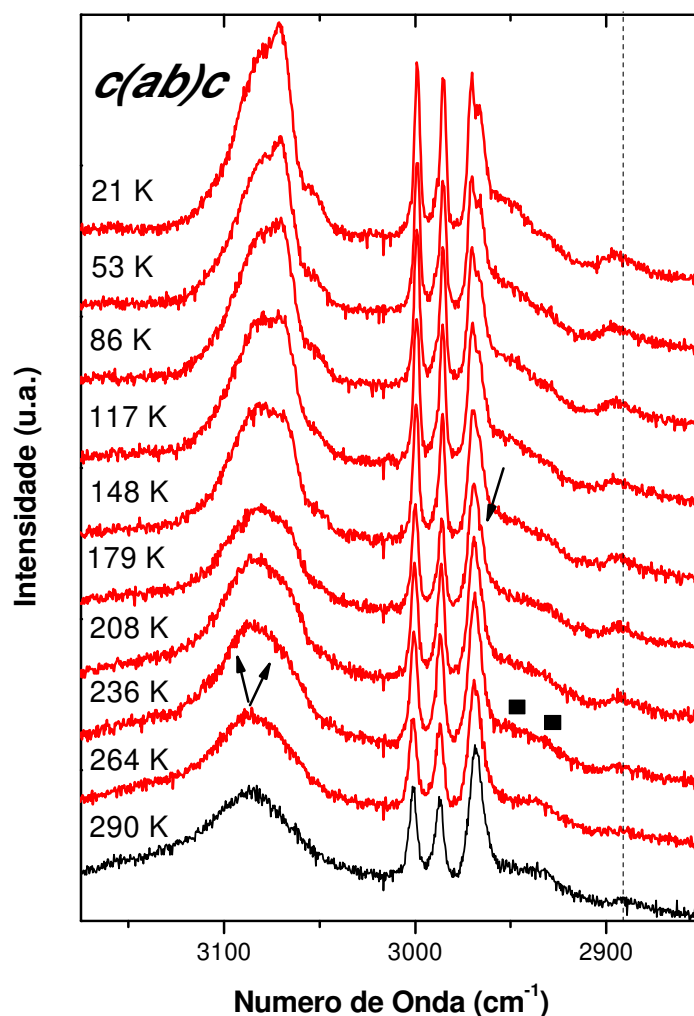


Figura 4.1.52 – Espectros Raman para os modos na região entre 2800 e 3175 cm^{-1} na geometria $c(ab)\bar{c}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA, a linha tracejada é um guia para o modo 2891 cm^{-1} .

Inicialmente observa-se um modo em 2891 cm^{-1} já observado nas geometrias de espalhamento usadas para estudar os modos de simetria **A** naquelas situações o modo é facilmente observado o que contrasta com a situação presente em que o modo é de baixíssima intensidade e bastante largo. Como não são esperados modos normais de vibração abaixo de 2900 cm^{-1} mais uma vez ele foi classificado como um *overtone* do $\delta(\text{CH}_3)$.

A banda em 2933 cm^{-1} se caracteriza pela intensidade fraca e larga. Esta banda possivelmente é devida a um estiramento simétrico do grupo NH_3^+ , $\delta_s(\text{NH}_3^+)$ [98]. O pico observado em 2968 cm^{-1} foi assinalado como um estiramento de C-H, $\nu_s(\text{CH})$, assim como uma banda observada em 2987 cm^{-1} . Na LALA uma vibração semelhante foi observada em 2962 cm^{-1} [118]. No espectro da DALA registrado em $T = 290\text{ K}$ foi observada uma banda em 3001 cm^{-1} que foi classificada como estiramento assimétrico do CH_3 , $\nu_{\text{AS}}(\text{CH}_3)$, em analogia com o observado na LALA que possui uma vibração equivalente em 3003 cm^{-1} [118]. Finalmente, no espectro da DALA também é observada à temperatura ambiente uma banda larga em 3087 cm^{-1} , que foi classificada como um estiramento assimétrico do grupo NH_3^+ , $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$ [25,98].

Reduzindo a temperatura é possível observar dois *splittings*. O primeiro referente ao pico em 2933 cm^{-1} de intensidade fraca e larga que se divide em dois modos 2934 cm^{-1} e 2951 cm^{-1} a temperatura de 236 K (quadrados na figura 4.1.52) e que se tornam cada vez mais distintos a temperaturas mais baixas; observa-se que o pico de maior número de onda é observado em $T = 21\text{ K}$ como o mais intenso entre os dois. O outro *splitting* está ligado ao estiramento do N-H, em 3087 cm^{-1} ; aqui o pico de intensidade moderada e bastante largo divide-se em outros dois em 236 K (setas para cima). À medida que reduzimos a temperatura há um estreitamento e o pico de menor número de onda (3071 cm^{-1}) torna-se mais proeminente (inversão de intensidade) que o de maior frequência (3089 cm^{-1}). Além disso, é possível observar um ombro em 3067 cm^{-1} a partir de 179 K .

Na Figura 4.1.53 apresenta-se o gráfico da frequência dos modos normais de vibração da DALA na região espectral apresentada na Figura 4.45 em função da temperatura.

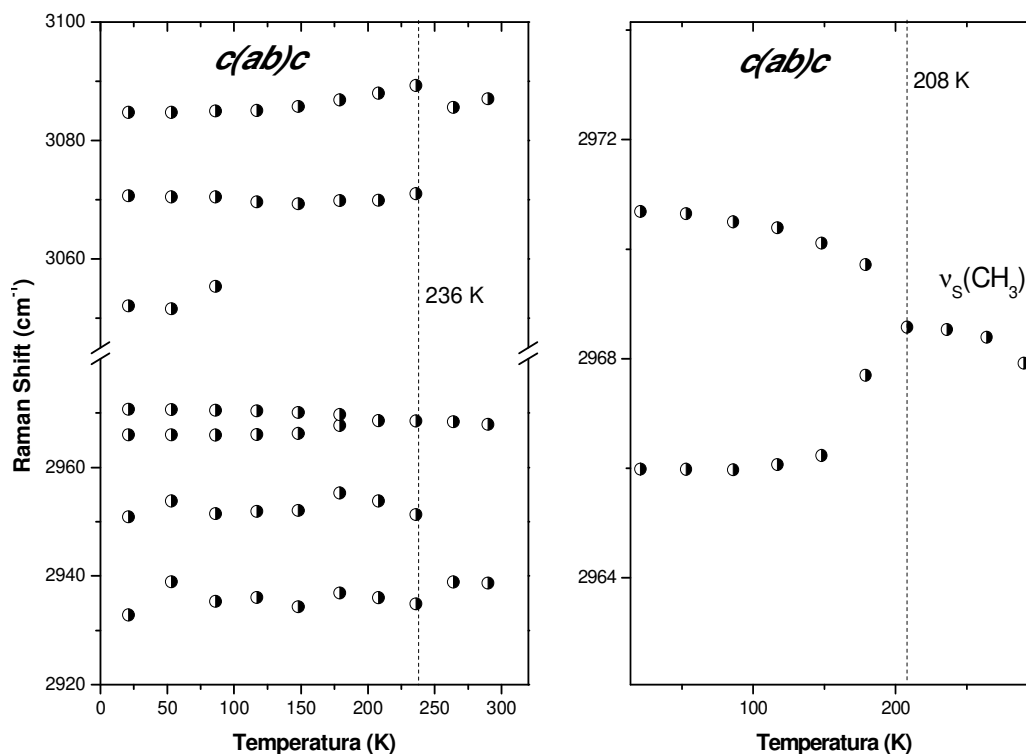


Figura 4.1.53 – Raman *shift* em função da temperatura dos modos na região entre 2920 e 3100 cm^{-1} para a geometria de espalhamento $c(ab)\bar{c}$ a linha tracejada representa a temperatura 236 K. Ao lado uma ampliação do comportamento do modo $\nu_s(\text{CH}_3)$, com a linha tracejada indicando a temperatura de 208 K.

Em resumo, todas as modificações relativas aos espectros da geometria de espalhamento $c(ab)\bar{c}$ podem ser agrupadas em dois intervalos de temperatura. A primeira modificação ocorre em torno de 230 K com os modos da região em torno de 3000 cm^{-1} . Ela pode ser vista como indicativo de conformações sofridas pelas moléculas de DALA dentro da célula primitiva, principalmente na sua cadeia lateral, grupo CH_3 , e na rede de pontes de hidrogênio, grupo NH_3^+ , que apresentam um arranjo regular na direção de espalhamento Z (eixo c do cristal) [30].

A segunda modificação consiste em novas conformações sofridas pelo esqueleto da molécula e pela cadeia lateral do aminoácido a partir de 179 K, que culminaria com uma transição de fase sofrida pelo cristal de DALA em $T = 150$ K. Isso se justifica pelo aparecimento de modos na região de vibrações da rede 20 – 170 cm^{-1} juntamente com mudanças relacionadas aos grupos NH_3^+ e COO^- , que participam das pontes de hidrogênio que formam a rede cristalina. A partir das observações realizadas dos espectros Raman do cristal de DALA nas geometrias de espalhamento $c(ab)\bar{c}$ e

$c(aa)\bar{c}$ é possível inferir que o cristal sofre duas transições de fase: a primeira entre 230 e 210 K e uma segunda em torno de 150 K.

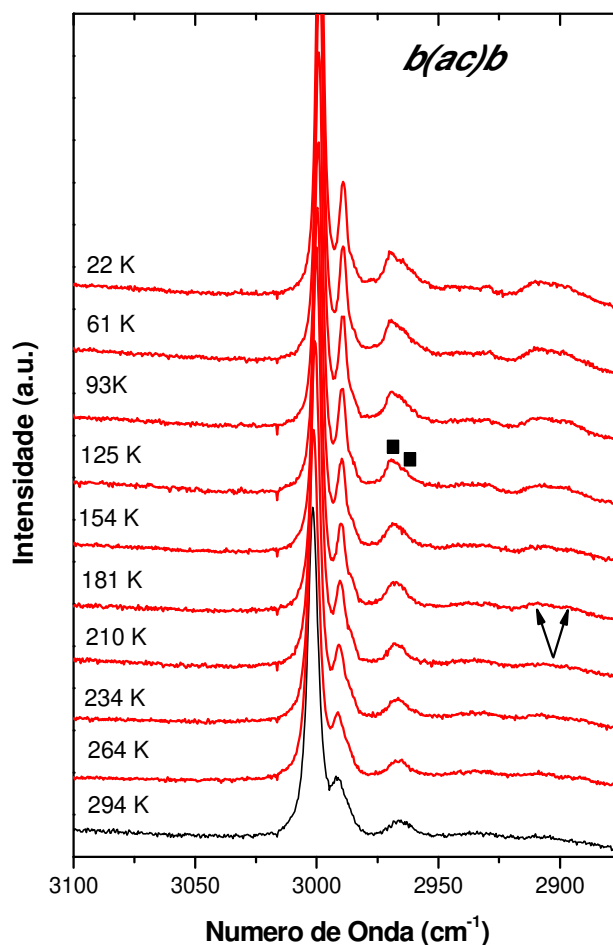


Figura 4.1.54 – Espectros Raman para os modos na região entre 2800 e 3100 cm^{-1} na geometria $b(ac)\bar{b}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA.

Passamos a tratar dos modos pertencentes à simetria B_2 do grupo fator D_2 os resultados obtidos são similares aos que foram visto na simetria B_1 . A Figura 4.1.54 apresenta os espectros Raman da DALA para a geometria $b(ac)\bar{b}$ em diversas temperaturas no intervalo de frequência entre 2850 e 3100 cm^{-1} . É relevante comentar que nesta configuração o modo $\nu_{AS}(\text{CH})$ é tão intenso que torna difícil a visualização dos outros modos. Algumas mudanças nos espectros podem ser descritas como se segue. O modo de baixa intensidade e de grande largura de banda (devido ao estiramento de C-H) em 2905 cm^{-1} divide-se em dois modos também de baixa intensidade e largos em 2896 cm^{-1} e 2910 cm^{-1} (setas para cima). O modo de

intensidade moderada e largo em 2965 cm^{-1} devido ao estiramento C-H divide-se em dois modos em 2964 cm^{-1} e 2969 cm^{-1} (representados por quadrados) que apresentam uma pequena separação em 21 K. Tais mudanças indicam uma possível transição de fase, haja vista que surgem novos modos na região de vibrações da rede bem como vibrações relacionadas ao grupo COO^- das pontes de hidrogênio e aos estiramentos C-H que são muito sensíveis a transições estruturais. Através das geometrias $b(ac)\bar{b}$ e $b(cc)\bar{b}$ podemos confirmar o que já foi dito antes que existem duas transições de fase ocorrendo no cristal de DALA à medida que diminuimos a temperatura e ainda que é possível estimar que a primeira delas ocorre entre 230-210 K e que a segunda entre 150-120 K.

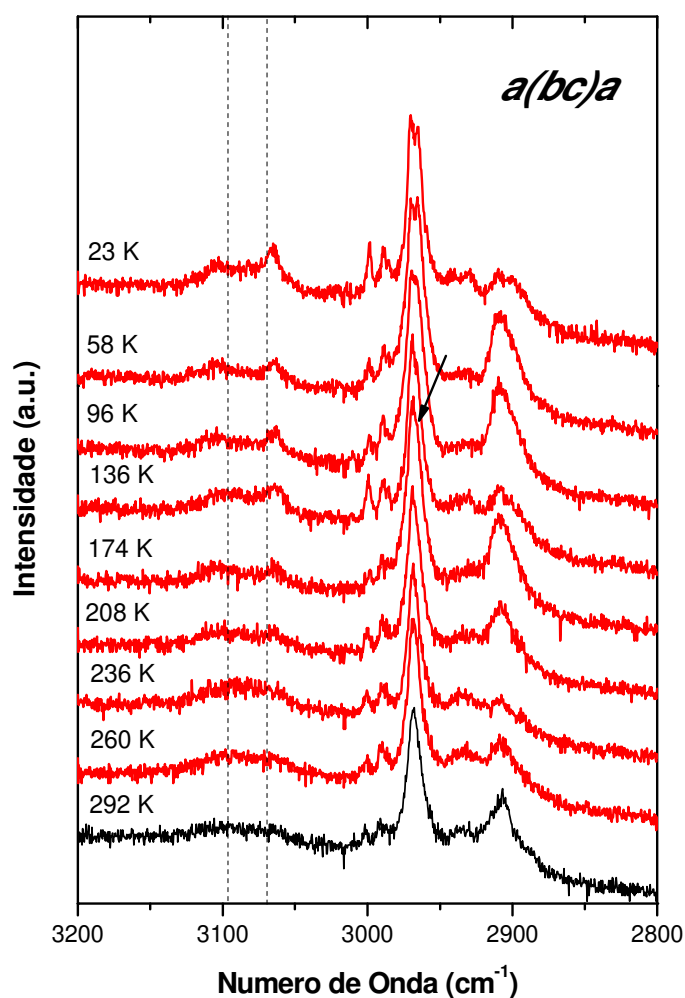


Figura 4.1.55 –Espectros Raman para os modos na região entre 2800 e 3200 cm^{-1} na geometria $a(bc)\bar{a}$ em diferentes temperaturas. O espectro de cor diferente foi medido a TA e as linhas tracejadas indicam os modos 3066 e 3087 cm^{-1} .

Finalmente, encerrando a discussão do espectro Raman polarizado em função da temperatura para o cristal de DALA nas geometrias e regiões apresentadas nesta tese, finalizamos com a geometria $a(bc)\bar{a}$ na região de 2800 a 3200 cm^{-1} apresentada na Figura 4.1.55. Podemos observar os espectros para modos de simetria B_3 a diversas temperaturas. Claramente, as bandas são de baixas intensidades quando comparadas com as de outras geometrias de espalhamento e soma-se a isso a fraca relação sinal/ruído.

Contudo, ainda é possível observar mudanças nos espectros como o *splitting* na região de estiramento do CH, em 2967 cm^{-1} , que se separa nas bandas em 2965 cm^{-1} e em 2969 cm^{-1} (seta na figura 4.1.55) a temperatura de 174 K. Essas mudanças sustentam a existência da transição de fase entre 150-120 K, visto que se observa o aparecimento de um pico nos modos da rede bem como conformações no esqueleto do aminoácido e no grupo COO^- associado às ligações de hidrogênio. Além disso, os modos de estiramento de CH são significativamente modificados, o que reforça ainda mais a ocorrência da transição, já que essas vibrações são sensíveis a esse tipo fenômeno.

Finalmente devemos comentar as importantes alterações sofridas quando o cristal alcança a temperatura de 136 K. Aqui surgem modos relacionados com o esqueleto $\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-C}$ e com $\text{C}^\alpha\text{-N}$ que mostra novas conformações da molécula de DALA devido à segunda transição de fase (150-120 K) observada pelas mudanças em outras geometrias nesta faixa de temperatura e isso é corroborado pelos impressionantes *splittings* dos modos na região de estiramento de CH. Vale a pena notar também que a 96 K novas conformações da molécula de DALA são perceptíveis e estão relacionadas ao esqueleto $\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-C}$, a cadeia lateral CH_3 do aminoácido e ao grupo NH_3^+ . Esta última observação é um fato bastante sutil, haja vista que, de fato, nessa temperatura não ocorre uma transição de fase propriamente dita, pois não ocorrem mudanças nos modos da rede. Entretanto, ela indica que mesmo depois da transição de fase em ~ 150 K, as moléculas na célula unitária continuam mudando de conformação.

Resumindo o que foi observado é possível identificar duas transições de fase sofridas pelo cristal de DALA uma entre 240 K e 230 K da qual existem informações na literatura [29,30,31] e outra entre 150 K e 120 K, onde nada foi reportado. Devido à dificuldade em encontrar uma temperatura para a qual as transições de fase ocorrem visto que a espectroscopia Raman não é muito precisa nessa indicação,

futuros experimentos de difração de raios X e constante de dielétrica com temperatura deverão ser realizados. Deve-se acrescentar também que aparentemente as transições ocorrem num grande intervalo de temperatura, o que significa que mesmo com a investigação com outras técnicas experimentais, pode não ser possível definir precisamente as temperaturas de transição de fase.

Com o objetivo de se fazer uma comparação entre o comportamento dos dois diferentes cristais quirais de alanina, faz-se aqui um rápido resumo sobre o que é bem estabelecido na literatura acerca da LALA. O cristal na forma L da alanina apresenta uma série de propriedades não usuais a baixas temperaturas: (i) expansão térmica negativa ao longo do eixo-*c* [17], que é o eixo que possui a mais forte cadeia de ligações de hidrogênio [11]; (ii) uma alta velocidade do som ao longo do eixo-*c* quando comparado com cálculos teóricos [34]; (iii) a não usual dependência com a temperatura da energia da banda infravermelho associada à torção do NH_3^+ [25]; (iv) condutividade térmica anormal [35]; (v) ocorrência de uma possível transição conformacional em aproximadamente 170 K, conforme indicações de medidas de eco-fônon e ressonância magnética nuclear [124,125]. É de se destacar ainda que existem evidências de que ocorra um acoplamento não linear da vibração de torção do NH_3^+ com fônons da rede [112]. Destaca-se também que medidas de luz despolarizada revelaram uma quebra de simetria sutil em aproximadamente 250 K [102]. Medidas Raman mostraram ainda que aparentemente existe uma instabilidade em ~ 220 K e que aparece um modo em ~ 135 cm^{-1} abaixo de 170 K [102]. Na verdade, leves mudanças conformacionais afetando principalmente os grupo NH_3^+ em ~ 220 K e o grupo metil, abaixo de 170 K também foram verificadas [102]. A instabilidade em 220 K pode adicionalmente ser associada a diferentes efeitos como o começo da anomalia na atividade ótica a partir de 250 K [102] e uma ligeira anomalia na frequência da banda de menor energia.

