



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

LUCAS SARAIVA ALVES OLIVIER

MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN EM CRISTAIS DE DL-NORVALINA
SUBMETIDOS A ALTAS PRESSÕES

FORTALEZA

2023

LUCAS SARAIVA ALVES OLIVIER

MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN EM CRISTAIS DE DL-NORVALINA
SUBMETIDOS A ALTAS PRESSÕES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará (UFC), como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior.

FORTALEZA

2023

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

- O55m Olivier, Lucas Saraiva Alves.
Medidas de Espectroscopia Raman em Cristais de DL-Norvalina Submetidos a Altas Pressões / Lucas Saraiva Alves Olivier. – 2023.
81 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2023.
Orientação: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior.
1. Espectroscopia Raman. 2. Altas Pressões. 3. Aminoácidos. 4. DL-norvalina. I. Título.
CDD 530
-

LUCAS SARAIVA ALVES OLIVIER

MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN EM CRISTAIS DE DL-NORVALINA
SUBMETIDOS A ALTAS PRESSÕES

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

Aprovada em: 17/02/2023.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. João Hermínio da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFCA)

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

*Dedico este trabalho a Deus
e aos meus queridos pais.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus pela saúde, pela vida e pela força.

A toda minha família presente por sempre me apoiar em todos os momentos de minha vida, em especial aos meus Pais, que independente de qualquer obstáculo, estão sempre a me proteger e ajudar.

Às minhas irmãs, por todos os tipos de apoio.

A todo o apoio da CEPAN.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior pela disposição e dedicação em ajudar em todas as dúvidas referentes a esta dissertação e em outros assuntos pertinentes a área acadêmica.

Aos professores que compõem a banca examinadora desta dissertação pela participação na avaliação e correção:

Ao Dr. Daniel Militão pela realização dos experimentos Raman e por sanar minhas dúvidas que iam aparecendo.

Aos companheiros de estudo do Grupo de Altas Pressões.

A todos os companheiros de turma do Mestrado.

A todos os professores do Departamento de Física da UFC.

Também dedico todos os meus agradecimentos a SNA.

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

RESUMO

Sabe-se que os aminoácidos são de extrema importância pelo fato de serem as unidades básicas formadoras das proteínas, que são indispensáveis para a vida de um modo geral. Os aminoácidos apresentam bastante versatilidade em suas estruturas podendo formar polímeros, se ligar com outros aminoácidos para formar dipeptídeos, e ainda com outras moléculas que podem formar sais, complexos, etc. Esse leque de possibilidades garante diferentes propriedades que podem ser aplicados na área de tecnologia como a indústria farmacêutica, aplicações em ótica não linear e componentes eletrônicos. Os estudos desses materiais submetidos a condições extremas de temperatura e pressão se mantêm muito aquecidos, a fim de se determinar a estabilidade da estrutura cristalina. Nesse trabalho, o estudo é focado em medidas de espectroscopia Raman sob altas pressões em cristais de DL-norvalina, um aminoácido que apresenta importância por ser semelhante ao aminoácido valina e por apresentar diversas aplicações nos fármacos. De acordo com a literatura, a DL-norvalina apresenta três fases polimórficas a baixas temperaturas: forma β com grupo espacial $C2/c$ e sistema cristalográfico monoclinico, forma α com grupo espacial $P2_1/c$ monoclinico e uma forma X com estrutura indeterminada. Nesse estudo, a amostra na forma β foi submetida a pressões variando desde a pressão ambiente a 4,33 GPa, o que observou algumas transições de fase que podem estar relacionadas com as fases existentes em baixas temperaturas.

Palavras-chave: espectroscopia Raman; altas pressões; aminoácidos; dl-norvalina.

ABSTRACT

It is known that amino acids are extremely important because they are the basic units that form proteins that are indispensable for life in general. Amino acids have a lot of versatility in their structures, being able to form polymorphs, bind with other amino acids to form dipeptides, and even with other molecules that can form salts, complexes, etc. This range of possibilities guarantees different properties that can be applied in the area of technology such as the pharmaceutical industry, applications in non-linear optics and electronic components. The studies of these materials subjected to extreme conditions of temperature and pressure are kept very hot, in order to determine the stability of the crystalline structure. In this work, the study is focused on Raman spectroscopy measurements under high pressures in DL-norvaline crystals, an amino acid that is important because it is similar to the amino acid valine and has several applications in drugs. According to the literature, DL-norvaline presents three polymorphic phases at low temperatures: β -form with $C2/c$ space group and monoclinic crystallographic system, α -form with monoclinic $P2_1/c$ space group and an X-form with undetermined structure. In this study, the measurement in the β -form was performed from ambient pressure up to 4.33 GPa, which observed some phase transitions that may be related to existing phases at low temperatures.

Keywords: Raman spectroscopy; high pressures; amino acids; dl-norvaline.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Representação geral dos aminoácidos.	14
Figura 2	– Aminoácidos que formam as proteínas.	15
Figura 3	– Isomeria ótica dos aminoácidos.	16
Figura 4	– Estrutura da norvalina e valina respectivamente.	18
Figura 5	– a) Curva de DSC da DL-Norvalina. b) Espectro Raman da DL-Norvalina.	19
Figura 6	– a) Célula unitária da α -DL-Norvalina. b) Ligações de hidrogênio da molécula de DL-norvalina.	19
Figura 7	– a) Célula unitária da β -DL-Norvalina. b) Molécula da Norvalina com Ligações de Hidrogênio.	20
Figura 8	– Estrutura Cristalina.	21
Figura 9	– Parâmetros de rede de uma célula unitária primitiva.	22
Figura 10	– Esboço da relação (2):	24
Figura 11	– Esquema de cadeia linear diatômica.	26
Figura 12	– Relação de dispersão de uma cadeia diatômica.	28
Figura 13	– Níveis de energia molecular.	30
Figura 14	– a) <i>stretching simétrico</i> e b) <i>stretching antissimétrico</i>	32
Figura 15	– Tipos de vibrações bending.	32
Figura 16	– Espalhamentos dos fótons incidentes e intensidade das bandas de energia.	34
Figura 17	– Cristal de DL-norvalina	37
Figura 18	– Espectrômetro T64000	38
Figura 19	– Célula de pressão do tipo MDAC.	39
Figura 20	– Imagem esquemática da célula de pressão.	39
Figura 21	– Câmara de pressão.	40
Figura 22	– Célula unitária da forma β da DL-norvalina	41

Figura 23	– Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de 100-600 cm^{-1} .	46
Figura 24	– Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de 600-1200 cm^{-1} .	47
Figura 25	– Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de 1200-1700 cm^{-1} .	48
Figura 26	– Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de 2800-3150 cm^{-1} .	49
Figura 27	– Comparação dos espectros Raman do cristal de DL-norvalina fora (linha vermelha) e dentro (linha preta) da célula de pressão.	52
Figura 28	– Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de 130 - 600 cm^{-1} sob pressão.	54
Figura 29	– Gráfico do número de onda VS pressão para a região espectral entre 130 e 600 cm^{-1} .	56
Figura 30	– Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de 600-1200 cm^{-1} sob pressão.	59
Figura 31	– Gráfico do número de onda VS pressão para a região espectral entre 600 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .	62
Figura 32	– Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de 1400 - 1600 cm^{-1} sob pressão.	65
Figura 33	– : Gráfico do número de onda VS pressão para a região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} .	66
Figura 34	– Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de 1600 - 1800 cm^{-1} sob pressão.	68
Figura 35	– Gráfico do número de onda VS pressão para a região espectral entre 1600 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} .	69
Figura 36	– Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de 2800 - 3100 cm^{-1} sob pressão.	71

- Figura 37 – Gráfico do número de onda VS pressão para a região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} . 72
- Figura 38 – Espectros Raman da DL-norvalina com ajustes no intervalo espectral 130 e 1200 cm^{-1} para as pressões 0.00 *GPa*, 0.88 *GPa*, 1.96 *GPa* e 4.33 *GPa*. 75
- Figura 39 – Comparativo entre os espectros da DL-norvalina durante a compressão (em preto) e a descompressão (em azul). 76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Os 14 tipos de rede de Bravais	23
Tabela 2	– Tabela de caracteres do grupo (C_{2h}).	43
Tabela 3	– Identificação dos modos de vibração da DL- norvalina na região 100 – 3150 cm^{-1} .	50
Tabela 4	– Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) e parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) dos modos vibracionais Raman em função da pressão para a DL-norvalina na região espectral entre 130 e 600 cm^{-1} . As frequências são dadas em cm^{-1} e os coeficientes em cm^{-1}/GPa .	57
Tabela 5	– Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) e parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) dos modos vibracionais Raman em função da pressão para a DL-norvalina na região espectral entre 600 e 1200 cm^{-1} . As frequências são dadas em cm^{-1} e os coeficientes em cm^{-1}/GPa .	63
Tabela 6	– Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) e parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) dos modos vibracionais Raman em função da pressão para a DL-norvalina na região espectral entre 1400 e 1600 cm^{-1} . As frequências são dadas em cm^{-1} e os coeficientes em cm^{-1}/GPa .	67
Tabela 7	– Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) e parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) dos modos vibracionais Raman em função da pressão para a DL-norvalina na região espectral entre 1600 e 1800 cm^{-1} . As frequências são dadas em cm^{-1} e os coeficientes em cm^{-1}/GPa .	69
Tabela 8	– Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) e parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) dos modos vibracionais Raman em função da pressão para a DL-norvalina na região espectral entre 2800 e 3100 cm^{-1} . As frequências são dadas em cm^{-1} e os coeficientes em cm^{-1}/GPa .	73

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Os aminoácidos	14
1.2	Estudos anteriores de aminoácidos sob altas pressões	17
1.3	Aminoácido Norvalina	18
2	ASPECTOS TEÓRICOS	21
2.1	Estrutura Cristalina	21
2.2	Teoria Clássica do Cristal Harmônico	24
2.2.1	<i>Cadeia Linear diatômica</i>	26
2.3	Espectroscopia Vibracional	29
2.4	Modos Normais de Vibração	31
2.5	Espectroscopia Raman	33
2.5.1	<i>Tratamento clássico do Efeito Raman</i>	34
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
3.1	Cristalização da amostra	37
3.2	Experimento de Espectroscopia Raman em condições ambientes	38
3.3	Experimento de Espectroscopia Raman sob Pressão	39
4	RESULTADOS DAS MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN DO CRISTAL DE DL-NORVALINA EM PRESSÃO AMBIENTE E EM ALTAS PRESSÕES	41
4.1	Estrutura da DL-norvalina	41
4.2	Teoria de grupos para o cristal de DL-norvalina	42
4.3	Espectroscopia Raman em condições ambiente	45
4.3.1.	<i>Região entre 100 e 600 cm⁻¹</i>	45
4.3.2.	<i>Região entre 600 e 1200 cm⁻¹</i>	46
4.3.3.	<i>Região entre 1200 e 1700 cm⁻¹</i>	48
4.3.4.	<i>Região entre 2800 e 3150 cm⁻¹</i>	49
4.4	Espectroscopia Raman sob Altas Pressões	52
4.4.1.	<i>Região I entre 130 e 600 cm⁻¹</i>	53
4.4.2.	<i>Região II entre 600 e 1200 cm⁻¹</i>	58
4.4.3.	<i>Região III entre 1400 e 1600 cm⁻¹</i>	64
4.4.4.	<i>Região IV entre 1600 e 1800 cm⁻¹</i>	68

4.4.5.	<i>Região V entre 2800 e 3100 cm⁻¹</i>	70
4.5	Discussão dos Resultados	74
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	77
	REFERÊNCIAS	78

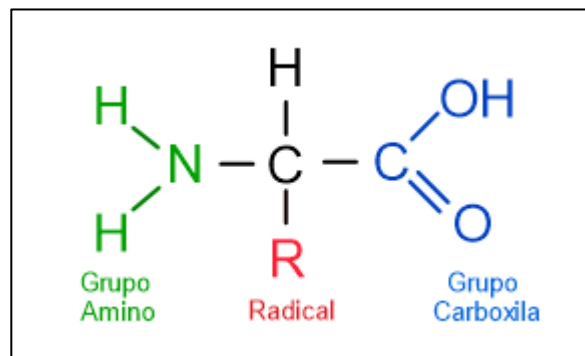
1 INTRODUÇÃO

1.1 Os Aminoácidos

Os aminoácidos apresentam bastante versatilidade com relação a suas estruturas podendo formar polimorfos, daí vem o interesse nos estudos desses materiais, que se refere a capacidade de um mesmo material formar diferentes estruturas em diferentes condições. Tal polimorfismo se refere a diferentes cristais formados por uma mesma molécula. Uma cadeia de vários aminoácidos forma as proteínas e estas se diferem pela sequência e pelo número de aminoácidos. As proteínas apresentam várias funções e estão presentes desde as formas de vida mais simples até as mais complexas, como o organismo humano. Desempenham funções no organismo tais como o transporte de substâncias necessárias a nutrição, a renovação e reestruturação de tecidos e desempenham funções que regulam e metabolizam os nutrientes [Erro! Fonte de referência não encontrada.]. A partir de um conjunto de 20 aminoácidos, as proteínas são construídas onde, nos diferentes organismos, geram diversas substâncias químicas e biológicas podendo ser citados como exemplos as fibras moleculares, os hormônios, as enzimas, os anticorpos, os antibióticos, dentre diversos outros.

Os aminoácidos, conforme a Figura 1 a seguir, apresentam uma estrutura comum, na qual um átomo de carbono central ou carbono alfa (C_{α}) se liga com um grupo amina (NH_2), um grupo carboxila ($COOH$), um átomo de hidrogênio (H) e a um radical R , que diferencia um aminoácido de outro, juntamente com suas propriedades. A formação das proteínas se dá pela combinação de aminoácidos que ocorre através das ligações peptídicas entre o nitrogênio do grupo amina com o carbono do grupo carboxila, com a perda de molécula de água.

Figura 1: Representação geral dos aminoácidos.



Fonte: Próprio Autor.

Os 20 tipos de aminoácidos que formam a base das proteínas podem ser classificados de diversas formas [2]. Conforme o radical, os aminoácidos se classificam em básicos (*lisina, arginina e histidina*), ácidos (*ácido aspártico e ácido glutâmicos*), polares neutros (*serina, treonina, asparagina e glutamina*), hidrofóbicos-polares (*alanina, valina, isoleucina, leucina, metionina, fenilalanina, tirosina e triptofano*) e especiais (*cisteína, glicina e prolina*). Conforme a obtenção pelo organismo, os aminoácidos se classificam em essenciais (*leucina, valina, isoleucina, fenilalanina, metionina, triptofano, lisina e treonina*) e não-essenciais (*ácido glutâmico, ácido aspártico, arginina, alanina, asparagina, glutamina, cisteína, glicina, prolina, tirosina, serina e histidina*). O organismo sintetiza somente os tipos não-essenciais, enquanto que os essenciais são obtidos por meio da alimentação. A Figura 2 a seguir mostra a estrutura molecular de cada um dos 20 tipos de aminoácidos.

Figura 2: Aminoácidos que formam as proteínas.

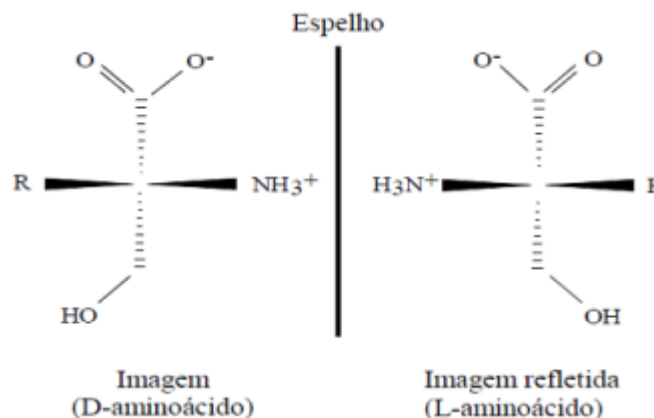


Fonte: adaptada da referência [2].

Os aminoácidos apresentam também propriedades em suas estruturas que polarizam a luz quando incide sobre esses compostos. Essa atividade ótica dos aminoácidos consegue polarizar as ondas eletromagnéticas incidentes para a direita ou para a esquerda, ou seja, promovem a rotação do plano de luz. Quando a luz é polarizada para a direita, o aminoácido é do tipo D (destrógero) e para a esquerda é denominado do tipo L (levogiro). Há ainda cristais de aminoácidos com metade das moléculas do tipo L e metade das moléculas do tipo D, caracterizados como aminoácidos do tipo DL. Os únicos constituintes das proteínas são do tipo L e são mais abundantes, enquanto os do tipo D e DL são mais raros. Tais aminoácidos podem apresentar propriedades bastantes distintas quando comparados suas formas L, D, DL e em sua forma racêmica. A Figura 3 a seguir mostra a representação desta isomeria ótica ativa dos aminoácidos. Esta característica ótica é a chamada quiralidade dos aminoácidos.

É importante mencionar que, apesar de ser mais fraca do que a ligação covalente em termos de energia, as ligações de hidrogênio desenham papel importante na estabilidade da estrutura cristalina dos compostos orgânicos. Mais comumente, estas ligações ocorrem entre um oxigênio do grupo carboxila e o hidrogênio do grupo amina, $O \dots H - N$, e menos comumente em ligações do tipo $O \dots H - O$.

Figura 3: Isomeria ótica dos aminoácidos.



Fonte: adaptada da referência [3].

Além de toda a importância química e biológica, os aminoácidos são utilizados em diversas aplicações tecnológicas devido as propriedades com relação a dipolos intrínsecos (ferroeletricidade) [4], propriedades elásticas que favorecem a conversão de energia mecânica em elétrica e vice-versa (piezeletricidade) [5,6], propriedades elétricas devido a mudanças de temperatura nos aminoácidos polares (piezeletricidade) [6], propriedades magnéticas [7] e aplicações dos efeitos de óptica não linear, que se refere a modificações nas propriedades

ópticas devido a presença da luz, em sua interação com a matéria [8,9].

1.2 Estudos anteriores de aminoácidos sob altas pressões

A estrutura cristalina dos aminoácidos, quando expostos a condições extremas de pressão, podem sofrer alterações que provocam uma transição de fase estrutural. O aminoácido asparagina foi o primeiro a ser isolado a partir do trigo ainda no ano de 1886. Ramanadham e colaboradores ao estudar a L-asparagina monohidratada concluiu que sua estrutura cristalina pertence ao grupo espacial $P212_12_1 (D_2^4)$ com 4 moléculas por célula unitária [10]. Moreno *et al*, ao estudar a L-asparagina, investigou três transições de fase entre 0 e 2 *GPa* associadas a dinâmica das ligações de hidrogênio existentes [11]. Silva *et al*, no estudo do mesmo composto, submeteu a amostra a pressões que chegaram em 30 *GPa*, inferindo mais cinco transições de fase acima de 2 *GPa*, referentes à conformação molecular, a ligações de hidrogênio intermoleculares ou a mudanças estruturais. Foi observado que todas as transições ocorridas eram reversíveis [12].

Um exemplo de que as 3 formas L, D e DL apresentam propriedades distintas sob pressões extremas é a metionina. Lima Jr. ao estudar a L-metionina sob condições extremas de pressão observou que em 2,2 *GPa* ocorre uma transição de fase [1]. Já a D-metionina sofre duas transições de fase, uma em 1,6 *GPa* e outra em 2,6 *GPa* [13]. O cristal de DL-metionina ao ser submetido a altas pressões sofre uma transição de fase reversível em 1,5 *GPa* [3].

O aminoácido L-leucina também foi estudado em condições extremas de pressão. Façanha Filho ao estudar este composto em sua forma cristalina com pressões de até 5,4 *GPa*, verificou uma transição de fase entre 0 e 0,47 *GPa* relacionado às pontes de hidrogênio das unidades *CH* e *CH₃* e uma segunda transição de fase entre 0,80 e 1,47 *GPa* onde os modos mais energéticos se separaram e alguns modos de rede desapareceram [14].

Os aminoácidos DL-valina e DL-Isoleucina foram estudados por Rêgo onde foram submetidos a altas pressões. A DL-valina sofre duas transições de fase reversíveis: A primeira entre 1,4 e 1,8 *GPa* e a segunda transição entre 7,8 e 8,9 *GPa* [15]. Já o aminoácido DL-Isoleucina, também apresenta duas transições de fase reversíveis, sendo que a primeira ocorre entre 1,3 e 1,9 *GPa* e a segunda entre 3,6 e 4,4 *GPa* [16].

Bordallo ao estudar as diferenças entre as formas quirais L e DL da serina submetidas a altas pressões, observa que a estrutura da L-Serina se mantém estável até 5 *GPa*, ocorrendo duas transições de fase em 5,5 *GPa* e em 7,8 *GPa*, enquanto que a estrutura DL se

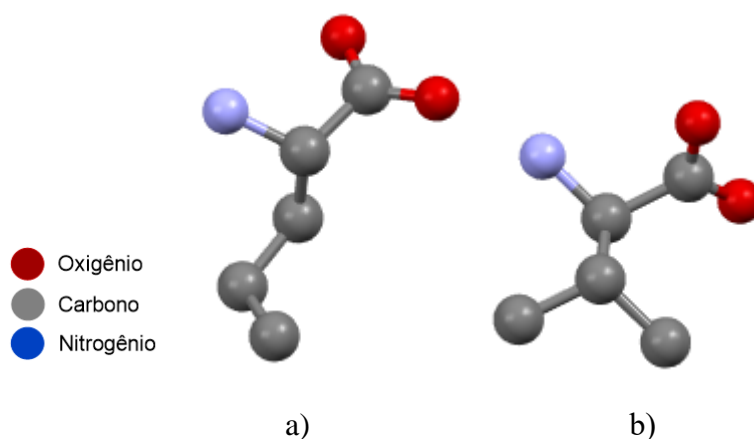
mantém estável mesmo depois dos 5 *GPa* [17].

Neste trabalho foi investigado o efeito de altas pressões no cristal da DL-norvalina, na qual a amostra foi submetida até 4,33 *GPa* para a verificação de possíveis transições de fase, como será visto nos capítulos posteriores.