Por um lado, mesmo sem apresentar transições de fase, o comportamento da LALA durante o resfriamento é bastante complexo. Por outro lado, como visto ao longo das últimas seções, a DALA apresenta duas transições de fase com a temperatura, uma em torno de 200 K (com o início das modificações sendo visível já em 250 K) e outra em torno de 150 K (com mudanças nos espectros Raman sendo observadas em temperaturas de até 96 K). Ou seja, as transições de fase na DALA são processos lentos que envolvem necessariamente o arranjo das ligações de hidrogênio, conforme modificações variadas em modos de vibração associados aos grupos NH_3^+ bem como a

mudanças conformacionais, como pode ser visto nas variações dos picos Raman associados ao grupo CH₃. Muitas outras medidas poderão ser realizadas no futuro no cristal de DALA para esclarecer melhor as transições de fase aqui descritas via espalhamento Raman, fornecendo-se assim, um quadro mais amplo sobre o comportamento deste cristal de aminoácido sob condições de baixas temperaturas.

VI – Modos 40 cm⁻¹ e 49 cm⁻¹

Um ponto de grande importância diz respeito ao comportamento dos modos de frequência de 40 e 47 cm⁻¹ com temperatura. Se retornarmos aos espectros da geometria de espalhamento $c(ab)\bar{c}$ perceberemos que estes dois modos não são visíveis nesta configuração. Na geometria de espalhamento $c(aa)\bar{c}$, estes modos estão com baixíssimas intensidades no espectro registrado em 208 K (vide Figura 4.1.9) e, surpreendentemente, quando se resfria a amostra as intensidades diminuem. Mais adiante será visto que os dois picos são visíveis também com baixa intensidade quando o espalhamento é realizado na geometria $b(ac)\bar{b}$ (Figura 4.1.21) e, novamente, as intensidades destes dois picos diminuem com a diminuição da temperatura. Também mais adiante será visto que na geometria $b(cc)\bar{b}$ (Figura 4.1.14) o dubleto 40 - 47 cm⁻¹ apresenta-se com uma intensidade relativamente forte e ao diminuir a temperatura observa-se uma variação das intensidades bem particular. Em estudos realizados na LALA observou-se que as intensidades destas bandas possuíam um comportamento anômalo quando estudados em função da temperatura. Este comportamento foi associado à localização de energia vibracional [108]. Esta localização de energia foi postulada inicialmente por Davydov, e surgiria da interação entre fônons óticos e fônons acústicos [126]. Trabalhos posteriores sugeriram que interações entre fônons óticos apenas também poderiam ser significativas [114]. Segundo estas teorias a chamada “localização dinâmica” quebraria a simetria translacional, mesmo sem existirem impurezas ou defeitos no material. Miglioriet *al.* [108] mostraram que a soma das intensidades das bandas de 42 e 49 cm⁻¹ seguem a estatística de Maxwell-Boltzmann. Entretanto, as intensidades das linhas isoladamente são anômalas. Tal anomalia seria um indicativo da existência da localização dinâmica de energia vibracional.

Posteriormente Vik *et al.* [109] mostraram que de fato a anomalia existe e, além disso, que a razão das intensidades dos dois modos nos espectros Raman polarizados dependem fortemente da orientação do cristal. Curiosamente, a intensidade

das duas bandas no espectro Raman polarizado ao longo do eixo-*c* do cristal de LALA, varia com a temperatura de uma maneira oposta àquela mostrada na Ref. [108] para a geometria de espalhamento *c(bb)a*. Vik *et al.*[109] interpretaram este comportamento como sendo devido ao fortalecimento das ligações de hidrogênio a baixas temperaturas.

Vale a pena acrescentar que em estudos de espalhamento Raman nos mesmos cristais de LALA notou-se que durante a compressão o modo de 48 cm⁻¹ perde intensidade enquanto que o modo de 42 cm⁻¹ fica mais intenso. Fazendo-se um gráfico da intensidade da banda de 42 cm⁻¹ (*I*₄₂) sobre a intensidade da banda de 48 cm⁻¹ (*I*₄₈), ou seja, *I*₄₂/*I*₄₈, percebe-se que esta razão alcança um máximo exatamente em aproximadamente 2,2 GPa. Este é o valor no qual se acredita que o cristal de LALA sofra uma transição de fase com a pressão [127], ou pelo menos onde ocorre uma coincidência nos parâmetros de rede da estrutura cristalina conforme a Ref. [26,27]. De qualquer forma, no estudo aqui apresentado, é bastante curioso o fato de que estas duas bandas diminuam de intensidade com o decréscimo da temperatura.

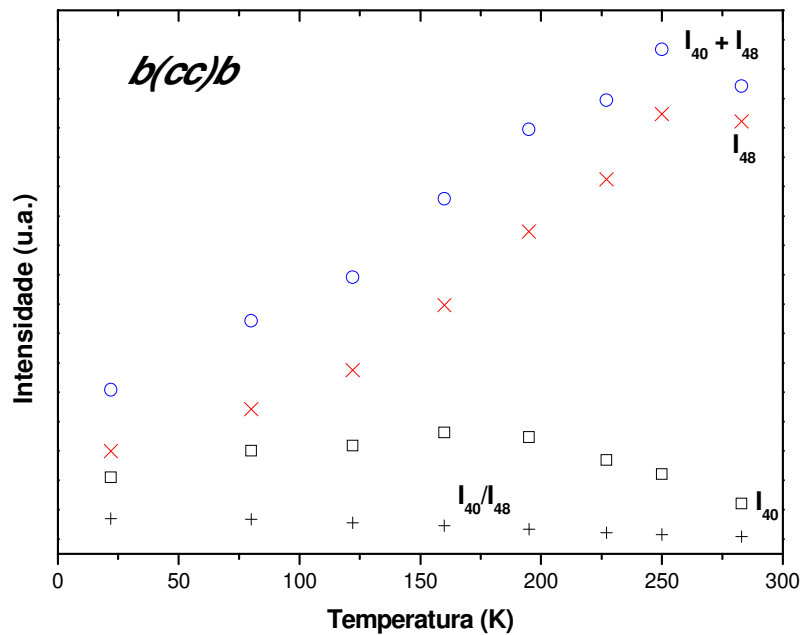


Figura 4.1.56 – Comportamento da intensidade Raman dos modos 40 e 47 cm⁻¹ em função da temperatura na geometria *b(cc)b̄*.

Na geometria de espalhamento *b(cc)b̄* (Figura 4.1.14) destacam-se os modos de mais baixa frequência observados em 40 e 47 cm⁻¹. Vimos na discussão acima para os espectros da geometria *c(aa)c̄* que a intensidade desses modos possui um

comportamento anômalo, não apenas na DALA, mas também na LALA. Observando-se a Figura 4.1.14 é possível perceber que inicialmente o modo de 47 cm^{-1} aparece como um pico com aproximadamente seis vezes a intensidade do modo de 40 cm^{-1} . À medida que a temperatura é diminuída o pico de mais baixa frequência vai aumentando de intensidade em relação ao pico de 47 cm^{-1} , de tal modo que no espectro registrado em 22 K, as intensidades dos dois picos é aproximadamente a mesma (uma diferença de $\sim 25\%$), a Figura 4.1.56 ilustra esse comentário. É interessante notar que num estudo realizado na LALA mostrou-se um comportamento similar ao aqui apresentado: uma diminuição da intensidade do modo de mais alta frequência e um aumento da intensidade do modo de menor energia na mesma geometria de espalhamento analisada nesta seção, isto é, $b(cc)\bar{b}$ [109].

Sobre a intensidade das bandas associadas aos modos da rede, um comentário se faz necessário neste ponto do trabalho. Os autores da ref. [106] afirmaram que as intensidades dos modos da rede da LALA não são sensíveis a variações de temperatura. Entretanto, no mesmo trabalho em que eles fazem tal afirmação é possível verificar a existência de variação de intensidades relativas de modos da rede. O fato é que para o cristal de DALA, como se viu ao longo das últimas seções, claramente muitos destes modos são sensíveis à variação de temperatura. Em particular, no que diz respeito os modos em 39 e 47 cm^{-1} , cujo comportamento já foi discutido para as geometria $c(aa)\bar{c}$ e $b(cc)\bar{b}$, observa-se que no espectro registrado em 290 K na geometria $a(bb)\bar{a}$ estas bandas possuem uma intensidade grande, quando comparado com a intensidade dos outros modos nesta região (Figura 4.1.10 e 12). Entretanto, com a diminuição da temperatura percebe-se que a intensidade relativa destes primeiros vai diminuindo quando comparado à intensidade dos demais modos. Em particular, a banda originalmente observada em 39 cm^{-1} vai diminuindo de intensidade com o resfriamento e quando a temperatura atinge 22 K, a referida intensidade é praticamente zero. Este comportamento é similar ao visto na geometria $c(aa)\bar{c}$, onde a banda de mais baixa energia possui uma intensidade que tende a zero em baixas temperaturas, mas contrário ao comportamento verificado na geometria $b(cc)\bar{b}$, no qual as duas bandas, no espectro de 22 K, aparecem quase com a mesma intensidade. Assim, resumindo o comportamento das bandas anômalas de mais baixa frequência nas geometrias de espalhamento das representações totalmente simétricas do grupo D_2 podemos afirmar que: (i) para as geometrias $c(aa)\bar{c}$ e $a(bb)\bar{a}$, quando a amostra é resfriada, a

intensidade da banda de mais baixa frequência tende a ir a zero; (ii) para a geometria $b(cc)\bar{b}$ a intensidade da banda de mais baixa frequência tende a ser igual à da outra banda com o abaixamento da temperatura.

4.1.3. Espalhamento Raman da D-alanina a Altas Pressões

Nesta seção discutiremos o comportamento do cristal de DALA submetido a altas pressões sob o ponto de vista da espectroscopia Raman. Foram realizadas duas séries de medidas nos cristais de D-alanina. Na primeira medida foi utilizada a mistura etanol-metanol na proporção 1:4 como líquido compressor (capítulo 3, seção 3.3), com a amostra sendo submetida até pressões de cerca de 5 GPa. Na segunda medida foi utilizado como líquido compressor o gás Argônio, e a amostra foi submetida a pressões de até 14 GPa.

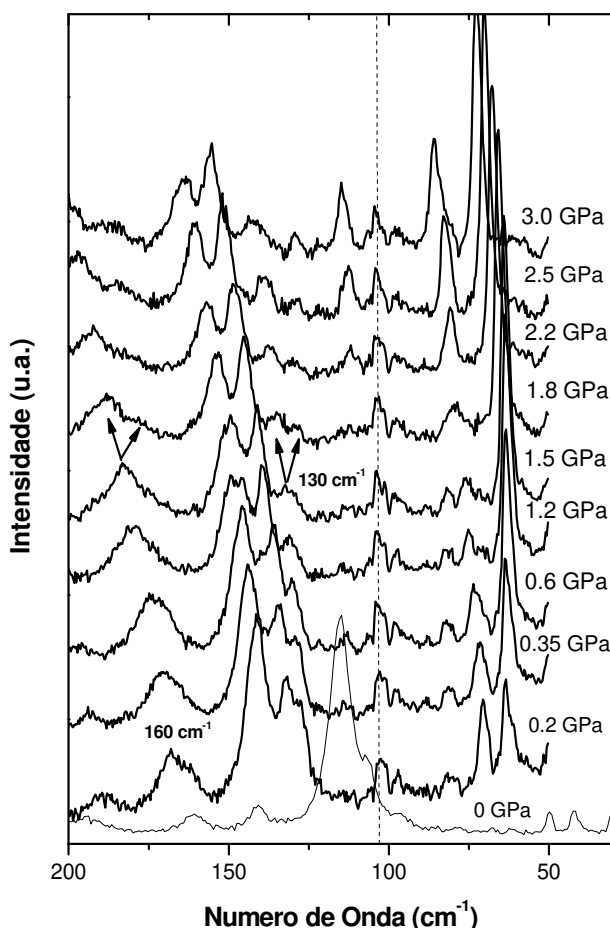


Figura 4.1.57 - Espectros Raman da DALA no intervalo de frequência entre 50 e 200 cm^{-1} para diversas pressões entre 0.2 e 3.0 GPa tendo como líquido compressor a mistura etanol-metanol. A linha tracejada indica um possível plasma do laser de Ar^+ .

A Figura 4.1.57 apresenta os espectros Raman de um cristal de DALA tomados no intervalo espectral entre 50 e 200 cm^{-1} e pressões entre 0.2 e 3.0 GPa. Esta região, como anteriormente comentado, contém os modos da rede e, portanto, é bastante sensível às mudanças de simetria da célula unitária. No espectro de 0.2 GPa observa-se a existência de diversas bandas que vão aumentando de frequência à medida que a pressão aumenta. Na região entre 120 e 150 cm^{-1} no espectro de 0.2 GPa claramente são observadas três bandas. Durante a compressão estas três bandas vão se separando, obviamente, por possuírem diferentes taxas de variação da frequência com a pressão ($d\omega/dP$). Entretanto, entre 1.5 e 1.8 GPa uma banda em torno de 130 cm^{-1} se separa em duas e como em outras situações similares podemos interpretar esse fato como consequência de uma transição de fase sofrida pelo cristal nesse intervalo de pressão.

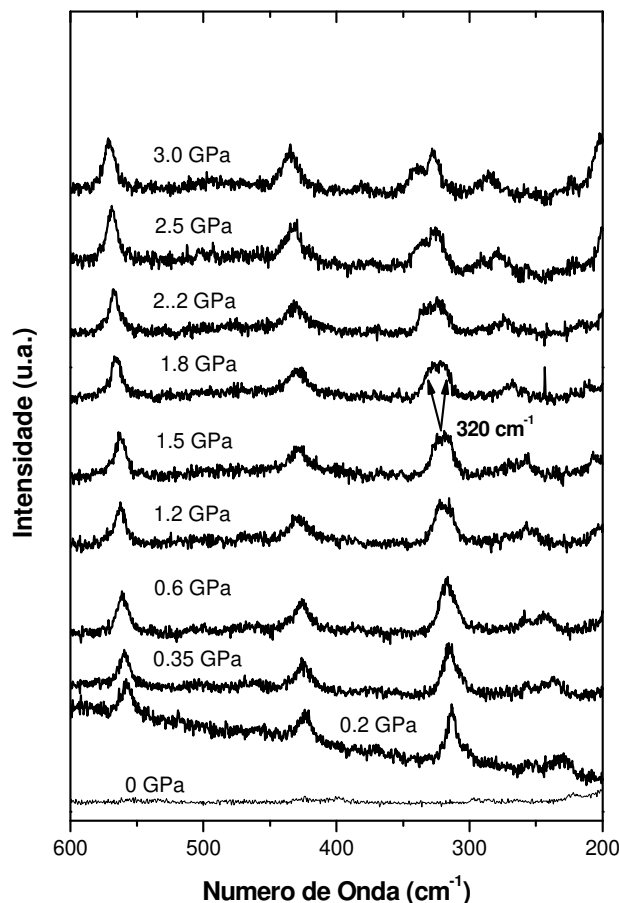


Figura 4.1.58 - Espectros Raman da DALA no intervalo de frequência entre 200 e 600 cm^{-1} para diversas pressões entre 0.2 e 3.0 GPa tendo como líquido compressor a mistura etanol-metanol.

Embora a ocorrência dessa mudança de fase seja clara, teria sido interessante também observar os dois modos com frequências menores de 50 cm^{-1} ; por uma limitação devida a um grande espalhamento quase elástico neste experimento, tal observação não foi possível.

É de se destacar também a separação da banda que no espectro de 0.2 GPa encontra-se em torno de 160 cm^{-1} , e que está associada à torção do CO_2^- , $\gamma(\text{CO}_2^-)$. Até a pressão de 1.5 GPa a referida banda aparece ligeiramente deformada, mas claramente pode ser vista como um singleto. Entretanto, a partir de 1.8 GPa a banda se separa em duas, com a nova banda permanecendo no espectro como um pico de baixa intensidade até a pressão de 3.0 GPa. A duplicação dessa banda pode ser vista como outra evidência de que o cristal de DALA sofre uma transição de fase entre 1.5 e 1.8 GPa.

A Figura 4.1.58 apresenta os espectros Raman de um cristal de DALA tomados no intervalo espectral entre 200 e 600 cm^{-1} e pressões entre 0.2 e 3.0 GPa. Nesta região são vistas três bandas principais. A primeira é verificada em torno de 320 cm^{-1} no espectro de mais baixa pressão. Observe-se que esta banda está presente nos espectros das geometrias de espalhamento $b(cc)\bar{b}$ e $b(ac)\bar{b}$, como visto na discussão na seção anterior, mas está ausente dos espectros de outras geometrias de espalhamento, como em $a(bc)\bar{a}$ e $c(aa)\bar{c}$. Aumentando-se a pressão é possível observar que a referida banda vai ficando mais larga e entre 1.5 e 1.8 GPa ela se separa em duas. As bandas observadas em 420 e em 560 cm^{-1} apresentam *blue-shift* com a pressão, mas não se separam em duas como ocorre com a banda em 320 cm^{-1} . De qualquer forma, a separação dessa última banda pode ser considerada uma evidência adicional de que o cristal sofre uma transição de fase no intervalo de pressão entre 1.5 e 1.8 GPa.

Um segundo experimento foi realizado com um cristal de DALA submetido a altas pressões tendo como meio compressor o gás Argônio. As medidas neste segundo experimento foram feitas com pressões entre 0 e 14 GPa. No intervalo entre 0 e 3.2 GPa não se registrou nenhum espectro Raman, mas os resultados referentes a estas pressões já foi discutido nos parágrafos anteriores.

A Figura 4.1.59 apresenta os espectros Raman de um cristal de DALA tomados no intervalo espectral entre 30 e 600 cm^{-1} e pressões entre 0 e 12.6 GPa. Um detalhe importante é que quando se compara o espectro em 3.0 GPa das Figuras 4.1.57 e 4.1.58 com o espectro de 3.2 GPa da Figura 4.1.59 percebe-se que eles são bem distintos. Isso

não significa que esteja ocorrendo uma mudança de fase entre 3.0 e 3.2 GPa. De fato, no experimento que deu origem às Figuras 4.1.57 e 4.1.58 registraram-se espectros Raman até cerca de 5.0 GPa, embora acima de 3.0 GPa (que não foram mostrados) não tenham sido observadas grandes mudanças. A justificativa para as diferenças entre os espectros de 3.0 GPa na Figura 4.1.57 e de 3.2 GPa na Figura 4.1.59 é o fato de que se referem a amostras diferentes com diferentes geometrias de espalhamento. O importante é que com o primeiro experimento se descobriu a ocorrência de uma transição de fase entre 1.5 e 1.8 GPa e agora, com os espectros Raman da Figura 4.1.59, pode-se analisar o que acontece com o cristal para pressões superiores a 3.2 GPa.

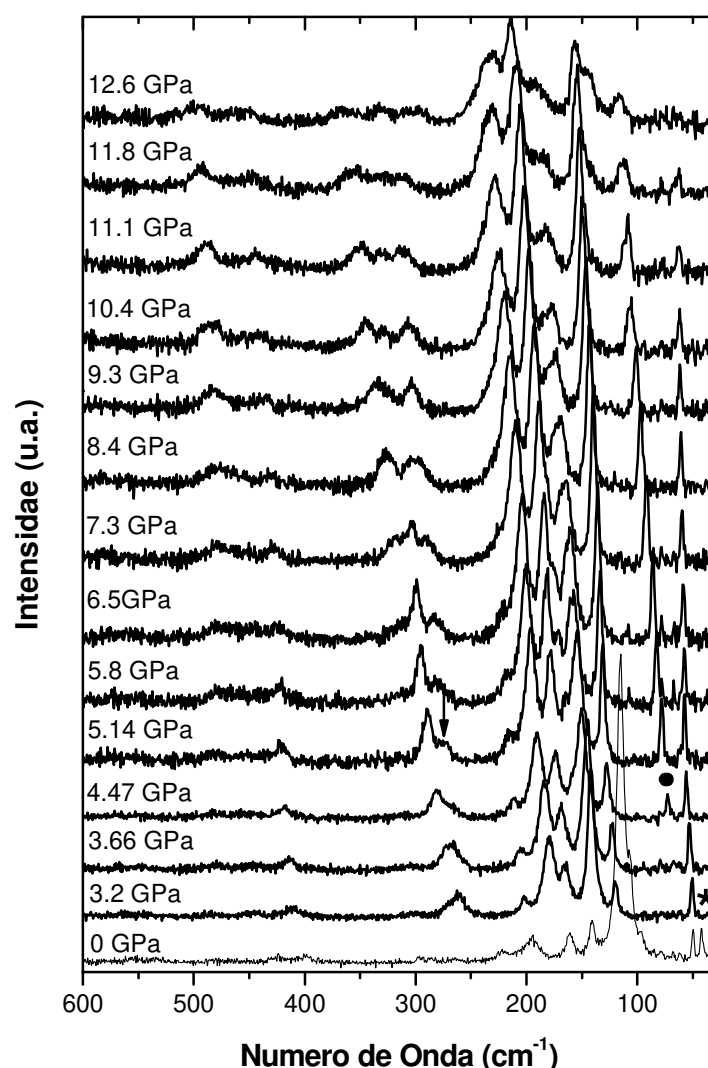


Figura 4.1.59 - Espectros Raman de um cristal de DALA no intervalo espectral entre 30 e 600 cm⁻¹ para diversas pressões no intervalo entre 0 e 12.6 GPa, tendo como meio compressor gás Argônio.

Verificando o espectro Raman polarizado na geometria de espalhamento $b(cc)\bar{b}$, conforme discussão na seção referente aos efeitos de temperatura, nota-se dois picos de baixa frequência em aproximadamente 45 e 50 cm^{-1} . Lembramos que no estudo de espectroscopia Raman realizado no cristal de LALA com pressão observou-se que os modos de 42 e 46 cm^{-1} mudavam de intensidades relativas, mas permaneciam visíveis até os mais altos valores de pressão [127,128]. Aqui, pelo contrário, o pico de mais baixa frequência, que no espectro de 0 GPa encontra-se em 45 cm^{-1} , não é mais visível no espectro de 3.2 GPa (asterisco no espectro em 3.2 GPa). O desaparecimento desse pico deve estar associado à transição de fase discutida anteriormente, com os resultados do primeiro experimento.

Aumentando-se posteriormente a pressão entre 3.2 e 3.66 GPa não se observa nenhum efeito importante nos espectros da DALA. Contudo, entre 3.66 e 4.47 GPa observa-se o aparecimento de um pico em torno de 70 cm^{-1} (circulo na Figura 4.1.59) que claramente não estava presente nos espectros anteriores. À medida que a pressão vai aumentando a intensidade deste novo pico também é aumentada, atingindo um máximo no espectro de 8.4 GPa. O aparecimento deste pico com baixo número de onda pode ser associado a uma transição de fase sofrida pelo cristal de DALA entre 3.7 e 4.4 GPa. De fato, claramente trata-se de um novo modo da rede que aparece neste intervalo de pressão, o que implica numa diferente simetria da célula unitária. Outra mudança de interesse nos espectros apresentados na Figura 4.1.59 é o aparecimento de uma banda em aproximadamente 280 cm^{-1} . Embora esta não possa ser considerada uma banda associada a um modo da rede, mas sim a um modo interno da molécula de alanina, ela pode ser vista como um indício adicional da ocorrência da transição de fase. Tal banda permanece visível nos espectros Raman registrados para valores mais elevados de pressão.

É interessante destacar que o novo modo que surge entre 3.7 e 4.4 GPa vai aumentando de intensidade à medida que a pressão aumenta atingindo um máximo em torno de 9 GPa. Isso indica que o novo modo é consequência de um fenômeno intrínseco ao cristal, ou seja, não se trata de um efeito provocado pela rotação do cristal no interior da célula de pressão. De fato, se a orientação do cristal fosse variada durante o experimento (fato não verificado) seria possível verificar o aparecimento de modos de outra geometria de espalhamento que, eventualmente, poderiam ser confundidos com

novos modos de vibração. Nos experimentos apresentados nesta tese, esta hipótese está completamente descartada.

Foi observado também uma banda em $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$ no espectro de 3.66 GPa na Figura 4.1.59. Neste valor de pressão a banda é relativamente simétrica, mas no espectro de 4.4 GPa ela já aparece ligeiramente deformada. No espectro registrado em 5.14 GPa (seta), claramente são observadas duas bandas, o que mostra que ocorre um *splitting* que também está relacionado à transição de fase 3.7 – 4.4 GPa. Vale destacar também que esta banda, para pressões mais altas ainda, se separa mais uma vez, ou seja, aparecem três picos onde só existiam duas bandas. A princípio poder-se-ia pensar que se trata de uma transição de fase adicional, mas uma vez que não ocorre nenhuma mudança significativa na região dos modos da rede no mesmo intervalo de pressão, essa ideia pode ser desprezada.

A Figura 4.1.60 apresenta os espectros Raman de um cristal de DALA tomados no intervalo espectral entre 700 e 1300 cm^{-1} e pressões entre 0 e 14.1 GPa. Nesta região espectral as mudanças relacionadas à transição de fase entre 3.7 e 4.4 GPa não são muito claras. De qualquer maneira percebe-se que o modo em torno de 1230 cm^{-1} no espectro registrado em 3.2 GPa (seta para baixo) vai dobrando à medida que a amostra é comprimida. Outro detalhe importante diz respeito ao espectro obtido com a pressão em 14.1 GPa. Qualitativamente ele é bem diferente do espectro obtido em 13.3 GPa, o que também poderia sugerir uma transição de fase entre estes dois valores de pressão. Nesse ponto é importante fazer referência ao trabalho de Funnelle *et al* [27], onde os autores mostraram que em 15 GPa o cristal de LALA sofre uma transição de fase reversível para um estado amorfo. De fato, esta foi a primeira indicação de que um cristal de aminoácido sofra amorfização, ou seja, perda a ordem de longo alcance. Como tal fenômeno ocorreu com a enantiômero L, não fica descartada a possibilidade de que o mesmo ocorra com a forma D.

Entretanto, a afirmação de que o cristal de DALA esteja sofrendo uma transição de fase entre 13.3 e 14.1 GPa não pode ser feita por dois motivos: (i) o espectro que cobre a região dos modos da rede ficou bastante ruidoso na pressão de 14.1 GPa (não apresentado), o que impediu qualquer conclusão sobre o comportamento dos picos de baixa frequência; (ii) as linhas de luminescência R1 e R2 do rubi, que servem para calibrar a pressão e controlar a hidrostaticidade no interior da câmara de pressão,

encontravam-se ligeiramente deformadas. Isso significa que a hidrostaticidade na célula de pressão em 14,1 GPa não estava adequada para descartarmos qualquer possibilidade de grandes componentes de pressão uniaxial sobre a amostra. Como consequência, não poderemos afirmar que esteja ocorrendo uma transição de fase no cristal de DALA entre 13.3 e 14.1 GPa, ficando como sugestão de um trabalho futuro o estudo do material a pressões hidrostáticas mais altas do que as alcançadas aqui.

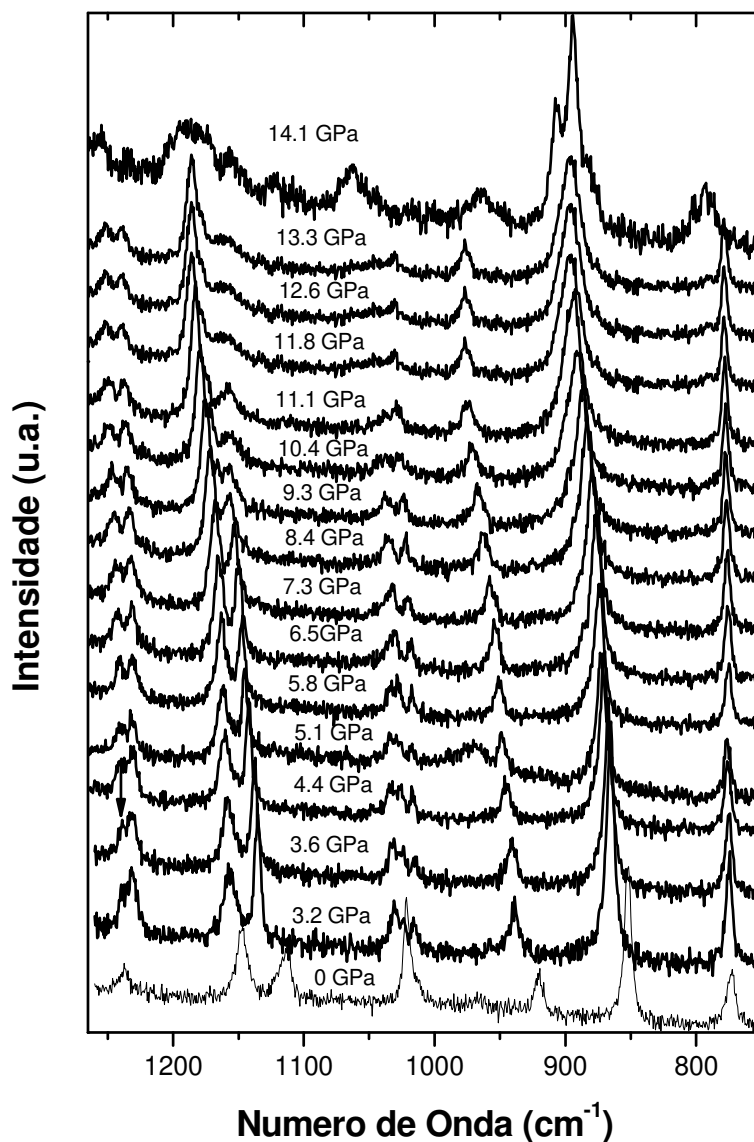


Figura 4.1.60 - Espectros Raman de um cristal de DALA no intervalo espectral entre 30 e 600 cm^{-1} para diversas pressões no intervalo entre 0,0 e 12,6 GPa, tendo-se como meio compressor o gás Argônio.

Comparando-se esse resultado – a transição de fase na DALA entre 3.7 e 4.4 GPa – com o resultado conhecido para LALA, uma diferença é detectada: no intervalo

de pressão no qual ocorre a mudança de fase na DALA (3.66 e 4.47 GPa), nada é verificado para a LALA. De fato, segundo o trabalho da Ref. [27] a estrutura ortorrômbica da LALA seria estável até próximo de 15 GPa, diferentemente do que foi reportado pela Ref. [128], que mostrou uma mudança estrutural em 2,2 GPa. De fato, segundo Funnelle *et al*[27] o que ocorreria em 2.2 GPa seria uma coincidência acidental entre dois parâmetros da rede cristalina da LALA, o que induziria a se acreditar que o cristal sofre uma transição de fase de uma estrutura ortorrômbica para uma estrutura tetragonal. De uma forma ou de outra, ou seja, havendo uma transição de fase na LALA em 2.2 GPa ou apenas uma transição cristal \rightarrow amorfo em 15 GPa, esses resultados são claramente diferentes dos resultados observados quando a DALA é submetida a altas pressões, que é parte do trabalho descrito nesta tese.

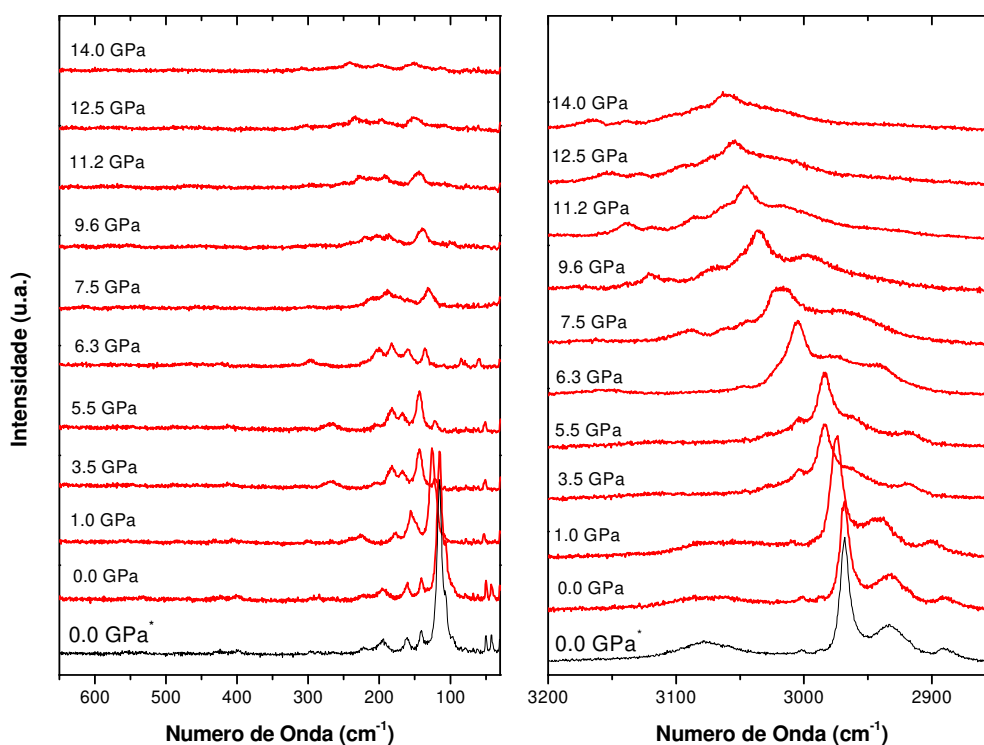


Figura 4.1.61 – Espectros Raman do cristal de DALA no ciclo de decompressão nas regiões 30-650 cm^{-1} e 2850-3200 cm^{-1} . 0.0 GPa* representa o espectro a pressão atmosférica antes da compressão.

Quando a pressão foi liberada o espectro Raman obtido a condições ambientes antes do início do experimento foi recuperado. A Figura 4.1.61 mostra os espectros Raman do cristal de DALA na região de 30 a 650 cm^{-1} e 2850 e 3200 cm^{-1} quando a pressão foi liberada gradualmente e por comparação mostramos o espectro obtido à

pressão ambiente antes da compressão. Está claro que cristal de DALA recupera sua estrutura inicial visto que os espectros 0.0 GPa (pressão atmosférica após a compressão) e 0.0 GPa* (pressão atmosférica antes da compressão) são equivalentes, esse comportamento é similar ao observado para seus congêneres LALA [128] e DLA [129] (próxima seção). Tal comportamento, que também é encontrado em outros cristais de aminoácidos como a α -glicina [130], é chamado de reversibilidade da transição, portanto as transições observadas na DALA são todas reversíveis como podemos ver pela Figura 4.1.61.

4.2. Medidas no cristal de DL-alanina

4.2.1. Espalhamento Raman com pressão hidrostática

Na seção anterior analisamos o comportamento do cristal de DALA submetido a condições de altas pressões sob a visão da espectroscopia Raman. As mudanças foram analisadas e comparadas com os resultados obtidos para LALA. Nesta seção será feita uma análise do comportamento dos espectros Raman do cristal de DL-alanina (DLA). Desta forma espera-se concluir um estudo geral sobre os cristais de L-, D- e DL-alanina submetido a condições extremas de pressão, bem como se tentar construir um quadro geral sobre o tema.

A Figura 4.2.1 apresenta os espectros Raman do cristal de DL-alanina (DLA) na região de 50 – 650 cm^{-1} para pressões entre 0 e 15 GPa. Como já discutido em outros pontos desta Tese, nesta região espectral temos as bandas associadas com os modos da rede e alguns modos internos da molécula tais como a torção do íon carboxila, $\tau(\text{COO}^-)$, a torção do grupo metila mais deformação do esqueleto, $\tau(\text{CH}_3) + \delta(\text{C}^\alpha\text{C}^\beta\text{N})$, e o *rocking* do íon carboxila, $\rho(\text{COO}^-)$, com números de onda 180 cm^{-1} , 408 cm^{-1} e 543 cm^{-1} , respectivamente [110,129].

Conforme analisado nas seções anteriores, modificações nos modos vibracionais encontrados na região coberta pela Figura 4.2.1 podem estar associadas a transições de fase sofridas pelo cristal. Além de fornecer informação, durante as transições, sobre modificações nas ligações de hidrogênio através da análise dos modos de torção do NH_3^+ e/ou *rocking* do COO^- , por exemplo.

As principais mudanças observadas nos espectros entre 0 GPa e 1.1 GPa são as fortes alterações nas intensidades dos picos em 98 cm^{-1} e 116 cm^{-1} (setas para cima na

Figura 4.2.1). Este comportamento foi relacionado a mudanças conformacionais das moléculas de alanina dentro da célula unitária. De fato, isso corrobora as modificações observadas na região de $2800 - 3250 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.2.2) que é característica das bandas associadas aos estiramentos de CH e CH_3 e que é bastante sensível a mudanças conformacionais. Na Figura 4.2.2, observamos que a banda indicada por uma seta em 0 GPa perde intensidade quando a pressão chega a 1.1 GPa e também que dois picos bem próximos, assinalados com quadrados, sofrem uma separação quando a pressão alcança 1,1 GPa.

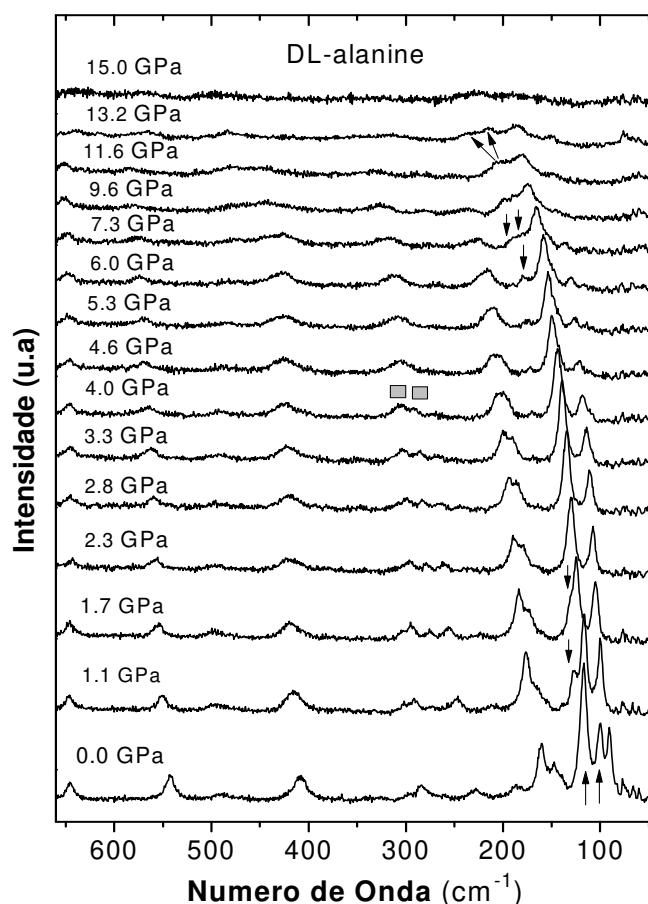


Figura 4.2.1 - Espectro Raman do cristal de DL-alanina de $50\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ para pressões variando de 0 a 15 GPa.

Um aumento adicional na pressão revela mais modificações na região de baixo número de onda no espectro Raman. Entre 1.1 e 2.3 GPa, uma banda em 127 cm^{-1} (assinalada com setas para baixo na Figura 4.2.1) desaparece acima de 2.3 GPa. Comparando os espectros em 0 e 2.3 GPa, vemos que a região onde havia três picos em condições ambiente agora se observa apenas dois em altas pressões. O desaparecimento

de picos na região dos modos da rede (baixo número de onda) pode ser interpretado como transições de fase sofrida pelo cristal (mudança de simetria da célula unitária). Tal transição de fase pode estar associada a ligeiras mudanças conformacionais dos grupos do carbono alfa, C^αH, e da cadeia lateral, CH₃, o qual é percebido como leves mudanças nas intensidades das bandas na região espectral de 2800 a 3200 cm⁻¹ entre 1.7 e 2.3 GPa (Figura 4.2.2).