1.3 Aminoácido Norvalina

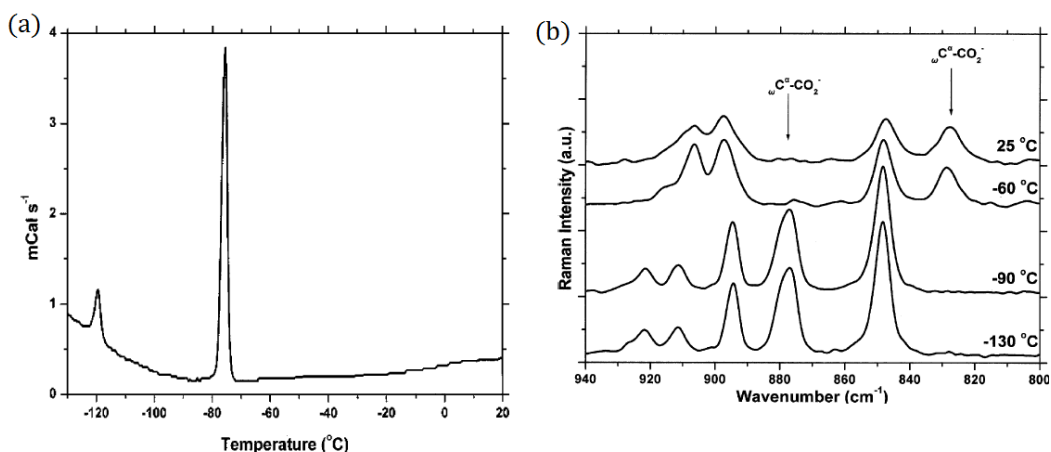
A norvalina tem nome científico *ácido 2-aminopentanóico* com fórmula molecular $C_5H_{11}NO_2$ e massa molecular 117,15 *g/mol*. Não faz parte dos aminoácidos encontrados nas proteínas, porém sua importância é, não somente, devido a sua estrutura ser semelhante a do aminoácido valina que é comumente encontrado nas proteínas. A Figura 4 a seguir mostra a representação dessas estruturas. A forma quiral DL da norvalina apresenta vários polimorfos. A forma β da DL-norvalina foi estudada por Dawson e Mathieson, onde determinaram o grupo espacial da estrutura cristalina, classificando-a como $C2/c$ [18]. Essa forma β da DL-norvalina sofre duas transformações, uma em $-76,2^\circ\text{C}$ e outra em $-116,8^\circ\text{C}$, no estudo por DSC e espectroscopia Raman em baixas temperaturas de Chatzigeorgiou e colaboradores [19]. Os espectros Raman e a curva de DSC obtidos em tal estudo é mostrado na Figura 5.

Figura 4: Estrutura molecular da a) norvalina e b) valina respectivamente.



Fonte: produzido pelo autor.

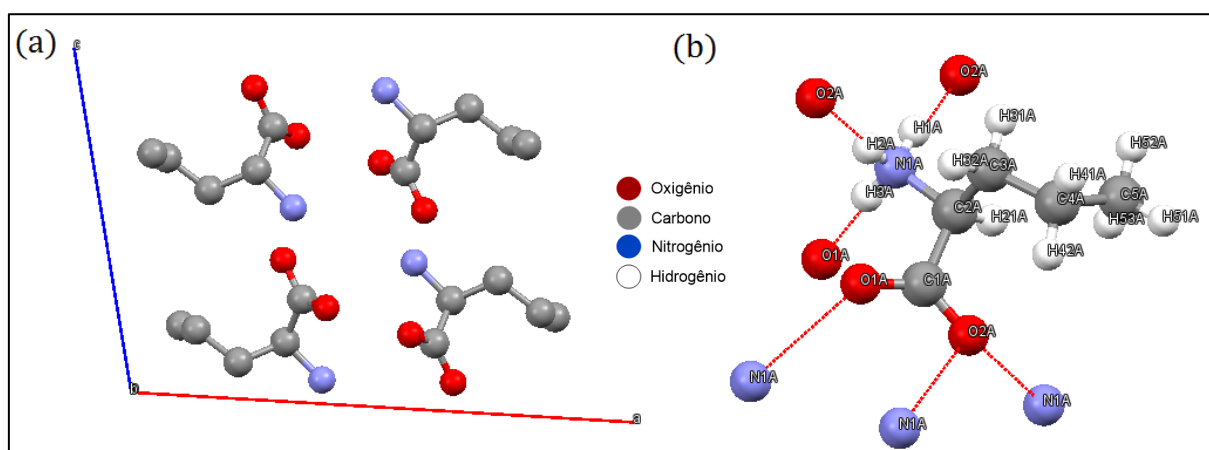
Figura 5: a) Curva de DSC da DL-Norvalina. b) Espectro Raman da DL-Norvalina.



Fonte: Referência [19].

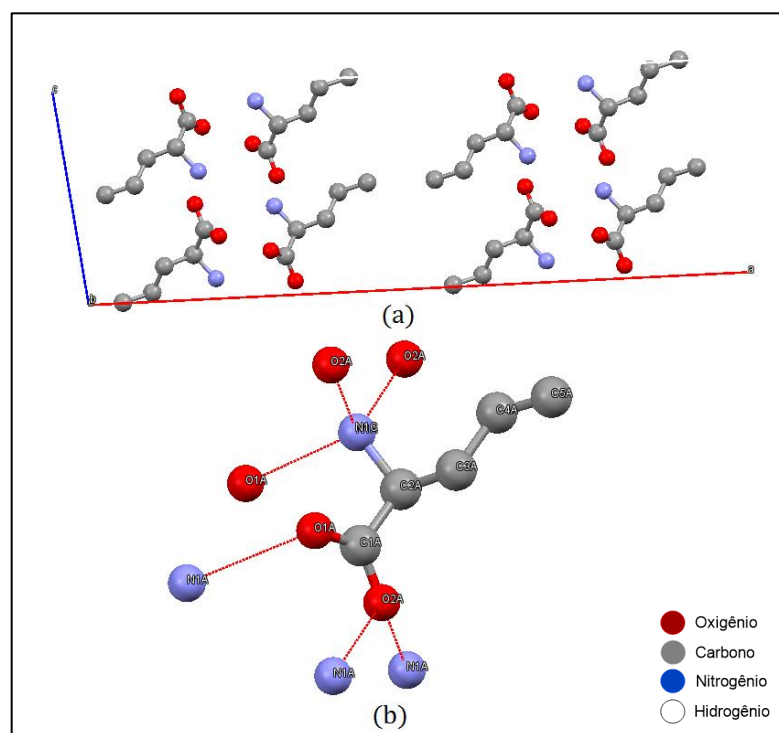
Utilizando a técnica de difração de raios-X, a DL-norvalina foi estudada por Gorbitz em função da temperatura na qual confirmou as transformações obtidas por Chatzigeorgiou e classificou a primeira transformação como uma transição da fase β para a fase α e a segunda transformação como uma transição da fase β para uma fase X [20]. Neste trabalho, Gorbitz conseguiu determinar a estrutura das formas β e α , porém não conseguiu determinar a da fase X . A forma α apresenta quatro moléculas por célula unitária e seis ligações de hidrogênio intermoleculares, como mostra a Figura 6 a seguir. A forma β pertence ao grupo espacial $C2/c$ com oito moléculas por célula unitária e com seis ligações de hidrogênio intermoleculares (ver Figura 7). Os parâmetros de rede para forma β são: $a = 30,1094 \text{ \AA}$, $b = 4,7457 \text{ \AA}$, $c = 9,8563 \text{ \AA}$ e $\beta = 96,7880^\circ$ com volume da célula unitária sendo $V = 1398,50 \text{ \AA}^3$ [20].

Figura 6: a) Célula unitária da α -DL-Norvalina. b) Ligações de hidrogênio da molécula de DL-norvalina.



Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 7: a) Célula unitária da β -DL-Norvalina. b) Molécula da Norvalina com Ligações de Hidrogênio.



Fonte: Produzida pelo autor.

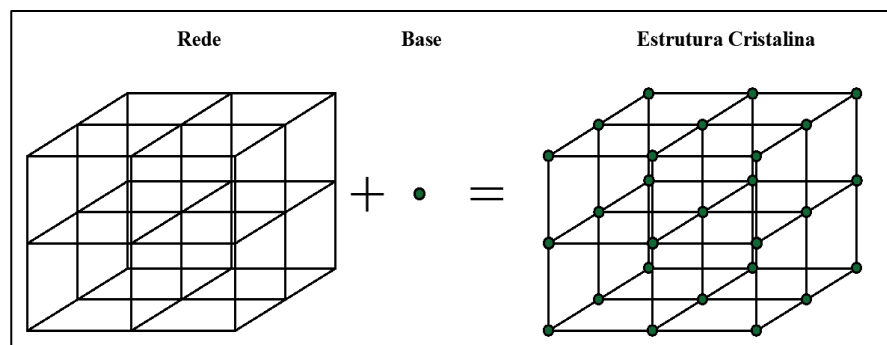
2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Estrutura Cristalina

De modo geral, é possível obter uma distinção fundamental entre os três principais estados físicos da matéria: líquidos, gases e sólidos. Nos líquidos e gases, a distribuição dos elementos que o constituem ocorre de uma maneira desordenada, enquanto nos sólidos ocorre uma ordenação e periodicidade em sua estrutura. Existe ainda uma classificação entre os sólidos segundo a simetria translacional: sólido cristalino e sólido amorfo. No último, a ordenação de seus constituintes é aleatória, o que não permite a simetria translacional. No primeiro, a estrutura microscópica é altamente ordenada permitindo a simetria translacional. O vidro é um exemplo de sólido amorfo [21].

Para descrever um sólido cristalino, é utilizado os conceitos de base e rede cristalina. A rede cristalina é um conjunto de pontos matemáticos que apresenta uma dada ordenação, enquanto a base é um conjunto de átomos, íons ou moléculas associadas a cada ponto da rede cristalina. Quando há a associação da base com a rede cristalina, é obtido a estrutura cristalina. A Figura 8 a seguir representa esses conceitos apresentados.

Figura 8: Estrutura Cristalina.



Fonte: Adaptado da referência [22]

A rede de Bravais fornece a geometria da rede cristalina especificada pela periodicidade dos arranjos de maneira ordenada, na qual é comumente definida pelos pontos da forma:

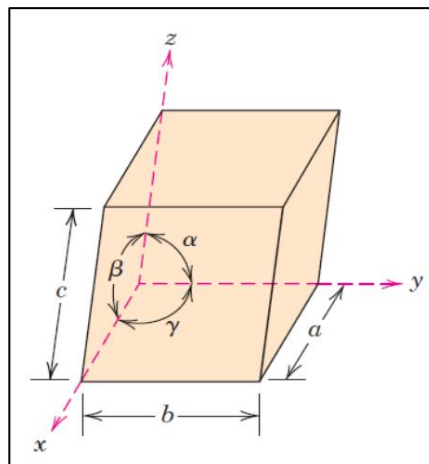
$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1)$$

na qual \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são os vetores primitivos da rede de Bravais que geram os pontos da rede cristalina e n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros.

Ao unir todos os pontos da rede cristalina segundo a equação (1), haverá a repetição de unidades chamadas células unitárias. De acordo com Ashcroft em [21], célula unitária é qualquer volume finito que se repete segundo a periodicidade no arranjo dos átomos nas translações ao longo da rede sem haver sobreposição ou espaços vazios. A célula unitária primitiva contém apenas um ponto da rede de Bravais possuindo o menor volume e é definido pelos três vetores primitivos.

A geometria que descreve as formas e dimensões das células unitárias primitivas é descrita pelos parâmetros de rede. Os parâmetros de rede são compostos pelos comprimentos das arestas (a , b e c) e os ângulos (α , β e γ) entre as arestas. A Figura 9 a seguir mostra a representação dos parâmetros de rede de uma célula primitiva.