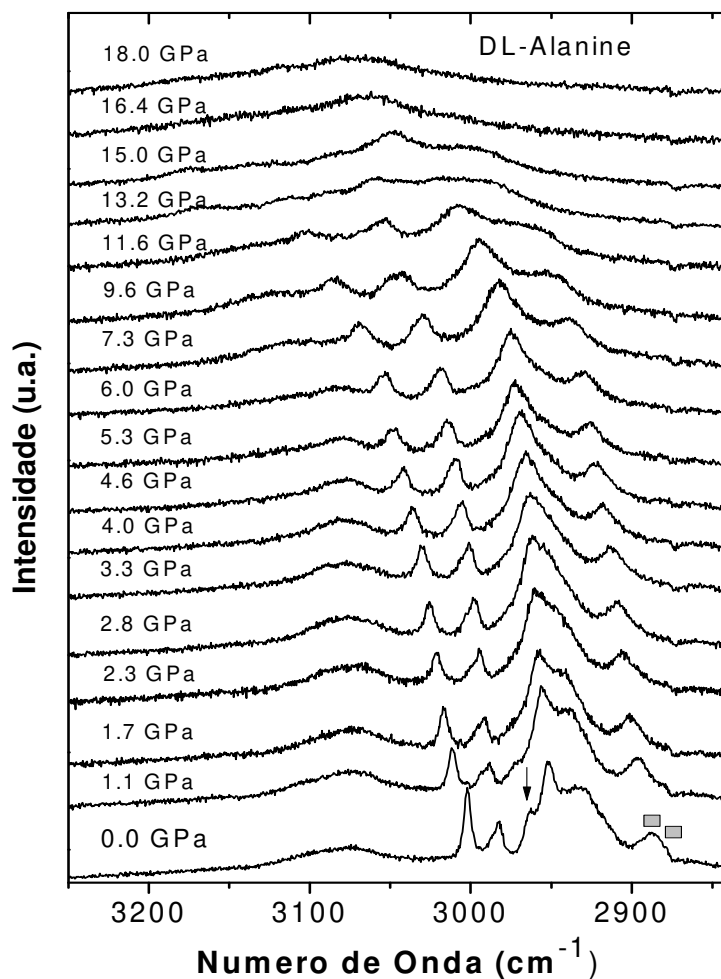


Figura 4.2.2 - Espectro Raman do cristal de DLA de 2850-3250 cm⁻¹ para pressões variando de 0 a 18 GPa, quadrados são picos muito próximos que se separam entre 0 e 1.1 GPa.

Neste ponto é importante comparar os resultados até aqui expostos com aqueles obtidos para o cristal de LALA sob altas pressões utilizando espectroscopia Raman e difração de raios X [128]. Tais resultados mostram que em torno de 2.2 GPa o cristal de LALA sofre uma transição de fase estrutural passando da estrutura

ortorrômbica para tetragonal [127,128]. Como já havia sido comentado na seção anterior é importante destacar que num estudo posterior, sugeriu-se que de fato a LALA não sofre a transição de fase em 2,2 GPa, sendo essa “aparente transição” o resultado de uma coincidência acidental entre os parâmetros cristalográficos a e b exatamente neste valor de pressão [27]. Estudos adicionais talvez sejam necessários para se definir o que realmente ocorre em 2,2 GPa. Embora, a transição de fase sofrida pelo cristal de DLA seja em um valor de pressão (2,3 GPa) similar aquele para LALA, não é possível determinar apenas com resultados de espectroscopia Raman se a nova fase do cristal de DLA a altas pressões tem também simetria tetragonal ou se eventualmente o cristal permanece com simetria ortorrômbica. Como já foi mencionado, os resultados obtidos para o cristal de DALA contrastam fortemente com as observações feitas aqui para o cristal de DLA e aqueles resultados reportados na literatura para o cristal de LALA [27,127,128].

Aumentando a pressão ainda mais, observamos que até 4 GPa não há nenhuma mudança relevante, de acordo com as Fig. 4.2.1 e 4.2.2, a não ser um aumento na largura de linha dos modos associados com $\tau(\text{CH}_3) + \delta(\text{C}^\alpha\text{C}^\beta\text{N})$ em 408 cm^{-1} e com o $\rho(\text{COO}^-)$ em 543 cm^{-1} o que indica uma certa desordem relacionada a essas unidades. Por outro lado, entre 4.0 e 4.6 GPa uma modificação é observada em 300 cm^{-1} , que é a região característica da deformação do esqueleto ($\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-C}$) da molécula [131]. No espectro tomado em 4 GPa observam-se duas bandas em 290 cm^{-1} e 305 cm^{-1} (marcadas com quadrados na Figura 4.2.1) enquanto que no espectro tomado em 4.6 GPa essas bandas tornam-se um único modo. Este modo permanece visível até a pressão de 11.6 GPa. Na mesma faixa de pressão são observadas modificações em outras regiões espectrais que são analisadas a seguir.

As faixas espectrais de 700 a 1200 cm^{-1} e de 1370 a 1650 cm^{-1} são mostradas nas Figuras 4.2.3 e 4.2.4, respectivamente. Essas regiões possuem a maioria das vibrações características relacionadas aos grupos que formam a molécula de DLA. Na Fig 4.2.3 é possível observar um modo em 1014 cm^{-1} associado com o estiramento de $\text{C}^\alpha\text{C}^\beta\text{N}$, assinalado por uma seta para baixo no espectro a 0 GPa, desaparece para pressões entre 4 e 4.6 GPa. Ao passo que na Figura 4.2.4 vemos que há uma notável mudança de intensidade nos modos relacionados à deformação assimétrica do grupo metila, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, em 1460 cm^{-1} e à deformação simétrica de íon amônia $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$ em 1520 cm^{-1} nesta mesma faixa de pressão. Tais alterações permanecem até 5.3 GPa onde os dois

modos tornam-se degenerados (única banda). Embora muitas mudanças espectrais ocorram ao redor de 4.6 GPa não podemos afirmar que uma transição de fase estrutural ocorre devido ao fato de que não é observado nenhum efeito relevante sobre modos da rede (Figura 4.2.1) nesta faixa de pressão.

De qualquer forma, um aspecto importante do experimento que deve ser destacado é o fato de que as medidas realizadas na DLA com pressão tiveram como líquido compressor o gás Argônio. Este meio compressor fornece uma hidrostaticidade muito melhor do que o nujol. Enquanto o nujol geralmente é considerado hidrostático apenas até cerca de 5 GPa, o gás Argônio pode ser considerado bem hidrostático até 10 GPa aproximadamente, enquanto que quase-hidrostático até 20 GPa [77]. Certamente, as mudanças espectrais observadas em torno de 4.6 GPa nada têm a ver com falta de hidrostaticidade.

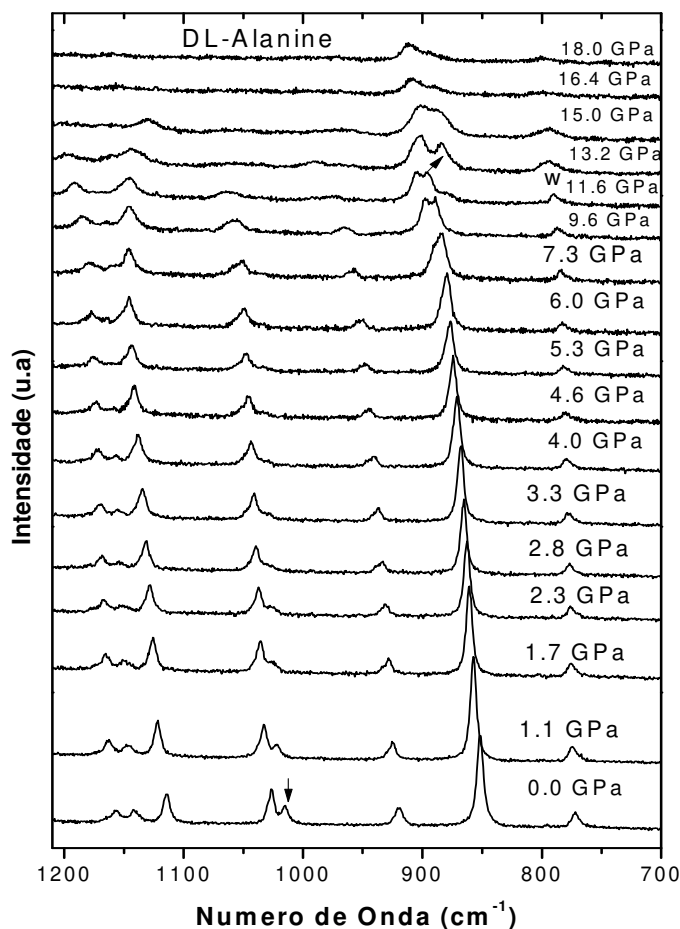


Figura 4.2.3 - Espectro Raman do cristal de DLA entre 700 e 1200 cm^{-1} para pressões variando de 0 a 18 GPa, “w” no espectro em 11.6 GPa representa o *wagging*COO⁻.

O que pode ser inferido a partir desses resultados é que está ocorrendo uma ligeira conformação da cadeia lateral do amino ácido (grupo CH_3) nesta faixa de pressão. Consideramos mais uma vez os resultados já conhecidos para o cristal de LALA [127,128] e os observados neste trabalho para o cristal de DALA sob condições de altas pressões, em conjunto com os resultados apresentados a partir das Figuras 4.2.3 e 4.2.4 com o objetivo de comentá-los a seguir.

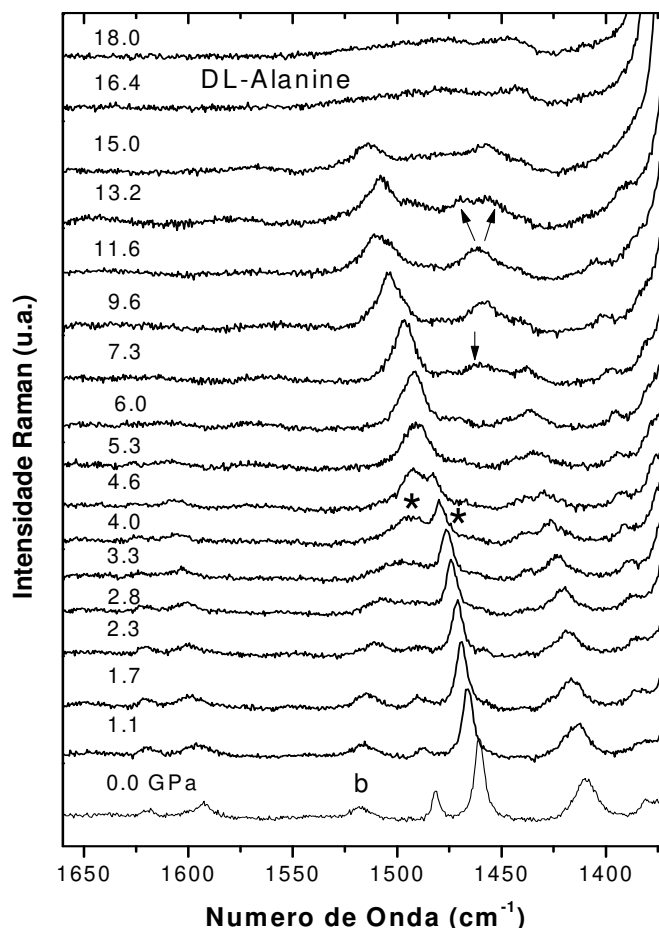


Figura 4.2.4 - Espectro Raman do cristal de DLA região entre 1370 e 1650 cm^{-1} para pressões variando de 0 a 18 GPa, “b” no espectro em 0 GPa significa *bending* do NH_3^+ e os asteriscos no espectro em 4 GPa identificam bandas associadas a deformação de CH_3 e *bending* de NH_3^+ .

O cristal de LALA sofre uma segunda transição de fase estrutural, da fase tetragonal para a fase monoclinica em 9 GPa [128], enquanto nossos resultados sustentam uma transição para o cristal DLA abaixo de 7 GPa e para o cristal de DALA não há evidências de qualquer transição acima de 5 GPa. De fato, vamos considerar os

espectros apresentados nas figuras anteriores, começando pelo espectro na região de baixo número de onda. À pressão de 6 GPa observamos um pico de baixa intensidade a cerca de 170 cm^{-1} (seta para baixo Figura 4.2.1).

No espectro tomado a 7.3 GPa está clara a existência de uma banda larga formada por dois modos (setas para baixo Figura 4.2.1), este modo adicional foi interpretado como uma segunda transição de fase sofrida pelo cristal de DLA. É interessante notar que associadas a esta transição de fase ocorrem mudanças no modo correspondente ao estiramento da unidade $\text{C}^\alpha\text{-CH}_3$. Este banda, originalmente localizado em 854 cm^{-1} , claramente se divide em dois picos a partir de 7.3 GPa (seta para cima na Figura 4.2.3) e esses picos continuam se separando para pressões mais altas.

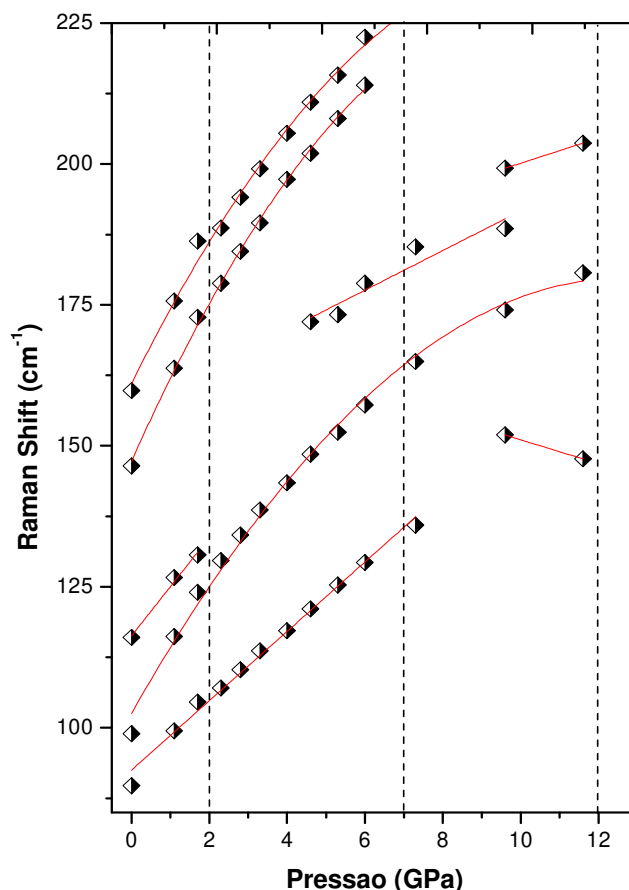


Figura 4.2.5 – Raman *shift* vs. pressão dos modos da rede do cristal de DLA.

Esse efeito é uma consequência das diferentes conformações moleculares a qual alanina é submetida devido à redução da célula unitária. Tal comportamento, divisão da banda correspondente ao $\nu(\text{C}^\alpha\text{-CH}_3)$, não é observado quando um cristal de aminoácido

é estável sob condições de altas pressões [132]. Finalmente, na Figura 4.2.4 uma nova banda em $\sim 1448 \text{ cm}^{-1}$ (seta para baixo) é observada em 7.3 GPa, podendo estar associada ou ao estiramento simétrico de COO^- ou a deformação simétrica de CH_3 .

Quando a pressão alcança 11.6 GPa observamos um aumento na separação das bandas relacionadas ao estiramento da unidade $\text{C}^\alpha\text{-CH}_3$ (seta para cima figura 4.2.3) bem como na largura de linha do modo originalmente associado à deformação de CH_3 . Adicionalmente, quando a pressão chega a 13.2 GPa mudanças bem nítidas são observadas: (i) um impressionante separaçãoem 11.6 GPa da banda observada anteriormente em 170 cm^{-1} (setas para cima Figura 4.2.1); (ii) um desvio para o vermelhoem um dos modos do estiramento $\text{C}^\alpha\text{-CH}_3$ (seta para cima na Figura 4.2.3); (iii) aumento na largura de linha da banda associada com o *wagging* do grupo COO^- (marcada com w na Figura 4.2.3); (iv) a separação de uma banda em 1462 cm^{-1} entre 11.6 e 13.2 GPa (setas para cima Figura 4.2.4); (v) alargamento das bandas na região característica do estiramento de CH e CH_3 (Figura 4.2.2).

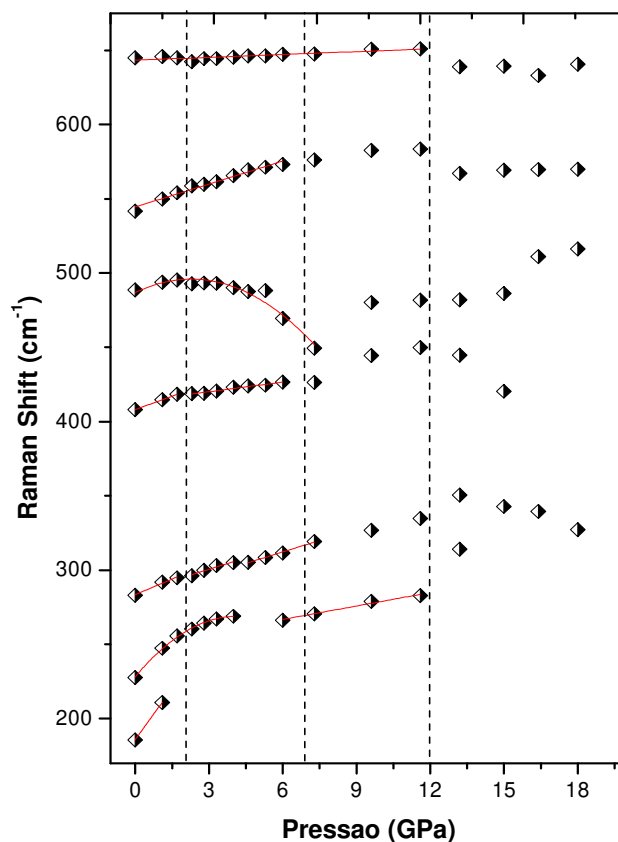


Figura 4.2.6 - Raman *shift* vs. pressão para modos na região $170\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ para o cristal de DLA.

Todas essas alterações apontam para uma terceira transição de fase sofrida pelo cristal de DLA. Infelizmente, a esta altura nenhuma comparação pode ser feita com aqueles resultados previamente obtidos para o cristal de LALA e menos ainda para o cristal de DALA visto que os experimentos para ambos foram realizados até ~ 11 GPa. O comportamento dos modos vibracionais do cristal DLA, obtidos por espectroscopia Raman, sob efeito de pressão é sintetizado nas figuras 4.2.5 a 4.2.8, com gráficos do número de onda *versus* pressão o que permite verificar as mudanças críticas já descritas.

Sumarizamos nossos resultados para o cristal de DLA sob pressão como segue. Usando espectroscopia Raman foi possível inferir mudanças conformacionais na cadeia lateral (CH₃) da DLA na fase cristalina induzidas por pressão que por sua vez é o mecanismo que auxilia nas transições de fase estruturais. Quanto a isso, a mudança conformacional em 1.1 GPa pode ser vista como precursora para a primeira transição de fase ocorrida entre 1.7 e 2.3 GPa. As mudanças conformacionais observadas ~ 4.0 GPa conduzem a uma segunda transição de fase entre 6 e 7.3 GPa. Embora antes da terceira transição de fase (11.6-13.2 GPa) esses tipos de mudanças conformacionais não sejam tão óbvias. Na figura 4.2.2 é possível observar que entre 9.6 e 11.6 GPa há um aumento da largura de linha de todas as bandas de estiramento dos grupos CH e CH₃.

Não podemos deixar de comentar que em cristais de aminoácido as ligações de hidrogênio entre N-H...O têm também um importante papel na estabilidade estrutural. Então vamos observar o modo em 1518 cm⁻¹ associado à deformação do grupo NH₃ (marcado com um b na fig. 4.2.4), que pelo menos até 4 GPa apresenta um desvio para o vermelho sobre pressão, diferentemente dos outros modos. Isso pode ser interpretado como um aumento na rigidez das ligações de hidrogênio com a compressão indicando que tais ligações tornam-se mais curtas. De fato, é importante registrar que sob pressão, existem casos onde todas as ligações de hidrogênio encurtam suas dimensões, como na fase ortorrômbica da L-cisteína até 4.2 GPa [133] e em outros casos onde algumas ligações podem ficar mais curtas ou mais longas do que na configuração a pressão ambiente, como evidenciado nos resultados de difração de raios X em monocristal para α-glicina [134]. Para DLA é conhecido que a rede *head-to-tail* das ligações de Hidrogênio – a mais rígida dentre os aminoácidos [14] apresenta certa complexidade; por exemplo, um dos átomos de oxigênio do íon carboxila participa de uma ligação de hidrogênio, enquanto o segundo participa de duas ligações [94,95]. Tais informações

referem-se à DLA em condições ambientes (pressão atmosférica). Até o presente momento, a estrutura do cristal de DLA sob altas pressões e uma melhor correlação entre o desvio para o vermelho na frequência do modo associado à deformação de NH_3 e a compressão das ligações de hidrogênio não pode ser dada.