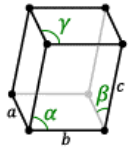
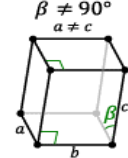
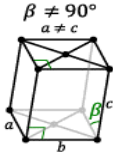
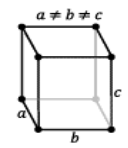
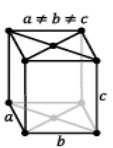
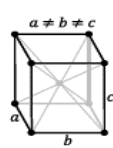
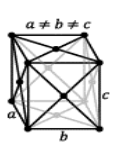
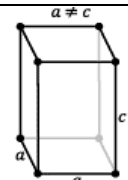
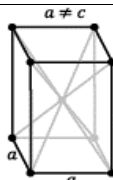
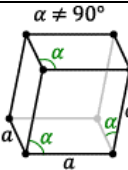
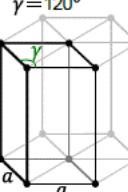
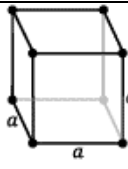
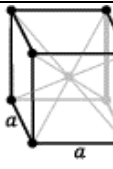
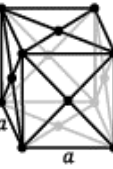
Figura 9: Parâmetros de rede de uma célula unitária primitiva.



Fonte: Retirada do site [23]

Para o caso tridimensional tratado aqui, existem somente 14 tipos de redes de Bravais as quais correspondem os 7 sistemas cristalográficos diferentes existentes. As células unitárias se diferenciam conforme sua estrutura. As células primitivas apresentam a estrutura mais simples e são representadas pela letra P , apresentando somente um ponto da rede por célula unitária. As estruturas das redes de base centrada apresentam 2 pontos da rede por célula e são representadas pela letra C . As redes de Bravais de corpo centrado também possuem 2 pontos da rede por célula, porém são denominadas pela letra I . As redes de Bravais representadas pela letra F são as redes de face centrada apresentando 4 pontos por célula. A Tabela 1 a seguir mostra os diferentes tipos de rede de Bravais.

Tabela 1: Os 14 tipos de rede de Bravais

Sistema Cristalográfico	Eixos e ângulos	Redes de Bravais			
		Simplex (P)	Base Centrada (C)	Corpo Centrado (I)	Face Centrada (F)
Triclínico	$a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ e $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Tetragonal	$a = b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Trigonal	$a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ < 120^\circ$				
Hexagonal	$a = b \neq c$ e $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$				
Cúbico	$a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Fonte: Adaptada da referência [22].

2.2 Teoria Clássica do Cristal Harmônico

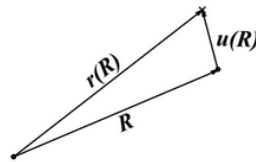
De acordo com Ashcroft em [21] deve-se descrever a teoria clássica do cristal harmônico utilizando as suposições de que a posição média na qual um átomo oscila será a posição \mathbf{R} de um ponto na rede de Bravais e que a distância de oscilação em torno deste ponto é pequena quando comparada com a distância entre dois pontos da rede. Essas suposições levam a uma descrição harmônica do movimento dos átomos.

A posição do átomo $\mathbf{r}(\mathbf{R})$ pode ser denotada como a posição \mathbf{R} de um ponto a outro da rede de Bravais somado com o deslocamento $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ de oscilação em torno de \mathbf{R} :

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}). \quad (2)$$

A Figura 10 a seguir representa esta relação:

Figura 10: Esboço da relação (1):



Fonte: Adaptada da referência [21].

Considerando uma interação potencial $\phi(\mathbf{r})$ entre dois átomos, a energia potencial do cristal é:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{r}(\mathbf{R}')), \quad (3)$$

o fator $\frac{1}{2}$ leva em consideração a soma repetida da interação potencial.

A equação (3) com a substituição da equação (2) se torna:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \quad (4)$$

A descrição dinâmica do sistema é descrita pela hamiltoniana, onde $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ é o momento linear do átomo:

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2m} + U \quad (5)$$

As suposições iniciais nos permitem escrever a energia potencial como uma série de Taylor para obter uma aproximação harmônica, dessa forma a interação potencial será da forma:

$$\begin{aligned} U(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}')) &= \\ &= U(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \mathbf{u}(\mathbf{R}') \cdot \nabla U(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \frac{1}{2} (\mathbf{u}(\mathbf{R}') \cdot \nabla)^2 U(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

e, portanto:

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} (\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &\quad + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + O(u^3) \end{aligned} \quad (7)$$

Desprezando os termos superiores à segunda ordem da expansão, e notando que o termo que contém o gradiente do potencial é nulo, já que a força resultante em cada átomo é nula. Então, a expressão para a energia potencial será:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (8)$$

O segundo termo da equação (8) é a energia potencial harmônica, que com algumas manipulações vetoriais pode ser reescrita de uma forma mais geral, de acordo com a referência [21], como:

$$U^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} u_i(\mathbf{R}) \left\{ \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}'')}{\partial r_i \partial r_j} - \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}')}{\partial r_i \partial r_j} \right\} u_j(\mathbf{R}'), \quad i, j = x, y, z \quad (9)$$

Na qual a hamiltoniana do sistema é:

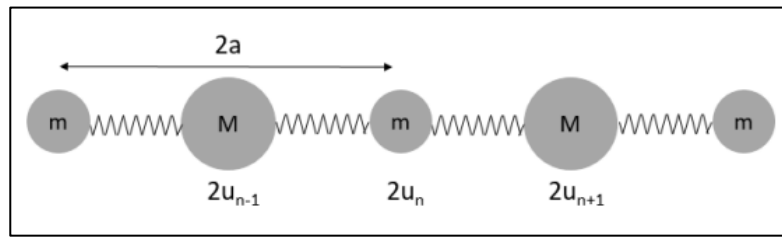
$$H = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} u_i(\mathbf{R}) \left\{ \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}'')}{\partial r_i \partial r_j} - \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}')}{\partial r_i \partial r_j} \right\} u_j(\mathbf{R}'), \quad (10)$$

O primeiro termo da equação (8) não afeta a hamiltoniana do sistema por ser uma constante, já que indica a energia potencial de equilíbrio.

2.2.1 Cadeia Linear diatômica

Tomando como base as referências [21] e [24], será considerado um exemplo prático da teoria apresentada na seção anterior onde será abordado o estudo da dinâmica de uma cadeia de $2N$ átomos formando N células unitárias com comprimento $2a$, conforme Figura 11 a seguir. As características essenciais da rede de um cristal podem ser entendidas facilmente através dessa abordagem.

Figura 11: Esquema de cadeia linear diatômica.



Fonte: Adaptada da referência [25]

Assumindo uma cadeia fechada com m e M as duas massas da base e $m < M$. Além disso, considerando apenas as interações com os vizinhos mais próximos e que a constante de força seja a mesma para ambos os tipos de átomos, a energia potencial harmônica será:

$$U^{harm} = \frac{K}{2} \sum_n [u_1(na) - u_2(na)]^2 + \frac{K}{2} \sum_n [u_2(na) - u_1((n+1)a)]^2, \quad (11)$$

com u_1 e u_2 os deslocamentos dos átomos.

As equações de movimento para esse sistema será:

$$\begin{cases} m \frac{d^2 u_1(na)}{dt^2} = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_1(na)} = -K[u_1(na) - u_2(na)] - K[u_1(na) - u_2((n-1)a)] \\ M \frac{d^2 u_2(na)}{dt^2} = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_2(na)} = -K[u_2(na) - u_1(na)] - K[u_2(na) - u_1((n+1)a)] \end{cases} \quad (12)$$

As soluções dessas equações se tornam fácil de resolver considerando uma cadeia de átomos infinita, na qual os átomos vibram com uma mesma frequência ω [21]. Assim, pode ser assumido que tais soluções sejam da forma:

$$\begin{cases} u_1(na) = A_1 e^{i(kna - \omega t)} \\ u_2(na) = A_2 e^{i(kna - \omega t)} \end{cases} \quad (13)$$

Nesta solução, k representa o número de onda da vibração que se relaciona com o comprimento de onda por $\lambda = \frac{2\pi}{k}$. Utilizando a condição de contorno periódica Born-Von Karman para a corrente linear:

$$e^{ikNa} = 1, \quad (14)$$

O número de onda k deverá ter a forma:

$$k = \frac{2\pi n}{a N}, \quad n \in \mathbb{N}. \quad (15)$$

Substituindo as soluções (13) na equação (12), obtém-se um par de equações acopladas que podem ser representadas na forma matricial:

$$\omega^2 \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2k}{m} & -\frac{2k}{m} \cos(ka) \\ -\frac{2k}{M} \cos(ka) & \frac{2k}{M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}, \quad (16)$$

ou na forma geral, onde D_{ij} é a matriz dinâmica [24]:

$$\omega^2 A_i = \sum_{j=1}^2 D_{ij} A_j \quad (17)$$

As soluções da equação acima são obtidas através da equação secular:

$$|D_{ij} - \omega^2 \delta_{ij}| = 0, \quad (18)$$

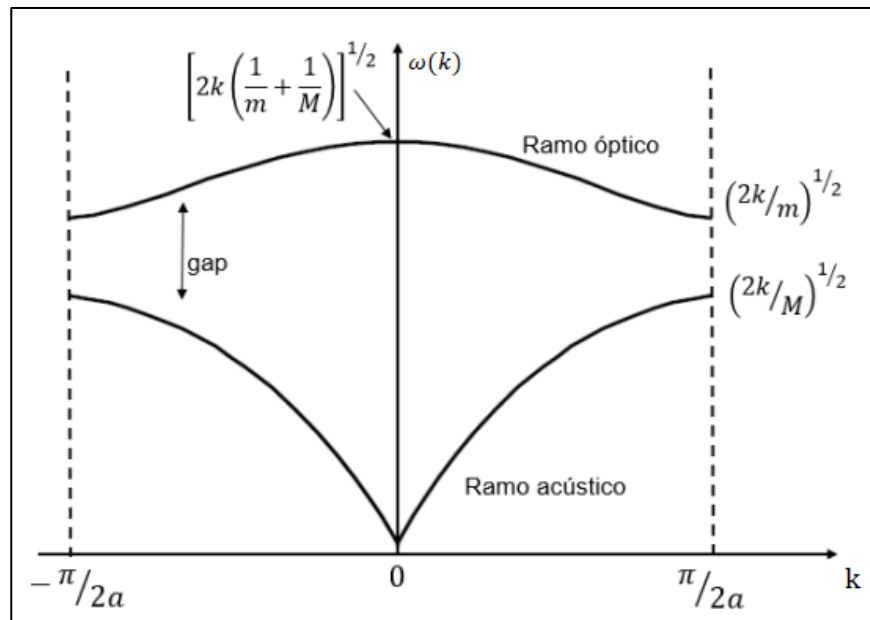
onde δ_{ij} é o delta de Kronecker.

Dessa forma, a relação de dispersão para esse problema é:

$$\omega^2 = K \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm K \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4}{mM} \sin^2(ka) \right]^{1/2} \quad (19)$$

A relação de dispersão da equação (19) está representada a seguir, na Figura 12. Como foi considerado $2N$ átomos, há um total de $2N$ modos normais, na qual para cada um dos N valores de k existirá duas soluções. As duas curvas representam os dois ramos da relação de dispersão, o ramo óptico e o ramo acústico. No ramo acústico, ω se torna linear em k para k próximo de zero, tornando-se plana nas bordas da zona de Brillouin, em $-\frac{\pi}{2a}$ e $\frac{\pi}{2a}$. O nome acústico se dar pelo fato de que na região próximo de $k = 0$, $\omega = ck$ é linear, o que caracteriza as ondas sonoras. No ramo óptico, os modos têm comprimentos de onda longos e podem interagir com a radiação eletromagnética. O gap entre os dois ramos é devido as massas atômicas serem diferentes.

Figura 12: Relação de dispersão de uma cadeia diatômica.