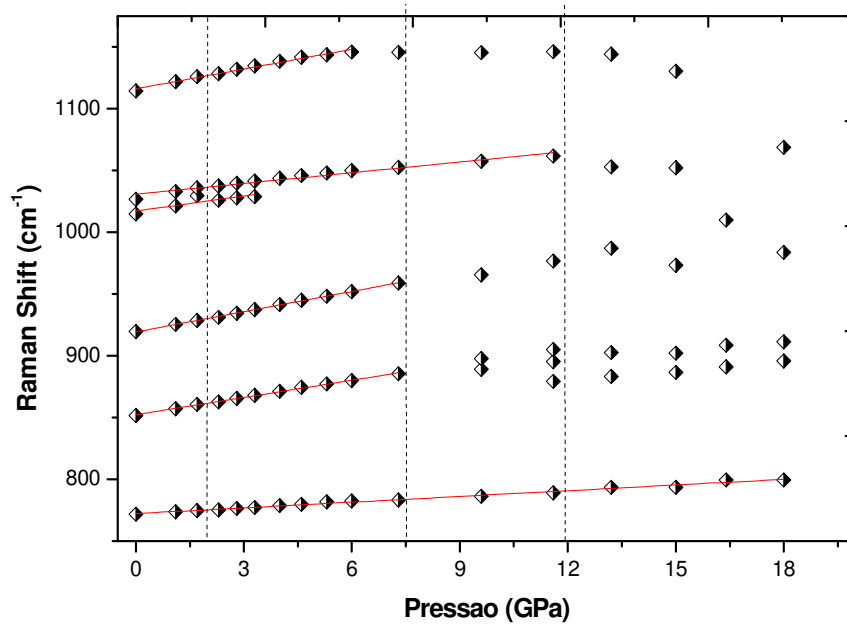


Figura 4.2.7 - Raman *shift* vs. pressão para modos na região $750\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ para o cristal de DLA.

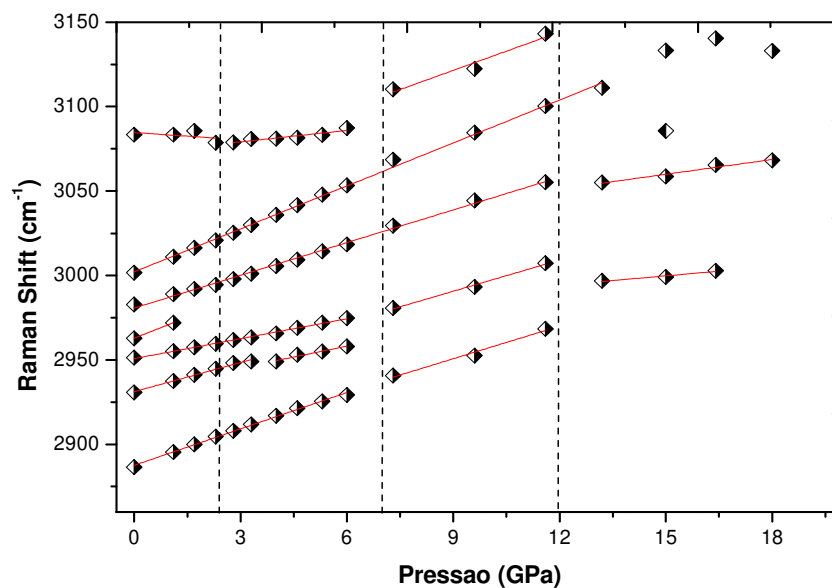


Figura 4.2.8 - Raman *shift* vs. pressão para modos na região $2850\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ para o cristal de DLA.

4.2.2 Espalhamento Raman durante a descompressão

O aspecto mais importante a se analisar nos espectros Raman ao liberar a pressão (ciclo de descompressão) é o que diz respeito à reversibilidade das transições de fase. Os cristais de aminoácidos apresentam comportamentos muito diferentes quando submetidos ao ciclo compressão-descompressão. Por exemplo, os cristais de LALA e β -glicina apresentam transições de fase reversíveis [128,135]. O cristal de γ -glicina, por outro lado, sofre uma transição para a fase δ em 2.74 GPa e se a fase δ é comprimida até 7.8 GPa e depois a pressão for liberada, um novo polimorfo é produzido em 0.62 GPa [130,136]. Além do que, há um claro efeito cinético na transição de fase induzida por pressão na γ -glicina que foi revelado através de medidas de espalhamento inelástico de nêutrons [130,136].

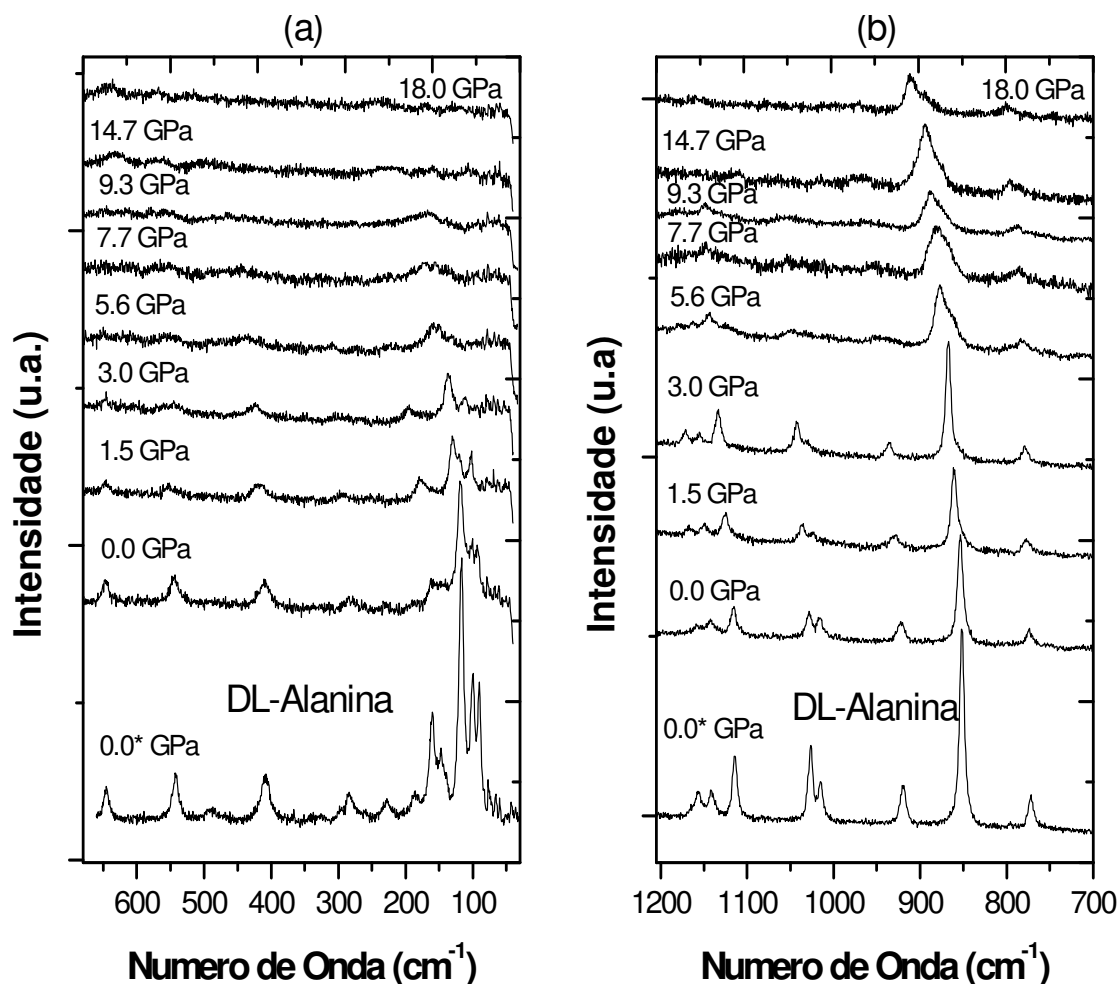


Figura 4.2.9 - Espectro Raman do cristal de DLA variando-se a pressão de 18 a 0 GPa (descompressão) (a) 50-650 cm^{-1} ; (b) 750-1200 cm^{-1} . (*) significa que o espectro foi tomado à pressão atmosférica antes do ciclo de compressão.

Em nossos experimentos com o cristal de DLA sob descompressão encontramos que as mudanças espectrais observadas são reversíveis e todas as fases a baixa pressão são recuperadas. Quando os espectros obtidos após a descompressão são comparados com os espectros obtidos antes de se comprimir o cristal (marcado como 0.0 * GPa) percebe-se que qualitativamente são iguais. Isso mostra que o comportamento sob descompressão do cristal de DLA é similar aquele da LALA e da β -glicina e diferente do comportamento da γ -glicina. Nas figuras 4.2.9 e 4.2.10 são apresentados os gráficos relativos aos espectros Raman nas regiões de interesse, similares aqueles das figuras 4.2.1, 2, 3 e 4, porém, para o ciclo de descompressão.

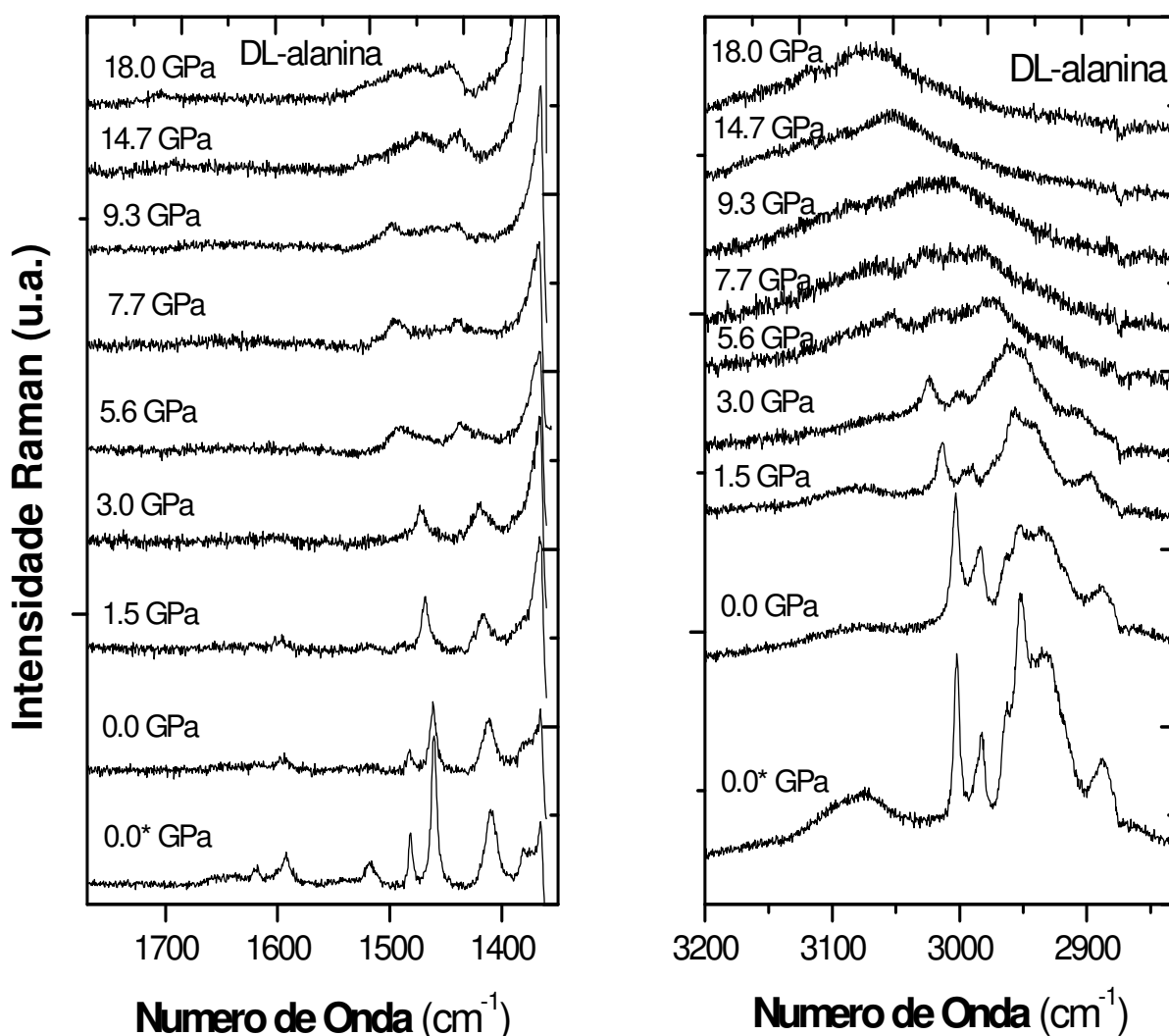


Figura 4.2.10 - Espectro Raman do cristal de DLA variando-se a pressão de 18 a 0 GPa (descompressão) (a) 1370-1700 cm^{-1} ; (b) 2750-3150 cm^{-1} . (*) significa que o espectro foi tomado à pressão atmosférica antes do ciclo de compressão.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS

Com isto finalizamos o capítulo de resultados desta tese, exaltando a riqueza de fenômenos que foram observados neste trabalho e chamando atenção para a necessidade de estudos mais detalhados no intuito de se explicar, por exemplo, a natureza das transições de fase sofridas pelo cristal de DALA bem como o de DLA. Algumas das perspectivas deste trabalho é o uso de outras técnicas como raios-X e/ou constante dielétrica em condições extremas a fim de pormenorizar os as causas dos fenômenos observados.

Neste capítulo reunimos todos os resultados expostos nesta tese a fim de indicar os principais fatos observados e tirar conclusões a cerca dos mesmos e comparar com resultados encontrados na literatura. Realizamos também alguns comentários sobre como os nossos resultados podem estar conectados com a questão biológica que envolve a estabilidade dos aminoácidos quirais e com a violação de paridade e o papel desses fenômenos na evolução dos organismos. Por fim encerramos esse trabalho com as perspectivas tendo em vista complementar o estudo realizado aqui além de propor alguns trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

Começamos salientando a importância do estudo de aminoácidos visto que essas moléculas são os blocos formadores das estruturas proteicas que por sua vez controlam a vida a nível molecular. Portanto, o conhecimento sobre o comportamento desses entes em certas condições químicas (pH, substituição isotópica, etc.) e físicas (temperatura, pressão e/ou ambos) se mostra fundamental no entendimento das funções que essas moléculas participam em organismos complexos, por exemplo. Aqui nos detemos em estudá-las na sua fase sólida sob condições extremas o que nos fornece informações de estrutura, interação e estabilidade.

5.1.1 Espectroscopia infravermelho a baixas temperaturas

Usando as técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho analisamos o espectro vibracional dos aminoácidos D-alanina (DALA) e DL-alanina (DLA) na fase cristalina sob condições extremas de pressão e temperatura. De fato, para o cristal de DALA foram realizadas medidas de espectroscopia infravermelho a baixas temperaturas e espectroscopia Raman a baixas temperaturas e altas pressões hidrostáticas. Enquanto que para o cristal de DLA foram realizadas medidas de espectroscopia Raman sob condições de altas pressões hidrostáticas.

Iniciamos pelos resultados obtidos para o cristal de DALA usando espectroscopia infravermelho com temperaturas variando entre 298 K e 100 K. Os resultados encontrados neste trabalho podem ser comparados com aqueles previamente reportados para os cristais de LALA (forma *L* da molécula de alanina) e DLA (uma mistura de moléculas da forma *D* e *L*) [98]. De fato, encontramos uma similaridade entre os resultados dos três cristais com pequenas diferenças que se demonstram

fundamentais no que diz respeito a estrutura e a interação nos diferentes cristais. Resumimos essas observações como segue:

- A temperatura ambiente, o modo 1013 cm^{-1} de $\nu_{\text{as}}(\text{C}^{\alpha}\text{C}^{\beta}\text{N})$ apresenta-se como uma única banda no espectro infravermelho da DALA o que não ocorre para o cristal de DLA, onde ele é um dubleto. Os cristais de LALA e DALA pertencem a um grupo espacial diferente da DLA (apesar de todos serem estruturas ortorrômbicas) e é essa diferença no ambiente cristalino que causa o *splitting* do modo em questão.
- Ainda a temperatura ambiente, notamos a discrepância entre os modos que formam uma estrutura em torno de 1600 cm^{-1} . Isto está ligado com o arranjo das ligações de Hidrogênio (interação entre as diferentes moléculas na célula unitária) que é diferente para os tres cristais. Para a LALA e DALA temos basicamente o mesmo espectro e para DLA devido as interações intermoleculares a um favorecimento dos estiramentos em relação a deformações.
- Na região entre 2000 e 3200 cm^{-1} os espectros são completamente similares para os três cristais em questão, com exceção a uma banda de combinação, $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+) + \tau(\text{NH}_3^+)$, 2111 cm^{-1} para DALA e DLA e 2124 cm^{-1} para LALA. Tal diferença é explicada por que a vibração $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$ é igual para DALA e DLA, e isso não contradiz o que foi dito anteriormente visto que essa vibração é um dubleto no espectro da DALA evidenciando que os efeitos estaticos (interação entre as moléculas) são diferentes para ambos.
- Quando reduzimos a temperatura abaixo de 250 K a única mudança perceptível é o aparecimento de um modo em 950 cm^{-1} que possivelmente é um overtone do modo $\tau(\text{NH}_3^+)$, fato similar é observado em LALA e DLA. É interessante que um overtone apareça nessas condições já que a baixa temperatura os modos vibracionais tendem a se confinar na região harmônica do poço de potencial inibindo esses tipos de transição. Vale notar que para o cristal de LALA outras mudanças foram observadas no espectro infravermelho a baixas temperaturas [103].
 - Por fim, não se pode afirmar nada sobre a ocorrência de qualquer transição de fase o que confirma os resultados encontrados para LALA e

DLA e que vai de encontra com os resultados obtidos por espectroscopia Raman com veremos.

5.1.2 Espectroscopia Raman a baixas temperaturas

Passamos para os resultados obtidos por espectroscopia Raman a baixas temperaturas. Como já foi visto, foi possível atingir temperaturas próximas a 20 K nesses experimentos e que devido ao bom tamanho dos cristais de DALA foram realizadas medidas polarizadas que podem fornecer informações adicionais em comparação ao espectro infravermelho visto que é possível medir fonões de representações diferentes e com vetores de onda distintos. Aqui encontram-se alguns dos resultados mais interessantes deste trabalho, como segue:

- Primeiramente, devemos frisar a similaridade entre nossos resultados e aqueles encontrados na Ref. [106], apesar da diferença entre as geometria usadas em cada trabalho.
- Os modos das redes são mais sensíveis a mudança estruturais e sofrem alterações basicamente em duas faixas de temperatura 230 ± 20 K e 150 ± 20 K. Para os espectros na polarização $c(aa)\bar{c}$ (α_{xx}) e $a(bb)\bar{a}$ (α_{yy}), modos de simetria A, as alterações ocorrem a temperatura de 208 K com o surgimento de modos em 137 cm^{-1} , 165 cm^{-1} e 100 cm^{-1} , 165 cm^{-1} para as respectivas geometrias. Por outro lado, o espectro na polarização $b(cc)\bar{b}$ a única mudança ocorre em 160 K com o *splitting* do modo 139 cm^{-1} . Essas alterações envolvem em sua maioria modos translacionais o que indica que os novos arranjos das ligações de Hidrogenio perturbam as translações da molécula.
- Os modos da rede pertencentes a simetria B são polares e podem carregar efeitos de interação de longo alcance. Os modos de simetria B_1 e B_3 sofrem mudanças abaixo de 150 K como a divisão da banda 113 cm^{-1} em dois novos modos e o aparecimento do modo 168 cm^{-1} , respectivamnete. Enquanto que na simetria B_2 observa-se duas modificações em 154 K a primeira com a banda 104 cm^{-1} duplicando-se e, mais uma vez, com a visualização de um modo na regioa de 165 cm^{-1} . Agora as mudanças ocorrem de forma acentuada em modos libracionais.

Tais resultados são completamente distintos daqueles encontrados na literatura para qualquer forma da alanina! Podemos concluir inequivocamente que o cristal de DALA sofre duas transições de fase e ao que tudo indica são transições de 2ª ordem em vista da faixa de temperatura em que é possível se acompanhar mudanças, contudo para fazer tal afirmação se faz necessário estudos mais detalhados já que a espectroscopia Raman não é tão precisa nessa indicação (discussão seção 5.2).

Continuando com a espectroscopia Raman a baixas temperaturas mudamos a atenção para os modos internos que, em geral, refletem as modificações estruturais alterando as vibrações de certos grupos que compõe a molécula. Iniciamos pelas vibrações entre 200 e 600 cm^{-1} , algumas das vibrações características dos grupos ion carboxilato e ion amônio encontram-se nessa faixa de frequência e são altamente sensíveis as mudanças estruturais.

- Para os modos de simetria A podemos salientar que aqueles medidos na geometria $c(aa)\bar{c}$ são bem comportados com a temperatura, em contraste com aqueles nas polarizações $a(bb)\bar{a}$ e $b(cc)\bar{b}$ que apresentam modificações significativas.
- A temperatura de 208 K o modo $\tau(\text{NH}_3^+)$ torna-se um dubleto o que é contudente haja visto que o grupo amônio participa diretamente nas ligações de Hidrogênio, além do queé nesta temperatura que ocorrem alterações nos espectros da rede. Aqui não há outra interpretação que não a mudança de simetria da célula unitária que proporciona um profundo rearranjo nas ligações intermoleculares. É digno de nota também o realce no modo de $\tau(\text{COO}^-)$, sua intensidade é mais que dobrada, e ao caráter ambíguo dos dois novos modos de $\tau(\text{NH}_3^+)$ sendo um pico estreito e de intensidade moderada e o outro fraco e largo o que indica que as novas ligações são “duras” e “macias”, respectivamente.
- Observa-se algo um pouco diferente na polarização $b(cc)\bar{b}$ abaixo de 220 K, ao invés de um *splitting* do modo 488 cm^{-1} ocorre o surgimento de um novo pico em 467 cm^{-1} que muito provavelmente tem a ver com a vibração $\tau(\text{NH}_3^+)$ e que é sem duvida uma consequência da 1ª transição de fase estrutural. Outro fato impressionante que ocorre em 160 K é o aparecimento de um modo em 564 cm^{-1} ao lado do modo característico de $\rho(\text{COO}^-)$ (532

cm^{-1}) e que parece estar ligado ele e com a 2ª transição de fase. Tal comportamento das vibrações dos grupos participantes nas ligações de Hidrogênio é único! Nenhum cristal de aminoácido apresenta esse padrão seja sobre influencia da temperatura ou da pressão.

- Os modos pertencentes à simetria B na polarização $c(ab)\bar{c}$, com exceção a modos de baixíssima intensidade referentes a deformações do esqueleto e da cadeia lateral e que são visíveis a temperatura de 21 K, são todos bem comportados. Podemos salientar o *shift* observado a temperatura ambiente nos modos $\tau(\text{COO}^-)$ (219 cm^{-1}) e $\rho(\text{COO}^-)$ (564 cm^{-1}), originalmente tais vibrações encontram-se em 190 cm^{-1} e 532 cm^{-1} , respectivamente, tanto para a DALA quanto para seus congêneres. Esse desvio ($\sim 30 \text{ cm}^{-1}$) pode ser atribuído a diferentes efeitos como, por exemplo, realce das forças restauradoras pela interação de longo alcance. Não há mudanças significativas com a temperatura nesta geometria
- Nas geometrias $b(ac)\bar{b}$ e $a(bc)\bar{a}$ ocorrem as mudanças contundentes, mais uma vez é possível observar a temperatura $\sim 210 \text{ K}$ o *splitting* da banda 488 cm^{-1} em ambas as polarizações, com a ressalva que a relação sinal/ruído não é tão boa, contudo é visível que há dois modos bastante largos, ou seja, temos uma desordem associada as novas ligações de hidrogênio após a 1ª transição de fase. Outro ponto importante que acontece nesta faixa de temperatura ($\sim 210 \text{ K}$) e é observada unicamente na geometria $a(bc)\bar{a}$ é o *splitting* da banda em 190 cm^{-1} de $\tau(\text{COO}^-)$ esse é sem dúvida um indício irrefutável da ocorrência da 1ª transição de fase.

Nota-se que os resultados até aqui expostos nos conduzem a seguinte conclusão: a mudança de simetria devido à 1ª transição de fase faz com que as vibrações relativas aos grupos NH_3^+ e COO^- participantes das ligações intermoleculares sofram um *splitting*, mas que adicionalmente há, no caso do grupo amônio, um mecanismo adicional (além dos efeitos estáticos) que levanta a degenerescência do estado fundamental. Nesse sentido, se faz necessário um estudo mais detalhado dos resultados obtidos.

Com intuito de estabelecer uma conexão entre a 2ª transição de fase e os resultados obtidos nesta tese vamos analisar o que ocorre com os espectros Raman

quando variamos a temperatura entre 290 K e 21 K na região de 2800 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} . Nesta região encontram-se os estiramentos C-H e N-H que fornecem informações valiosas a cerca das possíveis conformações moleculares. Destacamos os pontos mais importantes como segue:

- Os espectros de simetria A medidos nas geometrias $c(aa)\bar{c}$, $a(bb)\bar{a}$ e $b(cc)\bar{b}$ são muito bons do ponto de vista da relação sinal/ruído o que nos fornece confiabilidade na análise. Basicamente, as três configurações apresentam o mesmo comportamento com a temperatura, qual seja, a banda $2933\pm 2\text{ cm}^{-1}$ associada ao estiramento simétrico de N-H na ion amônia sofre um *splitting* quando a temperatura está abaixo de 160 K. Esta é outro exemplo das impressionantes modificações que o cristal de DALA sofre devido à 2ª transição de fase estrutural. Na configuração $a(bb)\bar{a}$ ainda é possível notar também o *splitting* da banda 2968 cm^{-1} do estiramento simétrico C-H na mesma faixa de temperatura assinalada acima. Portanto, os modos de simetria A fornecem as informações necessárias a confirmação da ocorrência de um 2ª transição de fase.
- Os modos de simetria B divididos nas representações B_1 , B_2 e B_3 que foram medidos nas configurações $c(ab)\bar{c}$, $b(ac)\bar{b}$ e $a(bc)\bar{a}$, respectivamente, apresentam um comportamento distinto um do outro.
- Na geometria $c(ab)\bar{c}$ observamos que a banda $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$ e continuamente deformada a medida que a temperatura é reduzida e abaixo de 150 K ela se torna mais definida evidenciando a presença de dois ou até três modos. Adicionalmente, a banda 2968 cm^{-1} também se deforma a partir de 179 K até apresentar uma estrutura que possui dois picos em 21 K, esse *splitting* sustenta a existência de uma 2ª transição de fase por volta de 150 K.
- As geometrias $b(ac)\bar{b}$ e $a(bc)\bar{a}$ apresentam assim com a configuração anterior um *splitting* da banda 2968 cm^{-1} de $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$ na vizinhança da temperatura 150 K que acreditamos ser a crítica. Também é possível observar que os espectros a 292 K e 21 K são qualitativamente distintos no que diz respeito ao modo 2933 cm^{-1} o qual sofre as mais significativas mudanças nos espectros de simetria A.

Com base nos resultados comentados para o espectro Raman da DALA com temperatura fica claro que estamos lidando com duas transições de fase distintas. Apesar da omissão dos comentários nas regiões de $600-1200\text{ cm}^{-1}$ e $1200-1600\text{ cm}^{-1}$ que certamente corroboram as afirmações a cerca da ocorrência de duas transições de fase (como pode ser visto no capítulo 4), e completamente plausível pelo que foi discutido acima que cristal de DALA possui um comportamento altamente diverso daqueles reportados para a DLA [110] e LALA [25] visto que ambos são estáveis quando se reduz a temperatura até próximo de 10 K.

5.1.3 Espectroscopia Raman a altas pressões

A partir de agora vamos tratar do espectro Raman do cristal de DALA sob condições de altas pressões hidrostáticas. Aqui podemos dividir a análise em duas partes uma entre 0 e 3,0 GPa, onde ocorrem fortes mudanças nos espectros relacionados aos modos da rede, e outra acima de 3,0 GPa, onde é possível visualizar os efeitos da pressão hidrostática em outras faixas espectrais, desta forma temos:

- Quando a pressão é variada de 0,2 GPa a 3,0 GPa ocorrem alterações nos modos da rede: a banda em 130 cm^{-1} que visivelmente era parte de uma estrutura com três picos separa-se dos demais com o aumento da pressão e quando a pressão alcança 1,8 GPa tal banda sofre um *splitting*; um comportamento similar é encontrado para a banda em 160 cm^{-1} que também se duplica a mesma pressão. Tais evidências são resultado de uma transição de fase do cristal de DALA induzida por pressão que, mais uma vez, mostra um comportamento totalmente dispare em relação as seus congêneres (LALA e DLA) que de acordo com a literatura sofrem transições de fase induzidas por pressão acima de 2 GPa [127,129] e para alguns autores a LALA é estável a esta pressão [26,27]. Um fato que sustenta essa transição da DALA é o dobramento do modo 320 cm^{-1} devido a deformações no esqueleto do aminoácido exatamente em 1,8 GPa.
- Partindo de 3 GPa mais modificações são notadas: o modo de mais baixa frequência em 40 cm^{-1} que é visível a pressão atmosférica não pode mais ser visto no espectro 3,2 GPa. Isto é uma situação extrema a perda desse grau de liberdade é muito provavelmente uma consequência da 1ª transição

induzida por pressão, vale notar também que isso não é observado de forma alguma para os cristais de LALA e DLA onde eles são sempre visíveis durante todo experimento Raman com pressão [127,129].

- Adicionalmente, foi observado surgimento de um modo localizado em 70 cm^{-1} entre os espectros tomados em 3,6 GPa e 4,4 GPa indicando mais uma mudança estrutural no cristal de DALA como esse modo aumenta de intensidade até a pressão de 8,4 GPa e depois inicia uma redução de intensidade foi descartada a possibilidade do modo ser uma vazamento de geometria. Acompanhando tal mudança foi observado o *splitting* do modo 280 cm^{-1} em cerca de 5 GPa e do modo 1230 cm^{-1} acima de 3 GPa tais observações podem ser tratadas com indícios da 2ª transição de fase induzida por pressão na DALA. É fato também que tais transições são reversíveis de acordo com os espectros tomados após liberação da pressão.

Dos resultados comentados acima podemos concluir que assim com no caso de baixas temperaturas o cristal de DALA também possui um comportamento diferente daqueles reportados para LALA e DLA sob condições de altas pressões. Apesar de não existir um consenso sobre os efeitos de pressão hidrostática no cristal de LALA haja vista que alguns autores sustentam uma ou duas transições de fase [127,129], enquanto outros afirmam que a LALA é estável com pressões até 12 GPa e que a partir desse patamar o cristal entra em processo de amorfização [26,27]. Está claro que, seja como for, o cristal de DALA tem comportamento distinto do enantiômero L. Gostaríamos de enfatizar que apesar de nossas medidas apontarem para a existência de duas transições de fase se faz necessário medidas adicionais usando Raman bem como difratometria de raios-X com o intuito de entender a dinâmica do processo.

Finalizando as conclusões discutindo os espectros Raman do cristal de DLA submetido a pressões de 0,0 a 18,0 GPa. Para este cristal é possível verificar alterações em seu espectro Raman que associamos às mudanças conformacionais no arranjo molecular bem como às mudanças estruturais na célula unitária do cristal (transição estrutural).

Entre 0 e 1.0 GPa foi observado no espectro Raman associado aos modos da rede uma alteração na intensidade a qual relacionamos à mudanças conformacionais das moléculas de DLA na célula unitária do cristal. Esse comportamento dos modos da rede

juntamente com modificações no espectro Raman na região de estiramentos do grupo C-H ($2800-3200\text{ cm}^{-1}$) confirmam a transição conformacional sofrida pelas moléculas de DLA. Acreditamos que essa nova configuração conformacional é precursora da 1ª transição de fase estrutural comentada a seguir.

Notamos ainda o desaparecimento de modos de rede do cristal entre 1,7 GPa e 2,3 GPa o que indica uma transição de fase estrutural do cristal de DLA, ou seja, mudança de simetria da célula unitária. Esta transição estrutural ocorre na mesma faixa de pressão daquela observada para a fase cristalina da LALA [127]. Contudo, não é possível fazer qualquer correlação entre as transições de fase sofridas por esses cristais.

Entre 4,0 e 4,6 GPa, verificamos uma nova mudança conformacional nas moléculas que compõe a célula unitária. Estas mudanças estão relacionadas ao alargamento de bandas características das vibrações dos grupos CH_3 e COO^- , à alterações na região de deformação do esqueleto ($\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N}$) e nas intensidades dos modos associados aos grupos CH_3 e NH_3^+ . Como não há qualquer modificação observada nos modos da rede nesta faixa de pressão e devido ao que foi mencionado acima, concluímos que ocorre a conformação da cadeia lateral das moléculas de DLA. Esta nova configuração da célula unitária precede a 2ª transição de fase do cristal de DLA.

Entre 6,0 e 7,3 GPa, o surgimento de uma banda na região dos modos da rede indica uma 2ª transição de fase. Outras alterações nesta faixa de pressão sustentam essa transição estrutural: a divisão do modo associado ao estiramento entre o carbono alfa e a cadeia lateral ($\text{C}^\alpha\text{-CH}_3$) e o aparecimento de uma banda possivelmente relacionada ao estiramento do íon carboxilato (COO^-) ou a deformação simétrica da cadeia lateral (grupo metila, CH_3). Aqui, como antes, não é possível afirmar a nova simetria da célula unitária apenas com resultados de espectroscopia Raman.

Finalmente, entre 11,6 GPa e 13,2 GPa ocorre uma 3ª transição de fase e as mudanças que nos levam a essa conclusão são consideradas a seguir. O modo associado ao estiramento entre o carbono alfa e a cadeia lateral ($\text{C}^\alpha\text{-CH}_3$) separa-se cada vez mais e uma dessas bandas sofre desvio para o vermelho; a banda relacionada a deformação simétrica da cadeia lateral sofre alargamento bem como o modo associado com a deformação fora de plano do grupo COO^- . Nota-se também uma divisão dos modos da

rede ($P = 13,2$ GPa) acompanhada pelo alargamento das bandas características do estiramento C-H e da divisão do modo relativo a deformação do CH_3 . Todas essas mudanças parecem apontar para uma nova mudança de simetria da célula unitária a partir de 11,6 GPa.

Resumimos o que foi comentado acima como segue:

- Transição Conformacional
 - 0 – 1,1 GPa
 - Modos da rede: bandas 116 cm^{-1} e 96 cm^{-1} invertem de intensidade;
 - Região $2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$: banda 2962 cm^{-1} perde intensidade e ocorre a divisão em 2888 cm^{-1} e 2881 cm^{-1} , todas as bandas estão relacionados ao $\nu(\text{CH})$;
- 1ª Transição de fase
 - 1,7 – 2,3 GPa
 - Modo em 126 cm^{-1} desaparece;
- Transição conformacional (conformação da cadeia lateral)
 - 4,0 – 4,6 GPa
 - Bandas em torno de 300 cm^{-1} tornam-se uma única banda (deformação do esqueleto);
 - Alargamento das bandas $\tau(\text{CH}_3)$ (408 cm^{-1}) e $\rho(\text{COO}^-)$ (543 cm^{-1});
 - Desaparecimento do modo $\rho(\text{CH}_3)$ (1014 cm^{-1});
 - Bandas $\delta(\text{CH}_3)$ (1460 cm^{-1}) e $\delta(\text{NH}_3^+)$ (1520 cm^{-1}) invertem de intensidade e tornam-se uma única banda;
 - Banda $\delta(\text{NH}_3^+)$ sofre um desvio para o vermelho (pode indicar um encurtamento das ligações de hidrogenio)

- 2ª Transição de fase
 - 6,0 – 7,3 GPa
 - Aparecimento de um modo em 170 cm^{-1} (modo da rede);
 - Divisão do modo $\nu(\text{C}^{\alpha}\text{CH}_3)$ (854 cm^{-1});
 - Surgimento de um banda em 1458 cm^{-1} , relacionado com o modo $\nu(\text{COO}^-)$ ou como o modo $\delta_s(\text{CH}_3)$;
- 3ª Transição de fase
 - 11,6 – 13,2
 - Modo $\nu(\text{C}^{\alpha}\text{CH}_3)$ (854 cm^{-1}) separa-se mais e uma das bandas resultantes sofre desvio para o vermelho;
 - A banda do $\delta(\text{NH}_3^+)$ sofre alargamento (desordem);
 - A banda $\omega(\text{COO}^-)$ sofre alargamento;
 - Modo $\delta_s(\text{CH}_3)$ (1462 cm^{-1}) é dividido em duas bandas;
 - Alargamento de todas as bandas na região de 2900 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} (estiramentos de CH);
 - Desdobramento do modo da rede 170 cm^{-1} em duas banda mais largas;

Finalizamos comentado que tanto as transições de fase do cristal de DALA quanto as do cristal de DLA aqui reportadas são reversíveis visto que após a retirada da pressão (ciclo de descompressão) recuperamos o espectro Raman a pressão ambiente para ambos os cristais.

5.2 Perspectivas

Há muitas perspectivas em relação a este trabalho além de realizar estudos mais detalhado com os resultados de espectroscopia Raman sob condições de baixas temperaturas e altas pressões hidrostáticas no cristal de DALA obtidos neste trabalho também pretende-se utilizar outras técnicas que auxiliem a elucidar a série de fenômenos

intrigantes que ocorrem com a DALA, alguns deles são: investigação da não linearidade da rede cristalina que promove o efeito de localização dinâmica, tentar entender qual a participação dos modos internos no mecanismo que conduzem a transição de fase, aplicar a teoria da violação de paridade como possível explicação para as transições de fase observadas, resolver a estrutura cristalina da DALA submetidas a condições extremas, verificar através da espectroscopia vibracional o limite de altas temperaturas entre outros.

Algumas desses trabalhos propostos a serem realizados no cristal de DALA já encontram-se em curso, por exemplo, medidas de espectroscopia Raman a altas temperaturas já foram realizadas e os resultados mostram que o cristal sofre pelo menos um transição antes de se decompor e que a transição é reversível. Medidas preliminares de constante de dielétrica a baixas temperaturas realizadas no Laboratório de Espectroscopia da Universidade Federal do Pará mostram-se animadoras quanto a possibilidade de se verificar a natureza das transições de fase. Também está em curso simulações computacionais usando métodos *ab initio* com intuito de se reproduzir os resultados já observados e de fornecer informações adicionais a cerca das propriedades o cristal de DALA.

- [1] B. Schrader, *General survey of vibrational spectroscopy*, em*Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, ed. by Bernhard Schrader, VCH Publishers. Inc, pp. 7-62, 1995.
- [2] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, John Wiley and Sons Ltd, 2005.
- [3] J. L. Koenig, *Infrared and Raman Spectroscopy of polymers*, *Rapra Review Reports*, 12, pp 5-14, 2001.
- [4] I. R. Lewis, H. G. M. Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy*, Marcel Dekker Inc, 2001.
- [5] R. F. Begley, A. B. Harvey, R. L. Bye, *Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*, *Applied Physics Letters*, 25, 387-390, 1974.
- [6] M. M. Thiery, J. M. Besson, J. L. Bribes, *High pressure solid phases of benzene. II. Calculations of the vibration frequencies and evolution of the bonds in C₆H₆ and C₆D₆ up to 20 GPa*, *J. Chem. Phys.*, 96, 2633-, 1972.
- [7] S. Ramasechan, G. Parthasarathy, E. S. R. Gopal, *High pressure techniques at low temperatures*, *Journal of Physics*, 28, 435-469, 1987.
- [8] *Ultrafast Infrared and Raman spectroscopy*, *A Pratical Spectroscopy Series*, Vol. 26, pp 1-80, ed. por M. D. Fayer, *Marcel Dekker Inc*, 2001.
- [9] *Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials*, *A Pratical Spectroscopy Series*, Vol. 24, pp. 1-14, Ed. por Hans-Ulrich Gremlich, B. Yan, *Marcel Dekker Inc*, 2001.
- [10] *Handbook of Near-Infrared Analysis*, *A Pratical Spectroscopy Series*, Vol. 35, pp 79-122, Ed. por D. A. Burns, E. W. Ciurczak, *Taylor & Francis Group*, 2008.
- [11] J. R. Durig, D. J. Gerson, *Historical Survey of the Infrared and Raman Spectroscopic Study of Biological Molecules*, em*Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Molecules*, *NATO Advanced Study Institutes Series*, Volume 43, pp 35-43, 1979.
- [12] P. W. Bridgman, *The Physics of High Pressures*, Ed. Bell, 1952.