Fonte: Adaptada da referência [24]

2.3 Espectroscopia Vibracional

A determinação da estrutura molecular tem como principal técnica a espectroscopia vibracional. Dentre as técnicas de espectroscopia vibracional, se destacam a espectroscopia no Infravermelho (IR), nomeada assim em função da região do espectro eletromagnético usado, e a espectroscopia Raman. Estas duas técnicas resultam de transições de estados de energia vibracionais quantizadas, quando uma substância é exposta a uma radiação eletromagnética.

As moléculas apresentam níveis de energia discretos associados aos movimentos eletrônicos, rotacionais e translacionais e aos movimentos vibracionais dos átomos que as compõem. A energia total de uma molécula é composta por energias de translação, sendo referente a energia cinética, energia de rotação referente as rotações da molécula, energias vibracionais, referentes às vibrações dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio, e energias eletrônicas. Matematicamente, a energia total da molécula pode ser escrita como:

$$E_{total} = E_{translacional} + E_{rotacional} + E_{vibracional} + E_{eletrônico} \quad (20)$$

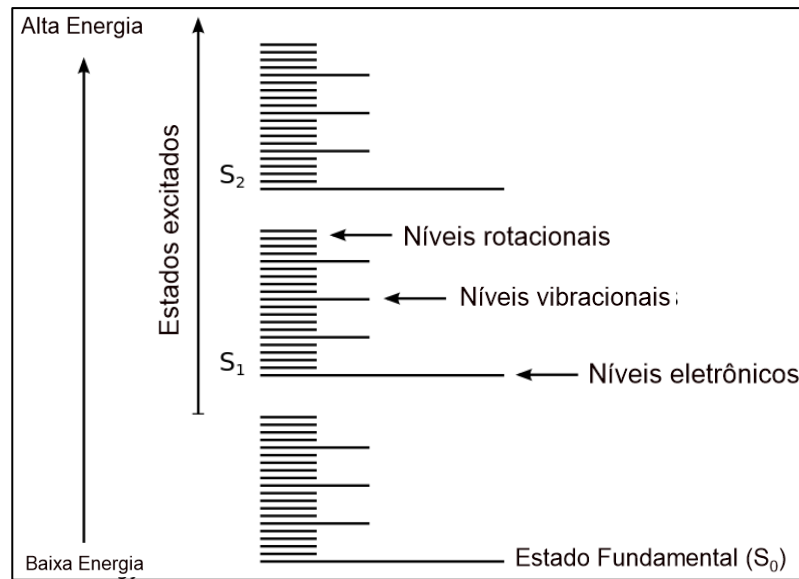
A transferência de energia de uma radiação eletromagnética para uma molécula ocorre segundo a equação 21 a seguir, onde ocorre a transição de um estado de energia para outro:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (21)$$

onde h é a constante de Planck, c a velocidade da luz, λ o comprimento de onda da radiação e ΔE a diferença de um nível de energia a outro.

O espectro molecular envolve, com mais frequência, transições eletrônicas, vibracionais e/ou rotacionais. Os níveis de energia vibracionais são agrupados próximos a cada nível de energia eletrônico e os níveis de energia rotacionais são agrupados próximos a cada nível vibracional que por sua vez está associado a um determinado nível eletrônico. Dessa forma, as transições vibracionais ocorrem entre os diferentes níveis vibracionais de um mesmo estado eletrônico e as transições rotacionais ocorrem entre níveis de rotação em um mesmo estado vibracional. A Figura 13 a seguir mostra um esquema referente aos níveis de energia molecular.

Figura 13: Níveis de energia molecular.



Fonte: adaptado da referência [26].

Assim as energias de transição são, tipicamente:

$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_{vib} \gg \Delta E_{rot} \quad (22)$$

Na espectroscopia vibracional, o número de onda definido por o inverso do comprimento de onda:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}, \quad (23)$$

é uma quantidade mais comumente empregada, dessa forma a diferença entre dois níveis de energia toma a forma de:

$$\Delta E = hc\tilde{\nu}. \quad (24)$$

2.4 Modos Normais de Vibração

A interação eletromagnética com a matéria produz vibrações nas moléculas na qual os átomos vibram com uma dada frequência e amplitude em torno dos seus pontos de equilíbrio. As ligações moleculares podem ser vistas como osciladores pois ao interagir com a radiação eletromagnética, as ligações apresentam movimentos oscilatórios denominados modos normais de vibração. As frequências dos modos normais são conhecidas como frequências ressonantes [27].

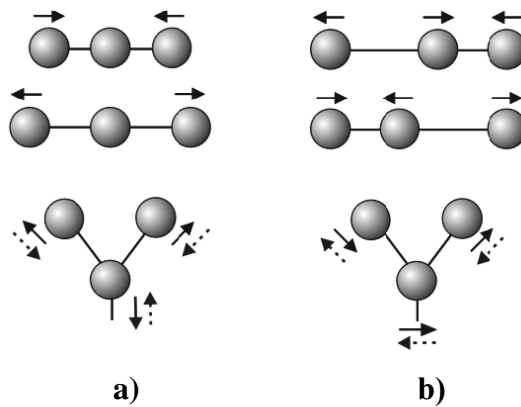
De um modo geral, uma molécula que consiste de N átomos necessita de três coordenadas para que cada um dos átomos seja descrito, assim é preciso $3N$ coordenadas. Dessas $3N$ coordenadas, três são referentes aos movimentos de translação e mais três que se referem aos movimentos rotacionais para moléculas (duas coordenadas rotacionais se for uma molécula diatômica). As $3N - 6$ coordenadas restantes são usadas para descrever estes movimentos oscilatórios.

As técnicas espectroscópicas são baseadas em tais vibrações, haja visto que a substância estudada é irradiada por feixes de radiação com uma frequência maior do que as frequências vibracionais, e a diferença entre as frequências fornece dados característicos da amostra. Portanto, cada distribuição geométrica de átomos numa substância apresenta um conjunto característico de modos normais de vibração. Essas vibrações podem ser classificadas em dobramentos (*bending*), estiramentos ou relaxamentos (*stretching*) [29].

O movimento *stretching* é classificado em (ver figura 14):

- ❖ *stretching simétrico* (ν_s): os átomos se movimentam em fase ao longo de suas ligações sem alterar o ângulo.
- ❖ *stretching antissimétrico* (ν_a): os átomos se movimentam fora de fase ao longo de suas ligações sem alterar o ângulo.

Figura 14: a) *stretching simétrico* e b) *stretching antissimétrico*

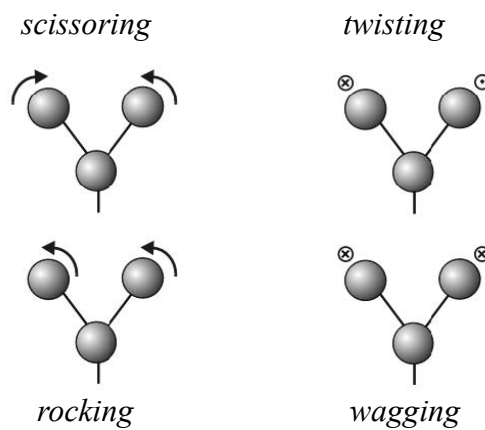


Fonte: adaptada da referência [29].

O movimento *bending* é classificado em (ver Figura 15):

- ❖ *scissoring* (δ): o movimento se dá na direção de mudança de ângulo da ligação, num movimento de “tesoura”.
- ❖ *wagging* (ω): é o movimento em fase sem mudança de ângulo para dentro e fora do plano mostrado na Figura 15.
- ❖ *twisting* (τ): mesmo movimento *wagging*, porém fora de fase.
- ❖ *rocking* (r): o mesmo movimento *scissoring* porém em fase.

Figura 15: Tipos de vibrações *bending*.



Fonte: adaptada da referência [29].

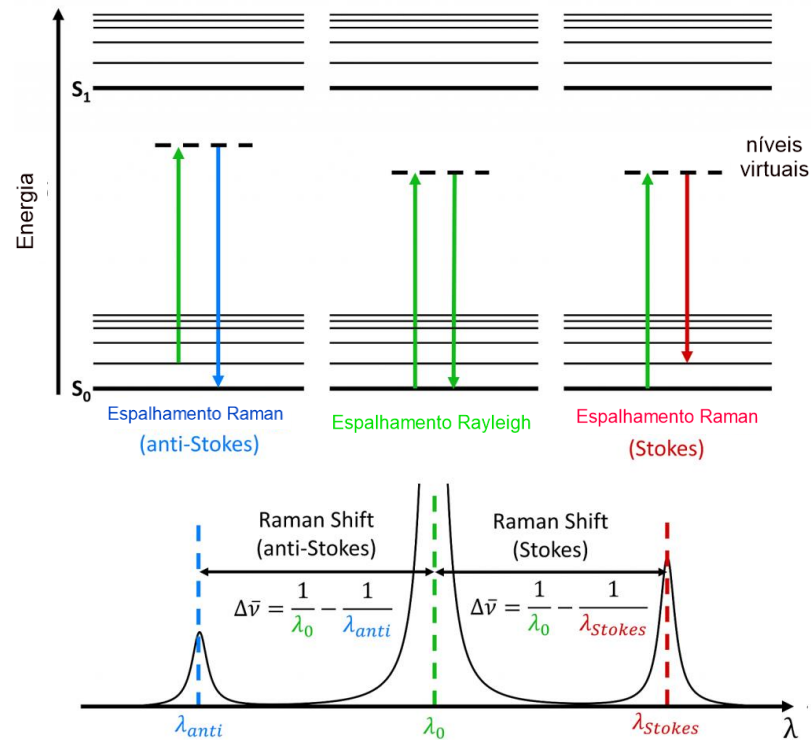
2.5 Espectroscopia Raman

Diferentes técnicas incluem a espectroscopia vibracional e uma das mais importantes é a espectroscopia Raman juntamente com espectroscopia no infravermelho. A espectroscopia Raman providencia a caracterização de vibrações fundamentais empregados para a elucidação da estrutura molecular de vários compostos. O efeito Raman caracteriza a técnica em questão e envolve o estudo da interação da radiação com a matéria, mais especificamente, esse efeito diz respeito a um evento de espalhamento inelástico de um fóton com a molécula.

Segundo Peter Griffiths em seu livro [30], a possibilidade de espalhamento de luz com uma mudança na frequência do fóton incidente foi teorizada por Smekal em 1923 [31]. As primeiras observações de tal fenômeno foram percebidas experimentalmente por C.V. Raman em 1928, em que realizou um tratamento mais qualitativo sobre o assunto lhe rendendo o prêmio Nobel de Física em 1930.

Na espectroscopia Raman, a amostra é irradiada por um feixe monocromático de radiação com número de onda ν_0 . Todos os fótons que interage com a amostra excita a molécula para um estado virtual com energia $h\nu_0$ acima do estado fundamental. Imediatamente depois as moléculas retornam para o estado fundamental através da emissão de um fóton de mesmo comprimento de onda do fóton incidente. Como as energias dos fótons incidentes e espalhados são idênticos, este processo é um espalhamento elástico sendo denominado como espalhamento Rayleigh. Uma pequena fração dos fótons incidentes sobre a molécula excita-a para o estado virtual que em seguida decai para o primeiro estado vibracional excitado, de forma que a energia do fóton espalhado é $h(\nu_0 - \nu_i)$. Este processo é conhecido como espalhamento Raman Stokes. As moléculas num estado vibracional excitado vão sofrer um efeito análogo quando iluminado por um feixe de luz. A maioria dos fótons espalhados terão seu espalhamento elástico, porém uma pequena parte desses fótons levarão a molécula do seu estado vibracional excitado para um estado virtual que em seguida decairá para o seu estado vibracional fundamental. Neste caso, o espalhamento é denominado Espalhamento Raman anti-Stokes e os fótons espalhados terão energia $h(\nu_0 + \nu_i)$. Na Figura 16 a seguir, mostra um esquema relativo aos espalhamentos da luz sofridos pela molécula e as intensidades das bandas de energia dos fótons espalhados. A intensidade relativa das bandas de energia Stokes e anti-Stokes é governada pela temperatura absoluta da amostra e pela diferença de energia do estado fundamental e do estado excitado. Dessa forma, as bandas Stokes são muito mais intensas do que a anti-Stokes já que, a temperatura ambiente, a maioria das moléculas se encontram no estado fundamental [32].