- [13] T. Miyazawa, *Polyamino acids, polypeptides and proteins*, University of Wisconsin Press, Madison, USA, 1962.
- [14] E. V. Boldyreva, *Crystalline Amino Acids: A link between chemistry, materials science and biology*, em *Models, Mysteries and Magic of Molecules*, Ed. por J. C. A. Boeyens e J. F. Ogilvie, Springer, Berlin, pp. 167-192, 2007.
- [15] B. Fanconi, B. Tomlinson, L. A. Nafie, W. Small, W. L. Peticolas, *Polarized Laser Raman Studies of Biological Polymers*, Journal of Chemical Physics, 51, 3993-4003, 1969.
- [16] E. Boldyreva, *High Pressure Studies of Crystalline Amino Acids and Simple Peptides*, Proc. of Int. Conf. on High Pressure Bioscience and Biotechnology, Tsukuba, Japan, pp. 28-46, 2007.
- [17] R. Destro, R. E. Marsh, R. Bianchi, *Low-Temperature (23 K) Study of L-Alanine*, Journal of Physical Chemistry, 92, 967-973, 1988.
- [18] E. Loh, *Intermolecular vibration in the low-frequency Raman spectra of L-alanine crystal*, Journal of Chemical Physics, 63, 3192-3194, 1975.
- [19] K. Machida, A. Kagayama, Y. Saito, *Polarized Raman Spectra and Intermolecular Potential of L-Alanine Crystal*, Spectrochim. Acta A, 34, 909-914, 1978.
- [20] Y. Hong shun, L. Fengming, W. Wenqing, S. Xiangrong, Z. Zhizhong, S. Lei, C. Zhaojia, *Possible Transition in D-Valine and L-Valine Single Crystal Samples*, Chin. Phys. Lett, 12, 297-300, 1995.
- [21] A. C. Peter, M. Vimalan, P. Sagayaraj, T. R. Kumar, J. Madhavan, *Linear And Nonlinear Optical Properties Of NLO Active L-Phenylalanine L-Phenylalaninium Nitrate Single Crystals*, International Journal of Chem. Tech. Research, 2, 1445-1453, 2010.
- [22] A. Trivella, T. Gaillard, R. H. Stote, P. Hellwig, *Far infrared spectra of solid state aliphatic amino acids in different protonation states*, The Journal of Chemical Physics, 132, 15105-10, 2010.

- [23] K. Joseph, *Late Proterozoic low-latitude global glaciation: the Snowball Earth*, em *The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study*, Ed. por J. W. Schopf e C. Klein, Cambridge University Press, 1992.
- [24] M. I. Budyko, *Effect of solar radiation variation on climate of Earth*. *Tellus A*, 21, 611–1969, 1969.
- [25] C.H. Wang, R.D. Storms, *Temperature-Dependent Raman Study and Molecular Motion in L-Alanine Single Crystal*, *Journal of Chemical Physics*, 55, 3291-3299, 1971.
- [26] N. A. Tumanov, E. V. Boldyreva; B. A. Kolesov, A. V. Kurnosov, R. Q. Cabrera, *Pressure-induced phase transitions in L-alanine, revisited*, *Acta Crystallogr. B*, 66, 458-471, 2010.
- [27] N.P. Funnell, A. Dawson, D. Francis, A.R. Lennie, W.G. Marshall, S.A. Moggach, J.E. Warren, S. Parsons, *The effect of pressure on the crystal structure of l-alanine*, *Cryst. Eng. Comm.*, 12, 2573-2583, 2010.
- [28] W.T. Hyde, T. J. Crowley, S. K. Baum, W. R. Peltier, *Neoproterozoic 'snowball Earth' simulations with a coupled climate/ice-sheet model*, *Nature* 405, 425-429, 2000.
- [29] W. Wang, W. Min, Z. Liang, L.Y. Wang, L. Chen, F. Deng, *NMR and parity violation: low-temperature dependence in ^1H CRAMPS and ^{13}C CP/MAS ssNMR spectra of alanine enantiomer*, *Biophysical Chemistry*, 103, 289–298, 2003.
- [30] W. Wen-Quing, L. Yi-Nan, G. Yan, *Parity Violation on Molecular Chirality: Neutron Crystal Structure of D- and L-alanine*, *Acta Physica-Chim. Sin.*, 20, 145-1351, 2004.
- [31] W. Wang, F. Yi, Y. Ni, Z. Zhao, X. Jin, Y. Tang, *Parity Violation of Electroweak Force in Phase Transitions of Single Crystal of D and L-alanine and Valine*, *Journal of Biological Physics*, 26, 51–65, 2000.
- [32] W. Wang, W. Min, F. Bai, L. Sun, F. Yi, Z. Wang, C. Yan, Y. Ni, Z. Zhao, *Temperature-dependent magnetic susceptibilities study on parity-violating phase transition of D- and L-alanine crystals*, *Tetrahedron*, 13, 2427-2432, 2002.

- [33] W Wang, W. Min, C. Zhu, F. Yi, *Temperature-dependent ultrasonic study on parity-violating phase transitions of D- and L-alanine single crystals*, Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 4000–4003, 2003.
- [34] A. Micu, D. Durand, M. Quilichini, M. J. Field, J. C. Smith, *Collective Vibrations in Crystalline L-Alanine*, J. Phys. Chem., 99, 5645-5657 (1995).
- [35] R.S. Kwok, P. Maxton, A. Migliori, *Thermal Conductivity of Single Crystal L-alanine*, Solid State Commun. 74, 1193-1195, 1990.
- [36] H. Ibach, H. Lüth, *Solid State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*, 4ª Edição, Springer, 2009.
- [37] G. Grosso, G. P. Parravicini, *Solid State Physics*, Academic Press, 2003.
- [38] M. T. Dove, *Introduction to Lattice Dynamics*, Cambridge Topics in Mineral Physics and Chemistry, Cambridge University Press, 1993.
- [39] R. A. Cowley, *The theory of Raman scattering from crystals*, Proc. Phys. Soc., 84, 281-297, 1964.
- [40] B. S. Galabov, T. Dudev, *Vibrational Intensities*, em *Vibrational Spectra and Structure*, Ed. por J. R. Durig, Vol. 22, pp 1-17, Elsevier, 1996.
- [41] H. Lyddane, R. G. Sachs, E. Teller, *On the Polar Vibrations of Alkali Halides*, Physical Review, 59, 673, 1941.
- [42] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, McGraw-Hill, 1963.
- [43] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss*, Clarendon Press, 1958.
- [44] C. J. F. Böttcher, *Theory of electric polarization*, Elsevier Scientific Pub.Co., 1973.
- [45] R. Resnick, R. M. Eisberg, *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, Ed. Campus, 1985.
- [46] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, 3ª Edição, 1998.
- [47] C.V Raman, K. S Krishnan, *A New Type of Secondary Radiation*, Nature, 121, 501-502, 1928.

- [48] J. B. Marion, S. T. Thornton, *Classical Dynamics of Particles and Systems*, Brooks Cole, 5ª Edição, 2003.
- [49] G. N. Zhizhin, E. Mukhtarov, *Optical Spectra and Lattice Dynamics of Molecular Crystals*, em *Vibrational Spectra and Structure*, Ed. by J. R. Durig, Volume 21, 1995.
- [50] D. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, John Wiley & Sons Ltd, 2002.
- [51] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2ª Edição, 2003.
- [52] R. Loudon, *The Raman effect in crystals*, *Advances in Physics*, 13, 423-482, 1964.
- [53] H. F. Hamaker, *Advanced Quantum Chemistry*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1965.
- [54] W. Heitler, *The Quantum Theory of Light*, Oxford University Press, 2ª ed., 1944.
- [55] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, 3ª ed., 1998
- [56] S. Califano, *Vibrational States*, Wiley, New York, 1976.
- [57] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, Oxford University Press, 3ª ed., 2000
- [58] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I e II, D. Van Nostrand Company, 2ª Edição, 1950.
- [59] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, *Ann. Phys.*, 84, 457, 1927.
- [60] E. B. Wilson Jr., P. C. Cross, J. C. Decius, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.
- [61] G. Keresztury, *Raman Spectroscopy: Theory*, em *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, eds. J. M. Chalmers and P. R. Griffiths, John Wiley & Sons, pp. 71-87, Vol.1, (2001).
- [62] E. Burgos, H. Bonadeo, E. D'Allesio, *Raman intensities of lattice modes and the oriented gas model*, *J. Chem. Phys.*, 63, 38-47, 1975.

- [63] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto, *Normal Mode Determination in Crystals*, Journal of Raman Spectroscopy, 10, 253-290, 1981.
- [64] W. G. Fateley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt, F. F. Bentley, *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- [65] J. R. Ferraro, J. S. Ziomek, *Introductory Group Theory and Its Application to Molecular Structure*, Plenum Press, New York, 1975
- [66] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, McGraw Hill, New York, 1962.
- [67] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 7ª Edição, 1995.
- [68] N. W. Ashcroft, *Solid State Physics*, Brooks Cole, 1ª Edição, 1976.
- [69] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattice*, Clarendon Press, Ed. revisada, 1962.
- [70] G. Placzek, *Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt*, em *Handbuch der Radiologie*, ed. G. Marx, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, Vol. 6, p. 205, 1934.
- [71] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley-Interscience, 3ª Ed, 1990.
- [72] A. W. Joshi, *Elements of Group Theory for Physicists*, John Wiley & Sons, 1984.
- [73] D. C. Harris, M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover Publications, 1989.
- [74] <http://www.horiba.com/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-systems/research-raman/details/t64000-140>, acessado em setembro de 2011.
- [75] *Handbook of vibrational spectroscopy, Sampling Techniques for Vibrational Spectroscopy*, Vol. 2, ed. por J.M. Chalmers e P.R. Griffiths, Wiley-VCH Publishers, 2002.
- [76] A. W. Lawson, T. Y. Tang, *A Diamond Bomb for Obtaining Powder Pictures at High Pressures*, Rev. Sci. Instrum., 21, 815, 1950.

- [77] A. Jayaraman, *Diamond Anvil Cell and High Pressure Physical Investigations*, Rev. Mod.Phys., 55, 65-108, 1983.
- [78] K. K. Zhuravlev, PhD Thesis, Washington State University, Department of Physics, Maio 2004.
- [79] A. Van Valkenburg, *Conference Internationale Sur-les-HautesPressions, Le Creusot*, Saone-et-Loire, France, 1965.
- [80] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, S. Block, *Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence*, Science, 176, 284-285, 1972.
- [81] J. D. Barnett, S. Block, and G. J. Piermarini, *An Optical Fluorescence System for Quantitative Pressure Measurement in the Diamond-Anvil Cell*, Rev. Sci. Instrum., 44, 1-9, 1973.
- [82] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, *Calibration of the pressure dependence of the R_1 ruby fluorescence line to 195 kbar*, J. Appl. Phys., 46, 2774-2780, 1975
- [83] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, D. J. Steinberg, *Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R_1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar*, J. Appl. Phys., 49, 3276-3283, 1978.
- [84] J. A. Lima Jr, *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Março 2008.
- [85] A. Holden, P. Singer, *Crystals and Crystal Growing*, Anchor Books-Doubleday, New York, 1960.
- [86] R. A. Laudise, *The Growth of Single Crystals*, Solid State Physical Electronic Series, Ed. por Nick Holonyak Jr., Prentice-Hall, 1970.
- [87] R. J. Lachicotte, *How to Grow X-Ray Quality Crystals*, em <http://chem.chem.rochester.edu/~nvd/crystalgrowth.html>, acessado em novembro, 2011.
- [88] *Material Safe Data Sheet*, Sigma-Aldrich, Data de Revisão 25/10/2012.

- [89] J. B. Dalton, C. L. A. Schmidt, *The solubilities of certain amino acids in water, the densities of their solutions at 25°C, and the calculated heats of solution and partial molal volumes*, J. Bio. Chem, 103, 549-578, 1933.
- [90] H. A. Levy, R. B. Corey, *The Crystal Structure of DL-Alanine*, J. Am. Chem. Soc., 63, 2095-2108, 1941.
- [91] A. Y. Lee, A. Ulman, A. S. Myerson, *Crystallization of Amino Acids on Self-Assembled Monolayers of Rigid Thiols on Gold*, Langmuir, 18, 5886-5898 2002.
- [92] H. M. Guo, H. W. Liu, Y. L. Wang, H. J. Gao, Y. Gong, H. Y. Jiang, W. Q. Wang, *Surface structures of DL-valine and L-alanine crystals observed by atomic force microscopy at a molecular resolution*, Surface Science, 552, 70–76, 2004.
- [93] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto, *Normal Mode Determination in Crystals*, Journal of Raman Spectroscopy, 10, 253-290, 1981.
- [94] J. Donohue, *The Crystal Structure of DL-Alanine*, J. Am. Chem. Soc., 72, 949-953, 1950.
- [95] M. SubhaNandhini, R. V. Krishnakumar, S. Natarajan, *DL-Alanine*, Acta Crystallographica Section C, 57, 614-615, 2001.
- [96] S. Bhagavantum, T. Venkatarayudu, *Theory of Groups and Its Application to Physical Problems*, Audhra University, Waltair, India (1962).
- [97] P. W. Atkins, M. S. Child, and C. S. G. Phillips, *Tables for Group Theory*, Oxford University Press, 2006.
- [98] V. S. Minkov, Yu. A. Chesalov, E. V. Boldyreva, *A Study of the Temperature Effect on the IR Spectra of Crystalline Amino Acids, Dipeptids and Polyamino acids. VI. L-alanine and DL-alanine*, Journal of Structural Chemistry, 51, 1052-1063, 2010.
- [99] H. J. Simpson Jr., R. E. Marsh, *Crystal Structure of L-alanine*, Acta Crystallographica, 20, 550-555, 1966.
- [100] *Space-Group Symmetry*, em *International Tables for Crystallography*, Volume A, Ed. Por Theo Hahn, 5ª edição, Springer, 2005.

- [101] R. F. Adamowicz, M. L. Sage, *The infrared spectrum of single crystals of nitrogen-deuterated L-alanine*, *Spectrochimica Acta A: Molecular Spectroscopy*, Volume 30, 1007–1019, 1974.
- [102] M. Barthes, A. F. Vik, A. Spire, H. N. Bordallo, J. Eckert, *Breathers or Structural Instability in Solid L-Alanine: a New IR and Inelastic Neutron Scattering Vibrational Spectroscopic Study*, *J. Phys. Chem. A*, 106, 5230, 2002.
- [103] M. Rozenberg, G. Shoham, I. Reva, R. Fausto, *Low-temperature Fourier transform infrared spectra and hydrogen bonding in polycrystalline L-alanine*, *Spectrochim. Acta part A*, 59, 3253-3266, 2003.
- [104] B. Mihailova, *Vibrations in Molecules and Solids*, Summer School in Mathematics Crystallographic, Nancy-France, 2010.
- [105] R. Loudon, *Theory of the First-Order Raman Effect in Crystals*, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 275, 218-232, 1963.
- [106] C. H. Wang, R. D. Storms, *Raman Study of Hydrogen Bonding and Long-Wavelength Lattice Modes in an L-Alanine Single Crystal*, *Journal of Chemical Physics*, 55, 5110-5119, 1971.
- [107] R. A. Crowell, E. L. Chronister, *Dynamics of the low-frequency optical phonons of L-alanine*, *Physical Review B*, 48, 172-177, 1993.
- [108] A. Migliori, P. M. Maxton, A. M. Clogston, E. Zirngiebl, M. Lowe, *Anomalous Temperature Dependence in the Raman Spectra of L-alanine: Evidence for Dynamic Localization*, *Physical Review B*, 38, 13464-13467, 1988.
- [109] A. F. Vik, Yu. I. Yuzyuk, M. Barthes, J. L. Sauvajol, *Low-wavenumber dynamics of L-alanine*, *J. Raman Spectrosc.*, 36, 749-754, 2005.
- [110] J. A. Lima Jr., P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, G. P. De Sousa, R. J. C. Lima, P. F. Façanha Filho, H. N. Bordallo, *Low-temperature Raman spectra of DL-Alanine crystals*, *J. Raman Spectrosc.*, 41, 808–813, 2010.
- [111] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, em *Solid State Physics Advances in Research and Applications*, Ed. por F. Seitz e D. Turnbull, Sup. 3, 1963.

- [112] M. Barthes, H. N. Bordallo, F. Dénoyver, J. E. Lorenzo, J. Zaccaro, A. Robert, F. Zontone, *Micro-transitions or breathers in L-alanine?*, Eur. Phys. J. B, 37, 375-382, 2004.
- [113] S. Forss, *A Raman spectroscopic temperature study of NH_3^+ torsional motion as related to hydrogen bonding in the L-alanine crystal*, J. Raman Spectrosc. 12, 266-273, 1982.
- [114] S. Takeno, *ExcitonSolitons in One-Dimensional Molecular Crystals*, Prog.Theor. Phys. 69, 1798-1801, 1983, e *Duality of the Existence of Localized Modes (Low- and High-Frequency Modes) in Pure Nonlinear Lattices–Sine Lattices, Discrete Sine-Gordon Lattices, the Ablowitz-Ladik Lattices and One-Dimensional Lattices with Quartic Anharmonicity*, J. Phys. Soc. Jpn., 64, 2380-2389, 1995.
- [115] B. A. Kolesov, E. V. Boldyreva, *Self-trapped N–H vibrational states in the polymorphs of glycine, L- and DL-alanine*, J. Raman Spectrosc., 41, 670–677, 2010.
- [116] J. M. Souza, P. T. C. Freire, D. N. Argyriou, J.A. Stride, M. Barthès, W. Kalceff, H. N. Bordallo, *Raman and Neutron Scattering Study of Partially Deuterated L-Alanine: Evidence of a Solid-Solid Phase Transition*, ChemPhysChem, 10, 3337–3343, 2009.
- [117] H. Susi, D. M. Byler, *Vibrational analysis of l-alanine and deuterated analogs*, J. Mol. Struct.63, 1-11, 1980.
- [118] M. Diem, P. L. Polavarapu, M. Oboodi, L. A. Nafie, *Solution-Phase Raman Spectra of Deuterated Isotopomers of Alanine*, J. Am. Chem. Soc., 104, 3329–3336, 1982.
- [119] J. A. Lima Jr., P. T. C. Freire, R. J. C. Lima, A. J. D. Moreno, J. M. Filho, F. E. A. Melo, J. Raman Spec. 36, 1076, 2005.
- [120] F. M. Almeida, P. T. C. Freire, R. J. C. Lima, C. M. R. Remédios, J. M. Filho, F. E. A. Melo, *Raman spectra of L-isoleucine crystals*, J. Raman Spec. 37, 1296-1301, 2006.