Figura 16: Espalhamentos dos fótons incidentes e intensidade das bandas de energia.



Fonte: adaptada da referência [33].

A relação entre as intensidades dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes, segundo a referência [34], é dada por:

$$\frac{I_A}{I_S} = B e^{-\frac{h\nu_i}{K_B T}} \quad (25)$$

onde B depende das frequências vibracionais e \$K_B\$ é a constante de Boltzmann.

2.5.1 Tratamento clássico do Efeito Raman

A teoria clássica do efeito Raman é baseada no conceito de que a luz espalhada inelástica é gerada pelos dipolos elétricos oscilantes induzidos pela radiação do campo elétrico incidente sobre as moléculas [30]. A relação entre o vetor momento de dipolo induzido \$\boldsymbol{\mu}'\$ e o campo elétrico \$\boldsymbol{E}\$ pode ser escrito da seguinte forma, segundo a referência [30]:

$$\mu'_i = \alpha_{ij}E_j + \frac{1}{2}\beta_{ikl}E_kE_l + \frac{1}{6}\gamma_{ipqr}E_pE_qE_r + \dots \quad (26)$$

onde α é a polarizabilidade, β é a hiperpolarizabilidade e γ é a segunda hiperpolarizabilidade da molécula, e apresentam um caráter tensorial. Nesta equação foi utilizado a notação de soma.

As polarizabilidades podem ser pensadas como as medidas da flexibilidade das nuvens eletrônicas, ou seja, a facilidade com que a nuvem eletrônica da molécula pode ser deformada para produzir o dipolo elétrico sobre a influência do campo elétrico externo. No espalhamento Raman é considerado somente o termo linear, já que os termos não lineares são pequenos quando comparados, dessa forma, só será considerado o termo linear do vetor momento de dipolo, assim:

$$\mu'_i = \alpha_{ij}E_j \quad (27)$$

Como a polarizabilidade molecular apresenta uma dependência sobre as coordenadas normais do sistema em questão, deve-se considerar a expansão em série de Taylor com relação a uma coordenada normal qualquer k e desprezar os termos de ordens superiores assim:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \dots \quad (28)$$

Supondo que a coordenada normal q_k oscile harmonicamente com frequência vibracional ν_k e que o campo elétrico da radiação incidente seja dependente do tempo com frequência ν_0 :

$$\begin{aligned} q_k &= q_{0k} \cos(2\pi\nu_k t + \phi_k), \\ e \\ E_j &= E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \end{aligned} \quad (29)$$

Utilizando a expressão para o momento de dipolo na forma simplificada:

$$\boldsymbol{\mu}^k = \alpha_k E_j \quad (30)$$

podemos escrever μ^k como:

$$\mu^k = \left[\alpha_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_{0k} \cos(2\pi \nu_k t + \phi_k) \right] E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (31)$$

Manipulando algebricamente todos os termos, obteremos:

$$\begin{aligned} \mu^k = & \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} E_0 q_{0k} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 \cos[2\pi t(\nu_k - \nu_0) + \phi_k] \\ & + \frac{1}{2} E_0 q_{0k} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 \cos[2\pi t(\nu_k + \nu_0) + \phi_k]. \end{aligned} \quad (32)$$

Às três funções cossenos dessa expressão tem três diferentes argumentos. O primeiro termo descreve o espalhamento Rayleigh, enquanto o segundo e o terceiro termo correspondem, respectivamente, aos espalhamentos inelásticos Stokes e anti-Stokes. Esta expressão clássica explica bem o efeito Raman, e também mostra que a localização das bandas de energia Raman é independente da radiação incidente ν_0 . Isso significa ser obtido o mesmo padrão para o espectro Raman independente do feixe de luz monocromático utilizado.

É importante notar também que os espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes é governado pela derivada do tensor polarizabilidade $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0$, que deve ser não nulo, o qual reflete a sensibilidade das mudanças de configuração nuclear ao longo da coordenada normal de vibração.

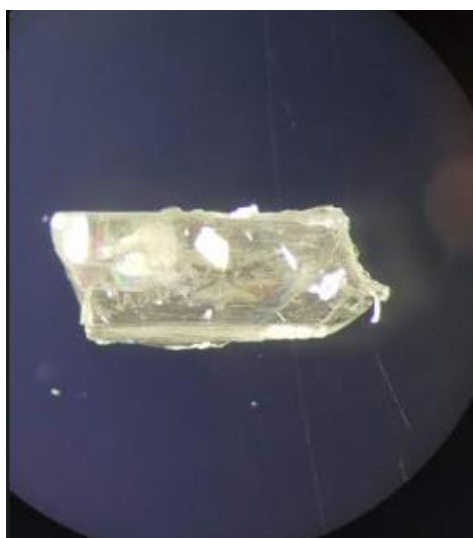
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo mostra os procedimentos e equipamentos utilizados para a realização desta pesquisa. Será discutido a cristalização da amostra bem como os equipamentos de espectroscopia Raman necessários para a obtenção dos espectros ambiente e sob pressão.

3.1 Cristalização da amostra

O cristal de DL-Norvalina foi obtido através do reagente em pó da indústria Sigma Aldrich com 98% de pureza através do método de difusão a vapor do solvente. Foi utilizado 0,3055 g do reagente em pó e dissolvido em 5 ml de água destilada. Essas quantidades utilizadas foram escolhidas de modo a obter uma solução supersaturada obedecidas pela curva de solubilidade do material em questão. A solução foi posta em um béquer onde foi utilizado um agitador magnético para a completa dissolução. Logo após foi medido o pH da solução obtendo uma solução com caráter neutro ($pH = 7$). Em seguida, a solução no béquer foi protegida por um papel filme com vários orifícios feitos a fim de facilitar a evaporação espontânea da água. Depois, o béquer contendo a solução foi posta dentro de outro béquer maior contendo álcool etílico e assim tampado com papel filme que permaneceu descansando à temperatura controlada de 20°C. Após duas semanas os cristais foram obtidos, conforme a Figura 17 a seguir.

Figura 17: Cristal de DL-norvalina



Fonte: Próprio autor

3.2 Experimento de Espectroscopia Raman em condições ambientes

O experimento de espectroscopia Raman em condições ambientes foi realizado utilizando o espectrômetro triplo T64000 *Advanced Research Raman System* da marca *Horiba Scientific* do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC) no Laboratório de Espectroscopia Vibracional (ver Figura 18). Este espectrômetro é equipado com detector *Charged-Coupled-Device* (CCD) resfriado a nitrogênio líquido com resolução de 2 cm^{-1} . Foi utilizado *laser* de criptônio, de modelo *Coherent 70c*, para emissão de luz com comprimento de onda de $514,5\text{ nm}$ como fonte de excitação com potência do *laser* configurada em 120 mW . Foi utilizado microscópio Olympus, com câmera de vídeo acoplada, para a focalização do *laser* sobre a amostra utilizando uma lente de aumento em 20x. Os espectros Raman foram obtidos no intervalo de 100 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} , onde foi dividido em 4 grades de difração, com três acumulações cada, e cada acumulação com duração de 90 segundos.

Figura 18: Espectrômetro T64000



Fonte: Fabricante

3.3 Experimento de Espectroscopia Raman sob Pressão

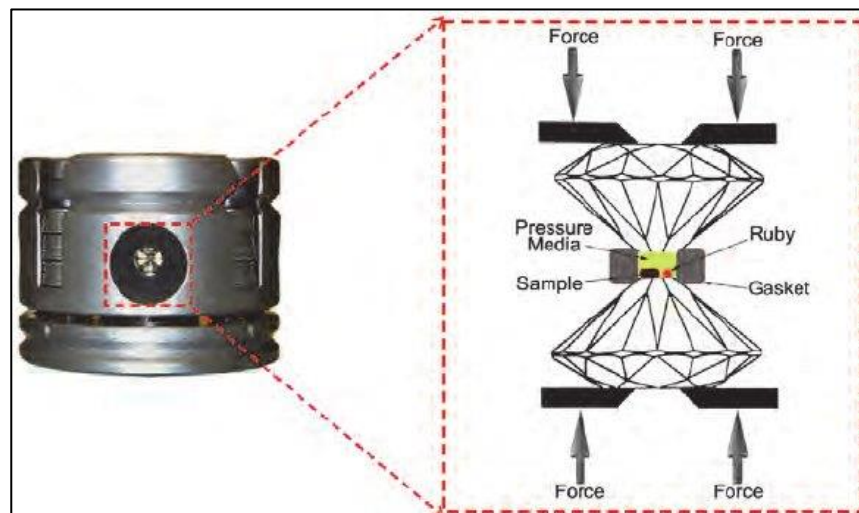
Na execução do experimento de Espectroscopia Raman sob pressão, o cristal de DL-norvalina foi estudado entre a pressão ambiente ($0,0 \text{ GPa}$) e $4,33 \text{ GPa}$. Além do aparato descrito anteriormente, foi utilizado uma célula de pressão do tipo MDAC (*Membrane Diamond Anvill Cell*) [35]. Foi utilizado uma gaxeta, com material de aço inoxidável com $200 \mu\text{m}$ de espessura e um orifício de $150 \mu\text{m}$ de diâmetro, para a contenção da amostra e sustentação para as bigornas de diamante. Uma imagem e um esboço da célula de pressão é mostrado nas Figuras 19 e 20 a seguir.

Figura 19: Célula de pressão do tipo MDAC.



Fonte: Retirado da referência [36].

Figura 20: Imagem esquemática da célula de pressão.



Fonte: Retirado da referência [37].

Dentro do orifício da gaxeta é colocado a amostra e o rubi, onde ficam submersos pelo meio transmissor de pressão. Como meio transmissor de pressão, foi utilizado o óleo mineral Nujol. Em seguida, a célula de pressão foi conectada à uma câmara de pressão (ver Figura 21 a seguir) responsável para a insuflação do gás argônio, o qual aumenta a pressão sob a amostra. O rubi se faz necessário para determinar a pressão no interior da célula, onde é utilizado a técnica de luminescência do Rubi estudado por Forman [38], na qual as linhas R_1 e R_2 de luminescência do Rubi se deslocam de forma linear com a pressão. Essa linearidade se mantém até pressões acerca de 30 *GPa*. Esta pressão, em *GPa*, é calculada segundo a equação:

$$P(\omega) = \frac{\omega_{R_i} - \omega_{R_i}^0}{7,535}, \quad (33)$$

onde ω_{R_i} é o número de onda (em cm^{-1}) referente a pressão P_i das linhas R_1 ou R_2 e $\omega_{R_i}^0$ é o número de onda referente a pressão ambiente das linhas R_1 ou R_2 do rubi.

Figura 21: Câmara de pressão.



Fonte: Retirado da referência [36].

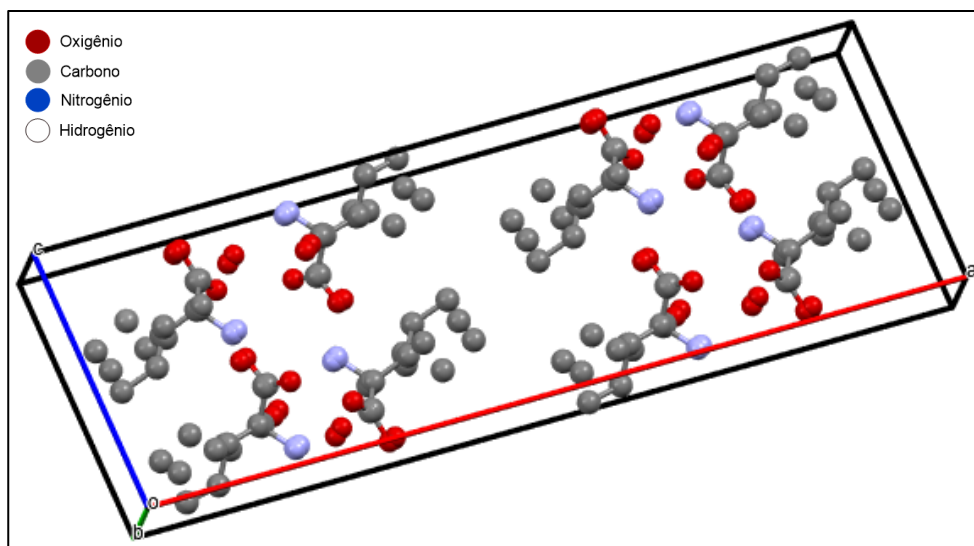
4 RESULTADOS DAS MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN DO CRISTAL DE DL-NORVALINA EM PRESSÃO AMBIENTE E EM ALTAS PRESSÕES.

Neste capítulo será feita a descrição dos resultados obtidos de medidas de espectroscopia Raman no cristal da DL-norvalina em pressão ambiente, baseado em estudos anteriores de outros aminoácidos. Também será apresentado um estudo das características da estrutura bem como sua teoria de grupos.

4.1 Estrutura da DL-norvalina

O cristal de DL-norvalina em estudo foi submetido a medida de difração de raios-X de monocristal o qual foi confirmado a fase β , com 8 moléculas por célula unitária. A amostra pertence ao grupo espacial $C2/c$ pertencendo ao sistema cristalográfico monoclinico. Os parâmetros de rede observados foram: $a = 30,5167 \text{ \AA}$, $b = 4,7771 \text{ \AA}$, $c = 9,8491 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98,483^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$. Esses resultados são coerentes com os obtidos na referência [20]. A célula unitária do cristal de DL-norvalina está representada na Figura 22 a seguir.

Figura 22: Célula unitária da forma β da DL-norvalina



Fonte: Produzida pelo autor.

4.2 Teoria de grupos para o cristal de DL-norvalina

O cristal de DL-Norvalina ($C_5H_{11}NO_2$) apresenta uma estrutura molecular monoclínica pertencente ao grupo espacial $C2/c$ (C_{2h}^6) com 8 moléculas por célula unitária e 19 átomos por molécula, com um total de 152 átomos. A quantidade de modos óticos (N) esperadas para esse cristal pode ser obtida por:

$$N = \frac{3nZ}{L} - 3 \quad (34)$$

onde n representa o número de átomos por molécula, Z representa o número de moléculas por célula unitária, L indica o número de pontos da rede por célula e, finalmente, é necessário subtrair os 3 modos acústicos que são caracterizados pelas translações, nas direções x, y e z , da célula unitária. Dessa forma, é esperado 225 modos vibracionais para o material em estudo.

Utilizando como referência o artigo do S.P.S. Porto [39], pode ser observado que, na tabela 5A, os sítios de simetria C_1 são ocupados por 4 átomos. De acordo com a tabela 5B, os sítios C_1 colaboram com 12 modos de vibração, na qual a descrição desses modos nas representações irredutíveis (Γ) do grupo pontual (C_{2h}) é descrita pela equação a seguir:

$$\Gamma = 3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u \quad (35)$$

Como a célula unitária da DL-Norvalina apresenta 152 átomos e dois pontos na rede, haverá 19 sítios de simetria $C_1(4)$ e, portanto, na representação irredutível do grupo pontual (C_{2h}), os modos vibracionais são descritos na equação a seguir:

$$\Gamma = 19(3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u) = 57A_g \oplus 57A_u \oplus 57B_g \oplus 57B_u \quad (36)$$

De acordo com a tabela 5E da referência [39], a tabela de caracteres para o grupo pontual C_{2h} está representada na Tabela 2 a seguir, indicando a presença de modos ativos no Raman e no infravermelho:

Tabela 2: Tabela de caracteres do grupo (C_{2h}).

C_{2h}	E	C_2^z	i	σ_h	Regras de Seleção	
A_g	1	1	1	1	R_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
A_u	1	1	-1	-1	T_z	
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	α_{xz}, α_{yz}
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y	

Fonte: adaptada da referência [39].

Da tabela 5B da mesma referência, observa-se a contribuição dos modos acústicos, descritos pela equação a seguir:

$$\Gamma_{acústicos} = A_u \oplus 2B_u \quad (37)$$

Os modos ópticos são obtidos a partir da diferença entre o número de modos totais e o número de modos acústicos. Os modos ópticos estão descritos a seguir:

$$\Gamma_{ópticos} = \Gamma - \Gamma_{acústicos} = 57A_g \oplus 56A_u \oplus 57B_g \oplus 55B_u \quad (38)$$

Conforme a tabela 2 e a equação acima, são esperados 114 modos ativos no Raman e 111 modos ativos no infravermelho, onde, devido a estrutura cristalina possuir um centro de inversão, os modos ativos no Raman são inativos no infravermelho e vice-versa. Esses modos são descritos a seguir:

$$\Gamma_{Raman} = 57A_g \oplus 57B_g \quad (39)$$

$$\Gamma_{IR} = 56A_u \oplus 55B_u \quad (40)$$

Dos 225 modos ópticos, 204 são modos internos (Γ_{int}) que se referem às vibrações intramoleculares, obtidos pela equação a seguir:

$$\Gamma_{int} = \frac{Z}{L}(3n - 6) \quad (41)$$

Os modos de rede, referente às vibrações intermoleculares de baixa energia na célula unitária, são obtidos pela subtração dos modos ópticos e dos modos internos, resultando em 21 modos de rede (equação 42). Dos 21 modos de rede, 12 são modos libracionais $\left(\frac{3Z}{L}\right)$, e 9 são modos translacionais $\left(\frac{3Z}{L} - 3\right)$.

$$\Gamma_{rede} = \Gamma_{\text{ópticos}} - \Gamma_{int} \quad (42)$$

4.3 Espectroscopia Raman em condições ambiente

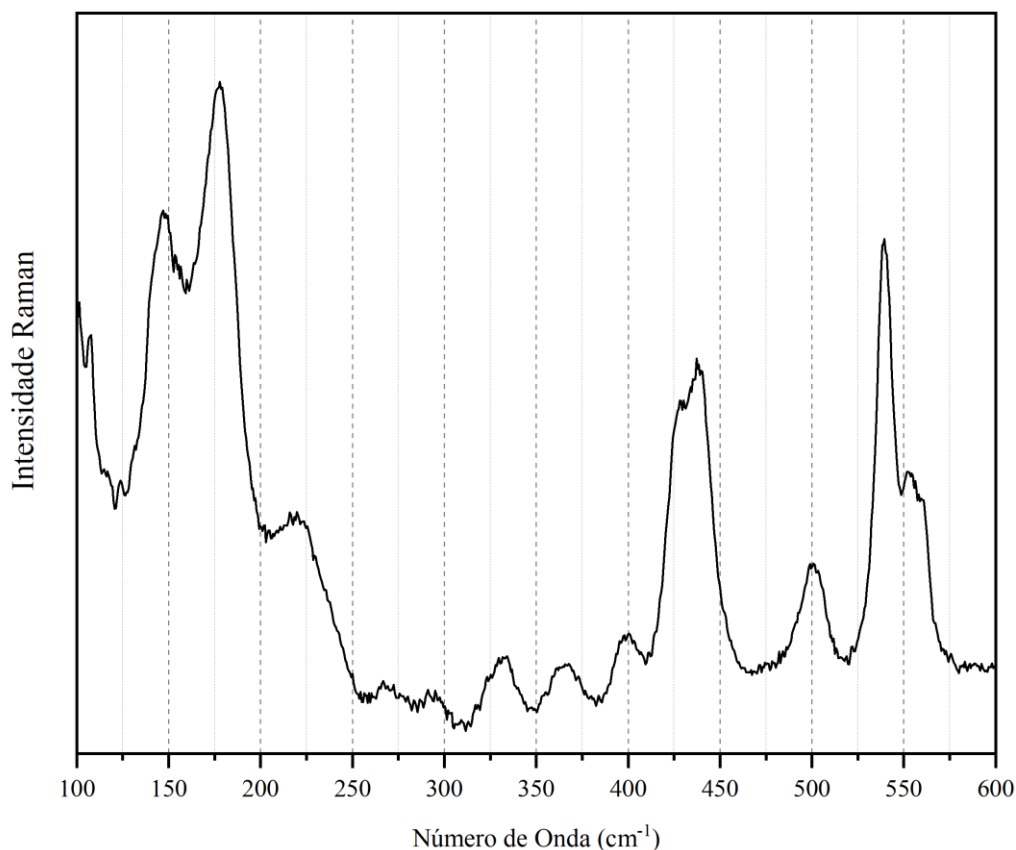
Os modos normais de vibração a pressão ambiente do cristal DL-norvalina foram classificados através de comparação de trabalhos de outros cristais de aminoácidos, mais especificamente da L e DL-valina, treonina e leucina, e os espectros foram divididos em quatro regiões como se segue.

4.3.1. Região entre 100 e 600 cm^{-1}

Os espectros da medida Raman na região de intervalo 100 a 600 cm^{-1} é mostrado na Figura 23 a seguir. Os modos vibracionais observados abaixo do em torno de 200 cm^{-1} são classificados como modos de rede ou externos, já que isso é resultado da vibração da rede cristalina como pode ser observado em outros materiais orgânicos [40].

O modo observado em 293 cm^{-1} foi atribuído a uma torção da unidade $CCCH$, $\tau(CCCH)$, o mesmo observado na DL-valina em 293 cm^{-1} na referência [41]. Os modos observados no intervalo entre 329, 366, 398, 424, 437 e 499 cm^{-1} podem ser classificados como uma deformação do esqueleto, pois dois modos centrados em 334 e 396 cm^{-1} na L-valina receberam a mesma classificação segundo a referência [40]. Na faixa espectral entre 500 e 600 cm^{-1} da DL-valina, é apresentado um dubleto em (529 e 540 cm^{-1}). O modo em 529 cm^{-1} pôde ser classificado como a combinação $\nu(CC) + \nu(NC) + \delta(OCO)$ e já o modo em 540 cm^{-1} foi classificado como libração da ligação de hidrogênio intermolecular $N \dots H - O$ ou $O \dots H - N$. Nesta mesma região, na L-valina é observado um modo em 542 cm^{-1} onde foi classificado como vibração de rocking do CO_2 , $r(CO_2)$. No cristal de DL-norvalina também é observado um dubleto em 539 e 555 cm^{-1} . Em 539 cm^{-1} o modo pode ser classificado como rocking do CO_2 , $r(CO_2)$, e o modo em 555 cm^{-1} pode ser classificado como libração do $NO - H$, $lib(NOH)$ como observado na DL-valina [41].

Figura 23: Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de 100-600 cm^{-1} .