- [121] P. F. Façanha Filho, P. T. C. Freire, K. C. V. Lima, J. M. Filho, F. E. A. Melo, P. S. Pizani, *High temperature Raman spectra of L-leucine crystals*, Braz. J. Phys. 38, 131-137, 2008.
- [122] K. Machida, A. Kagayama, Y. Saito, Y. Kuroda, T. Uno, *Vibrational spectra and intermolecular potential of the α -form crystal of glycine*, Spectrochim. Acta. A, 33, 569-574, 1977.
- [123] X. Cao, G. Fischer, *Conformational and Infrared Spectral Studies of l-Methionine and Its N-Deuterated Isotopomer as Isolated Zwitterions*, J. Phys. Chem. A, 106, 41-50, 2001.
- [124] V. V. Lemanov, S. N. Popov, *Phonon echo in L-alanine*, Phys. Sol. State, 40, 1921-1922, 1998.
- [125] K. Beshah, E. Olejniczak, R. Griffin, *Deuterium NMR study of methyl group dynamics in L-alanine*, J. Chem. Phys., 86, 4730-4736, 1987.
- [126] A. S. Davidov, *The Radiationless Transfer of Energy of Electronic Excitation between Impurity Molecules in Crystals*, Physica Status Solidi, 30, 357-366, 1963.
- [127] A.M.R. Teixeira, P.T.C. Freire, A.J.D. Moreno, J.M. Sasaki, A.P. Ayala, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, *High-pressure Raman study of l-alanine crystal*, Solid State Communications, 116, 405-409, 2000.
- [128] J. S. Olsen, L. Gerward, P. T. C. Freire, J. M. Filho, F. E. A. Melo, A. G. Souza Filho, *Pressure-induced phase transformations in L-alanine crystals*, Journal of Physical Chemistry of Solids, 69, 1641-1645, 2008.
- [129] E. A. Belo, J. A. Lima Jr., P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, H. N. Bordallo, A. Polian, *High-pressure Raman spectra of racemate DL-alanine crystals*, Vibrational Spectroscopy, 54, 107-111, 2010.
- [130] S. V. Goryainov, E. V. Boldyreva, E. N. Kolesnik, *Raman observation of a new (ζ) polymorph of glycine?*, Chemical Physics Letters, 419, 496-500, 2006.
- [131] K. Machida, A. Kagayama, Y. Saito, *Polarized Raman spectra and intermolecular potential of DL-alanine crystal*, Journal of Raman Spectroscopy, 7, 188-193, 1978.

- [132] C. Murli, S. K. Sharma, S. Karmakar, S. K. Sikka, *α -Glycine under high pressures: a Raman scattering study*, PhysicaB, 339, 23-30, 2003.
- [133] S. A Moggach, D. R. Allan, S. J. Clark, M. A. Gutmann, S. Parsons, C. R. Pulham, S. L. Sawyer, *High-pressure polymorphism in L-cysteine: the crystal structures of L-cysteine-III and L-cysteine-IV*, Acta Crystallographica B, 62, 296-309, 2006.
- [134] A. Dawson, D. R. Allan, S. A. Belmonte, S. J. Clark, W. I. F. David, P. A. McGregor, S. Parsons, C. R. Pulham, L. Sawyer, *Effect of High Pressure on the Crystal Structures of Polymorphs of Glycine*, Crystal Growth Design, 5, 1415-1427, 2005.
- [135] S. V. Goryainov, E. N. Kolesnik, E. V. Boldyreva, *A reversible pressure-induced phase transition in β -glycine at 0.76 GPa*, Physica B, 357, 340-347, 2005.
- [136] E. V. Boldyreva, S. N. Ivashevskaya, H. Sowa, H. Ahsbahs, H. P. Weber, *Effect of hydrostatic pressure on the γ -polymorph of glycine. 1. A polymorphic transition into a new δ -form*, Zeitschrift für Kristallographie, 220, 50-57, 2005.

Abordagem Semi-quântica do Espalhamento Raman

Na abordagem semi-Quântica considera o meio espalhador como objeto quântico enquanto a radiação eletromagnética permanece descrita por um campo clássico, essa abordagem é conhecida como a teoria de Placzek (1934) para polarizabilidade e descreve satisfatoriamente o efeito Raman em condições que a frequência da radiação excitante difere consideravelmente daquela para transições eletrônicas bem como para aquelas transições vibracionais [1].

Aqui consideramos que os campos elétricos e magnéticos da radiação perturbam os níveis de energia quantizados do meio espalhador (molécula, cristal, gás etc.), e usamos métodos quânticos para calcular as propriedades do sistema perturbado. Vamos estar interessados, em particular, com as transições permitidas entre aqueles estados sobre influência da radiação incidente (interação radiação-matéria) e os momentos de multipolos dependentes da frequência associada com as transições entre esses estados [19]. Aqui vamos nos deter em transições de dipolo elétrico permitidas. Sendo o meio espalhador um objeto quântico o momento de dipolo clássico deve ser trocado por um operador $\hat{\mathbf{p}}$ chamado momento de dipolo de transição [2]. Este operador conecta uma transição entre um estado inicial $|i\rangle$ e um estado final $|f\rangle$ induzido pelo campo elétrico $\mathbf{E}(\omega, t)$ da radiação incidente [2,3].

Assim podemos escrever o momento de dipolo induzido total de uma transição entre $|i\rangle$ e $|f\rangle$ como [3]:

$$\mathbf{p}_{fi} = (\mathbf{p}^{(1)})_{fi} + (\mathbf{p}^{(2)})_{fi} + (\mathbf{p}^{(3)})_{fi} + \dots \text{A1}$$

Sendo $(\mathbf{p}^{(1)})_{fi}$ linear em \mathbf{E} , $(\mathbf{p}^{(2)})_{fi}$ quadrático em \mathbf{E} , $(\mathbf{p}^{(3)})_{fi}$ cúbico em \mathbf{E} , e assim por diante. O dipolo elétrico total da transição é:

$$\mathbf{p}_{fi} = \langle \psi_f | \hat{\mathbf{p}} | \psi_i \rangle \text{A2}$$

Onde ψ_f e ψ_i são funções de onda perturbadas dependentes do tempo para o estado final e inicial, respectivamente. Formalmente, podemos escrevê-las como uma série, tal que [3,4]:

$$\psi_i = \psi_i^{(0)} + \psi_i^{(1)} + \psi_i^{(2)} + \dots + \psi_i^{(n)} \text{A3}$$

$$\psi_f' = \psi_f^{(0)} + \psi_f^{(1)} + \psi_f^{(2)} + \dots + \psi_f^{(n)} \text{ A4}$$

Onde $\psi_i^{(0)}$ é a função de onda não perturbada dependente do tempo do estado inicial, $\psi_i^{(1)}$ é a correção de 1ª ordem para $\psi_i^{(0)}$ devido à perturbação e assim por diante até a ordem n e de forma similar para as funções de onda do estado final. As funções de onda $\psi_i^{(0)}$ e $\psi_f^{(0)}$ são soluções da equação de Schrödinger [5]:

$$\hat{H}\Psi(t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} \text{ A5}$$

Sendo o Hamiltoniano do tipo [4,5]:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_D + \hat{H}_Q + \hat{H}_m \text{ A6}$$

Nesta equação H_0 é a parte independente do tempo, \hat{H}_D é o termo da interação que envolve somente o dipolo elétrico, \hat{H}_m e \hat{H}_Q são os termos para o dipolo magnético e quadrupolo elétrico, respectivamente. Como estamos interessados em transições permitidas do tipo dipolo elétrico vamos desprezar os dois últimos termos em A6. A interação dipolar é dada por [4,5]:

$$\hat{H}_D = \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} \text{ A7}$$

Com $\mathbf{A}(\omega, t) = \mathbf{A}_0 e^{i\omega t} + \mathbf{A}_0^* e^{-i\omega t}$ sendo o potencial vetor que gera o campo elétrico $\mathbf{E}(\omega, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} + c. c.$ (tornando explícita apenas a dependência temporal) [6]. Com \hat{H} possui apenas o termo \hat{H}_D na sua parte de interação, a teoria de perturbação dependente do tempo permite que as funções de onda perturbadas sejam expressas como uma combinação linear das funções de onda não perturbadas [3,5]:

$$\psi_i^{(N)} = \sum_r (C_{ir})_D^{(N)} \psi_r^{(0)} \text{ A8}$$

$$\psi_f^{(N)} = \sum_r (C_{fr})_D^{(N)} \psi_r^{(0)} \text{ A9}$$

Nas equações A8 e A9 as somas são realizadas sobre todos os estados do sistema. Os $(C_{ir})_D^{(N)}$ e $(C_{fr})_D^{(N)}$ são os coeficientes da expansão, o subscrito D significa que eles são gerados pelo termo de interação dipolar \hat{H}_D ; os sobrescritos, $N = 1, 2, \dots, n$ indicam a ordem no campo elétrico a qual os coeficientes pertencem isso porque o

operador perturbação age uma vez para dar $\psi_i^{(1)}$ ou $\psi_f^{(1)}$, duas vezes para dar $\psi_i^{(2)}$ ou $\psi_f^{(2)}$, e assim por diante [7,8].

Introduzimos as expressões A3 e A4 para ψ_i' e ψ_f' na equação A2 e coletamos os termos de mesma ordem na perturbação (campo elétrico), e relacionamos estes termos com os da equação A1 então encontramos até 2ª ordem:

$$(\mathbf{p}^{(1)})_{fi} = \langle \psi_f^{(0)} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_f^{(1)} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_i^{(0)} \rangle \text{A10}$$

$$(\mathbf{p}^{(2)})_{fi} = \langle \psi_f^{(0)} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_i^{(2)} \rangle + \langle \psi_f^{(2)} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(1)} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_i^{(1)} \rangle \text{A11}$$

A substituição anterior também gera um termo independente de E visto que ele envolve apenas funções de onda não perturbadas:

$$(\mathbf{p}^{(0)})_{fi} = \langle \psi_f^{(0)} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_i^{(0)} \rangle \text{A12}$$

Este termo representa uma transição direta entre o estado inicial e o estado final não perturbado sem espalhamento de luz e, portanto, não será tratado daqui por diante [3]. Os momentos de transição dados por A10 e A11 contém cada um, mais do que uma componente de frequência [3,9]. Selecionando em A10 as componentes com dependência nas frequências correspondentes ao espalhamento Rayleigh e Raman (de 1ª ordem), encontramos que as amplitudes do dipolo elétrico da transição podem ser escritos na forma [3]:

$$(\mathbf{p}_0^{(1)}(\omega))_{ii} = \alpha_{ii} \cdot \mathbf{E}_0(\omega) \text{A13}$$

$$(\mathbf{p}_0^{(1)}(\omega \pm \omega_M))_{fi} = \alpha_{fi} \cdot \mathbf{E}_0(\omega) \text{A14}$$

Onde α_{ii} e α_{fi} são os tensores polarizabilidade da transição associados com o espalhamento Rayleigh e Raman, respectivamente. A frequência ω_M aparecendo em A14 é uma frequência característica do sistema. As equações derivadas até aqui mostram, de forma geral, como tratar o meio espalhador do ponto vista quântico. As funções de onda e o operador momento de dipolo da transição apresentados são referentes ao sistema sob estudo, porém sem detalhes sobre o mesmo. Daqui em diante vamos nos deter na interação entre o campo de radiação e os estados não perturbados e

para tal vamos usar resultados da teoria de perturbação dependente do tempo para obter uma expressão explícita para α_{fi} e $(\mathbf{p}^{(1)})_{fi}$.

Para o Hamiltoniano de interação dado pela equação A7 a teoria de perturbação dependente do tempo de 2ª ordem prevê para a equação A10 o seguinte resultado [9,10]:

$$(\mathbf{p}_\rho^{(1)})_{fi} = \frac{1}{2\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle \psi_f | \hat{p}_\rho | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \hat{p}_\sigma | \psi_i \rangle}{\omega_{ri} - \omega - i\Gamma_r} + \frac{\langle \psi_f | \hat{p}_\sigma | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \hat{p}_\rho | \psi_i \rangle}{\omega_{rf} + \omega + i\Gamma_r} \right\} \times \tilde{E}_\sigma^0 e^{-i\omega_s t} + c. c. \text{A15}$$

Essa é a componente ρ da parte real da transição de dipolo induzido para o espalhamento de luz e ω_s é definida como a frequência da radiação espalhada e é dada por:

$$\omega_s = \omega - \omega_{fi} \text{A16}$$

Agora estamos em posição de encontrar uma expressão para o tensor polarizabilidade de transição com componentes ρ e σ , para tal precisamos comparar a equação A14 com a equação A15, obtemos então:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle \psi_f | \hat{p}_\rho | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \hat{p}_\sigma | \psi_i \rangle}{\omega_{ri} - \omega - i\Gamma_r} + \frac{\langle \psi_f | \hat{p}_\sigma | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \hat{p}_\rho | \psi_i \rangle}{\omega_{rf} + \omega + i\Gamma_r} \right\} \text{A17}$$

Aqui as funções de onda são reais e independentes do tempo e o tensor polarizabilidade de transição é, de fato, complexo devido ao fator $i\Gamma_r$ no denominador. Existem duas questões relacionadas à equação A17 e as suposições envolvidas na sua demonstração [3]. Primeiro, vamos considerar as somas sobre os estados r que tem a restrição $r \neq i, f$; a princípio todos os estados incluindo o estado inicial e estado final deveriam ser computados. Contudo, quando a contribuição desses estados é levada em conta elas dão zero na maioria das situações práticas [1]. Assim por simplicidade estes estados não serão considerados no somatório sobre os estados r . Consideramos agora o sinal de $i\Gamma_r$ nos denominadores. Em certas condições de frequência $i\Gamma_r$ pode ser ignorado [1,3], e então o tensor polarizabilidade de transição torna-se, sem ambigüidade, real para funções de onda reais, portanto [1,9,11]:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{\langle \psi_f | \hat{p}_\rho | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \hat{p}_\sigma | \psi_i \rangle}{\omega_{ri} - \omega} + \frac{\langle \psi_f | \hat{p}_\sigma | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \hat{p}_\rho | \psi_i \rangle}{\omega_{rf} + \omega} \right\} \text{A18}$$

A figura A1 ilustra o processo de espalhamento inelástico em termos das interações entre níveis de energia do meio espalhador.

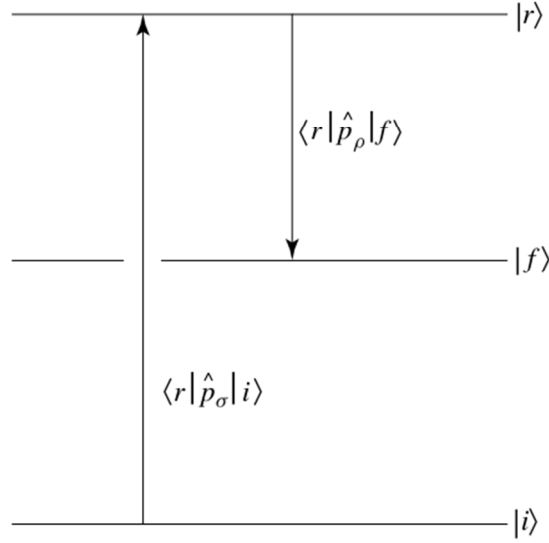


Figura A1 – Processo de espalhamento Raman Stokes representado pelos elementos de matriz $\langle r|\hat{p}_\sigma|i\rangle$ (transição entre os estados r e i) e $\langle r|\hat{p}_\rho|f\rangle$ (transição entre os estados r e f) que conectam o estado inicial e o final na geração do fóton espalhado.

Usando esta polarizabilidade de transição real podemos escrever a equação A15 na forma:

$$(p_\rho^{(1)})_{fi} = \frac{1}{2}(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}\{\tilde{E}_\sigma^0(\omega)e^{-i\omega st} + \tilde{E}_\sigma^{0*}(\omega)e^{i\omega st}\} \text{A19}$$

Será conveniente introduzir a componente ρ da amplitude complexa do momento de transição $(\tilde{p}_{\rho 0}^{(1)})_{fi}$ e seu conjugado complexo e escrever A19 como:

$$(p_\rho^{(1)})_{fi} = \frac{1}{2}\{(\tilde{p}_{\rho 0}^{(1)})_{fi}e^{-i\omega st} + (\tilde{p}_{\rho 0}^{(1)})_{fi}^*e^{i\omega st}\} \text{A20}$$

Onde,

$$(\tilde{p}_{\rho 0}^{(1)})_{fi} = (\alpha_{\rho\sigma})_{fi}\tilde{E}_\sigma^0(\omega) \text{A21}$$

$$(\tilde{p}_{\rho 0}^{(1)})_{fi}^* = (\alpha_{\rho\sigma})_{fi}\tilde{E}_\sigma^{0*}(\omega) \text{A22}$$

Quando a amplitude do campo elétrico é real, $\tilde{E}_\sigma^0(\omega) = \tilde{E}_\sigma^{0*}(\omega) = E_\sigma^0(\omega)$, a amplitude complexa do momento de transição torna-se real, temos então:

$$(p_\rho^{(1)})_{fi} = \frac{1}{2}(p_{\rho 0}^{(1)})_{fi}\{e^{-i\omega st} + e^{i\omega st}\} \text{A23}$$

Usando a relação trigonométrica $2 \cos (\omega_s t) = e^{-i\omega_s t} + e^{i\omega_s t}$ a equação A23 pode ser escrita como:

$$(p_\rho^{(1)})_{fi} = (p_{\rho 0}^{(1)})_{fi} \cos (\omega_s t) \text{A24}$$

Ou

$$(p_\rho^{(1)})_{fi} = (\alpha_{\rho\sigma})_{fi} E_\sigma^0(\omega) \cos (\omega_s t) \text{A25}$$

Os resultados do tratamento semi-quântico são geralmente similar, na forma, aqueles obtidos no tratamento clássico, porém com o tensor polarizabilidade e o momento de dipolo elétrico da transição trocados pelos seus análogos quânticos oscilantes no tempo [9,10]. O campo elétrico tem a mesma forma em ambos os tratamentos. Em contraste com a polarizabilidade clássica, o tensor polarizabilidade da transição é definida em termos de funções de onda reais independentes do tempo para os níveis de energia do sistema e assim torna-se possível, pelo menos em princípio, estabelecer qual as características da radiação espalhada e como ela está relacionada as propriedades do meio espalhador [1,2,3]. Geralmente, estamos interessados em grandezas típicas em experimentos de espalhamento tais como intensidade da luz espalhada dada por [2,3,9,11]:

$$I \propto [(\partial\alpha_{\rho\sigma}/\partial Q_k)_{fi}]^2 \propto (\nu_0 \pm \nu_k)^4 \left(\frac{\partial\alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k}\right)_{if}^2 Q_k^2 \text{A26}$$

Onde ν_0 e a frequência da luz incidente, ν_k a frequência do k-ésimo modo vibracional com coordenada normal Q_k . A dependência com a quarta potencia da frequência da radiação e uma característica do espalhamento dipolar. Outras grandezas que podem ser obtidas do experimento Raman é a seção transversal diferencial de espalhamento ($d\sigma/d\Omega$), razão de depolarização ($\rho = \frac{I_\perp}{I_\parallel}$). Expressões explícitas para essas grandezas para diferentes sistemas (gases, líquidos e sólidos) podem ser encontradas em muitos livros textos [2,3,12,13] e artigos científicos [1,9,10,11,14] sobre o espalhamento inelástico de luz pela matéria.

REFERÊNCIAS

- [1] G. Placzek, *Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt*, em *Handbuch der Radiologie*, ed. G. Marx, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, Vol. 6, p. 205, 1934.
- [2] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2ª Edição, 2003.
- [3] D. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, John Wiley & Sons Ltd, 2002.
- [4] W. Heitler, *The Quantum Theory of Light*, Oxford University Press, 2ª ed., 1944.
- [5] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, Oxford University Press, 3ª ed., 2000.
- [6] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, 3ª Edição, 1998.
- [7] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, 3ª ed., 1998.
- [8] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison Wesley, Revised Edition, 1993.
- [9] R. Loudon, *The Raman effect in crystals*, *Advances in Physics*, 13, 423-482, 1964.
- [10] J. L. Birman, A. K. Ganguly, *Theory of Lattice Raman Scattering in Insulators*, *Physical Review*, 162, 806, 1966.
- [11] M. Born, M. Bradburn, *The Theory of the Raman Effect in Crystals, in Particular Rock-Salt*, *Proc. R. Soc. London A*, 188, 161-178, 1947.
- [12] B. Schrader, *General survey of vibrational spectroscopy*, em *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, ed. by Bernhard Schrader, VCH Publishers. Inc., pp. 7-61, 1995.
- [13] G. N. Zhizhin, E. Mukhtarov, *Optical Spectra and Lattice Dynamics of Molecular Crystals*, em *Vibrational Spectra and Structure*, Ed. by J. R. Durig, Volume 21, 1995.
- [14] A. Pinczuk, E. Burnstein, *Fundamentals of Inelastic Light Scattering in Semiconductors and Insulators, Light Scattering in Solids I - Introductory Concepts*, Ed. M. Cardona, *Topics in Applied Physics*, Vol. 8, 23-78, 1983.