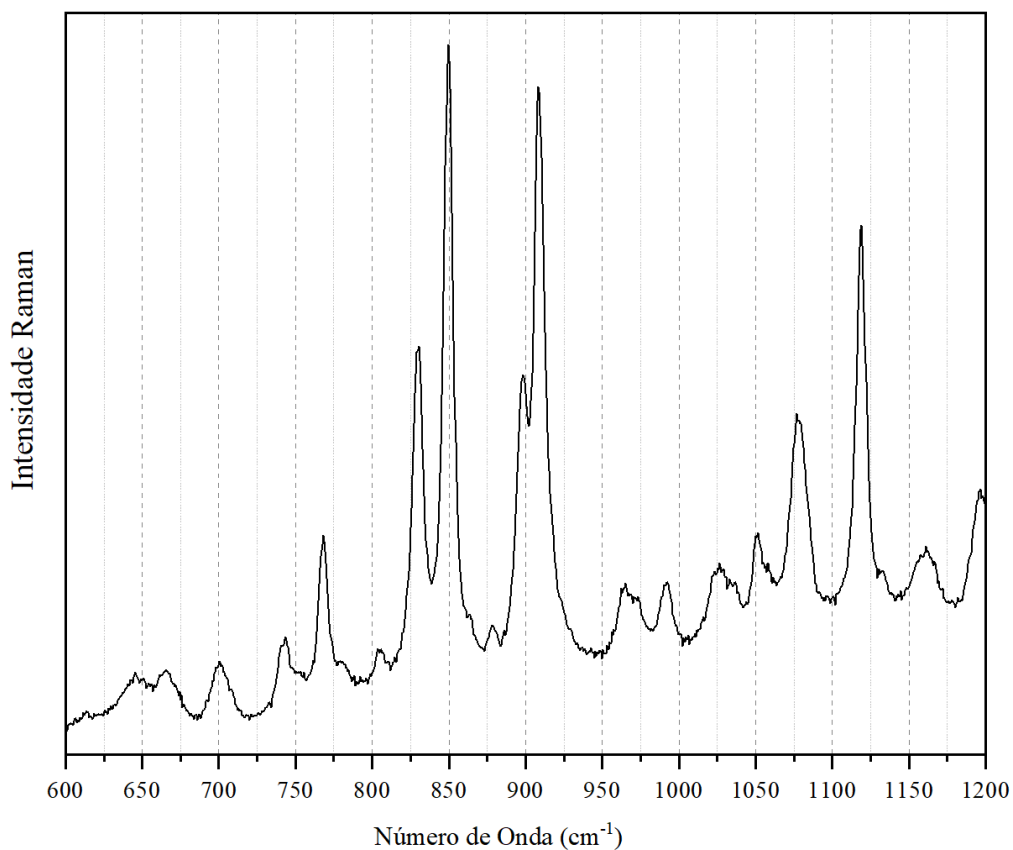


Fonte: Próprio autor.

4.3.2. Região entre 600 e 1200 cm^{-1}

A Figura 24 apresenta a região espectral entre 600 e 1200 cm^{-1} . Os modos observados na região entre 600 e 800 cm^{-1} na DL-norvalina foram classificados como estiramento da unidade CC , $\nu(CC)$ segundo a mesma classificação na DL-valina conforme a referência [42]. O modo observado em 826 cm^{-1} , que teve atribuição de uma deformação do CO_2 , $\delta(CO_2)$ na L-valina, referência [40], também é observado na DL-norvalina em 829 cm^{-1} que terá a mesma classificação. Os modos vibracionais observados entre 849 e 964 cm^{-1} na DL-norvalina serão classificados como combinação do estiramento do CN , $\nu(CN)$ e da deformação do CO_2 , $\delta(CO_2)$ assim como na DL-valina segundo a referência [41].

Figura 24: Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de 600-1200 cm^{-1} .



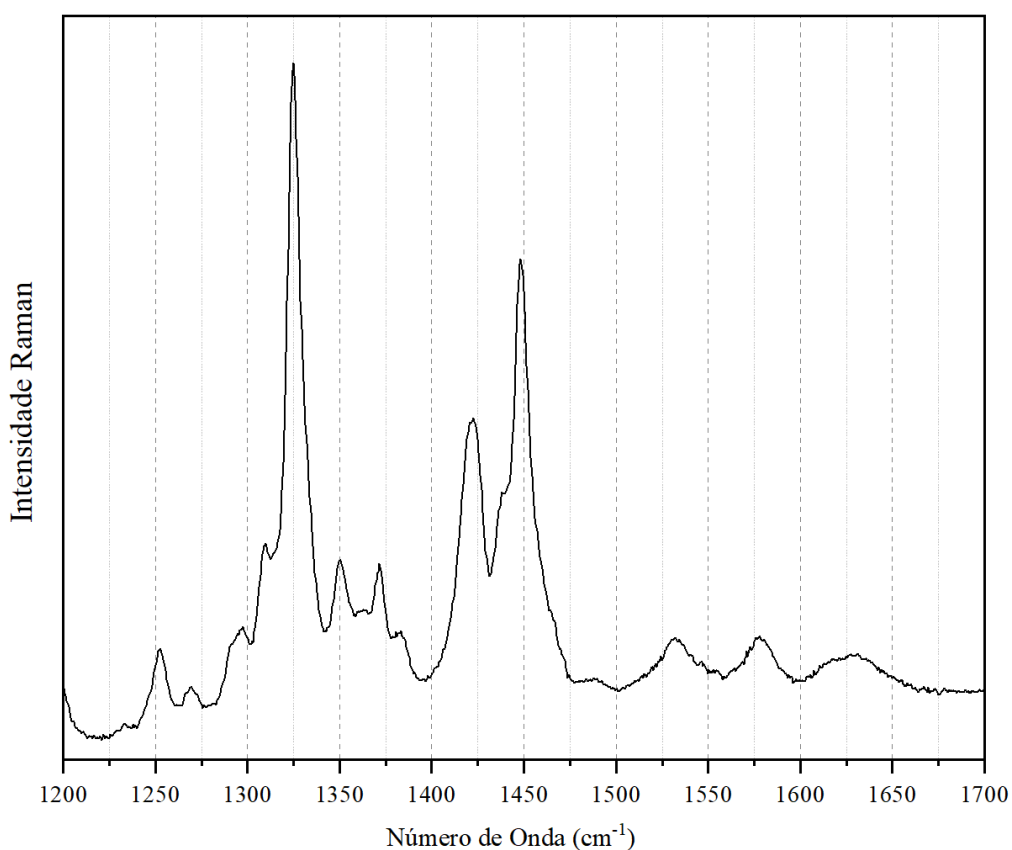
Fonte: Próprio autor.

Os modos vibracionais entre 972 e 1119 cm^{-1} na DL-norvalina aparece nesta mesma faixa de frequências nos aminoácidos L-leucina, L e DL-valina (respectivamente nas referências [42, 40, 41]), onde podem ser classificados como estiramento da unidade CC , $\nu(CC)$.

4.3.3. Região entre 1200 e 1700 cm^{-1}

Na Figura 25 a seguir, é mostrado os modos vibracionais na faixa espectral entre 1200 -1700 cm^{-1} . Os modos entre 1133 e 1491 cm^{-1} , que compreende a última parte do espectro anterior e parte desta, podem ser classificados como deformação das unidades CH , $\delta(\text{CH})$, CH_2 , $\delta(\text{CH}_2)$ e CH_3 , $\delta(\text{CH}_3)$ ou combinação entre elas, assim como observado na L-leucina, L-valina e DL-valina [42, 40 e 41] entre a faixa espectral 1102 e 1475 cm^{-1} . Segundo as mesmas referências, os modos observados em 1530, 1578 e 1629 cm^{-1} foram classificados como deformações da unidade NH_3 , $\delta(\text{NH}_3)$.

Figura 25: Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de 1200-1700 cm^{-1} .

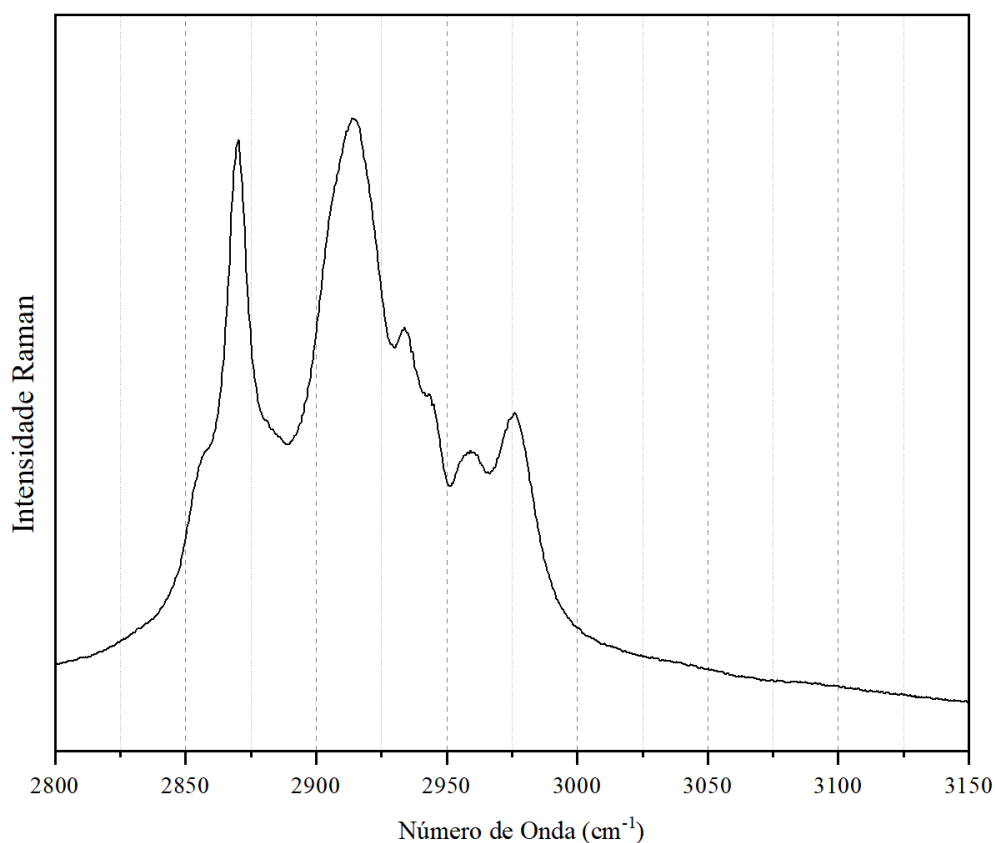


Fonte: Próprio autor.

4.3.4. Região entre 2800 e 3150 cm^{-1}

A última região compreendida entre 2800 e 3150 cm^{-1} está mostrado na Figura 26 a seguir. É comum nesta região os modos vibracionais serem classificados como estiramento das unidades CH , CH_2 , CH_3 e NH_3 , assim como observados com outros aminoácidos [40]. Na mesma faixa de frequência dos três primeiros modos vibracionais desta região, os aminoácidos DL-valina, DL-lisina e L-treonina teve atribuições de estiramento do $\nu(\text{CH})$ ou $\nu(\text{CH}_2)$ [41, 43]. Como observado na DL-valina, os quatro modos seguintes podem ser classificados como estiramentos da unidade CH_3 , $\nu(\text{CH}_3)$ [41]. O último modo vibracional pode ser classificado como estiramento do CH ou do NH_3 conforme as referências [41, 43].

Figura 26: Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de 2800-3150 cm^{-1} .



Fonte: Próprio autor.

Todos os modos vibracionais classificados em condições ambientes estão resumidos na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3: Identificação dos modos de vibração da DL- norvalina na região 100 – 3150 cm^{-1} .

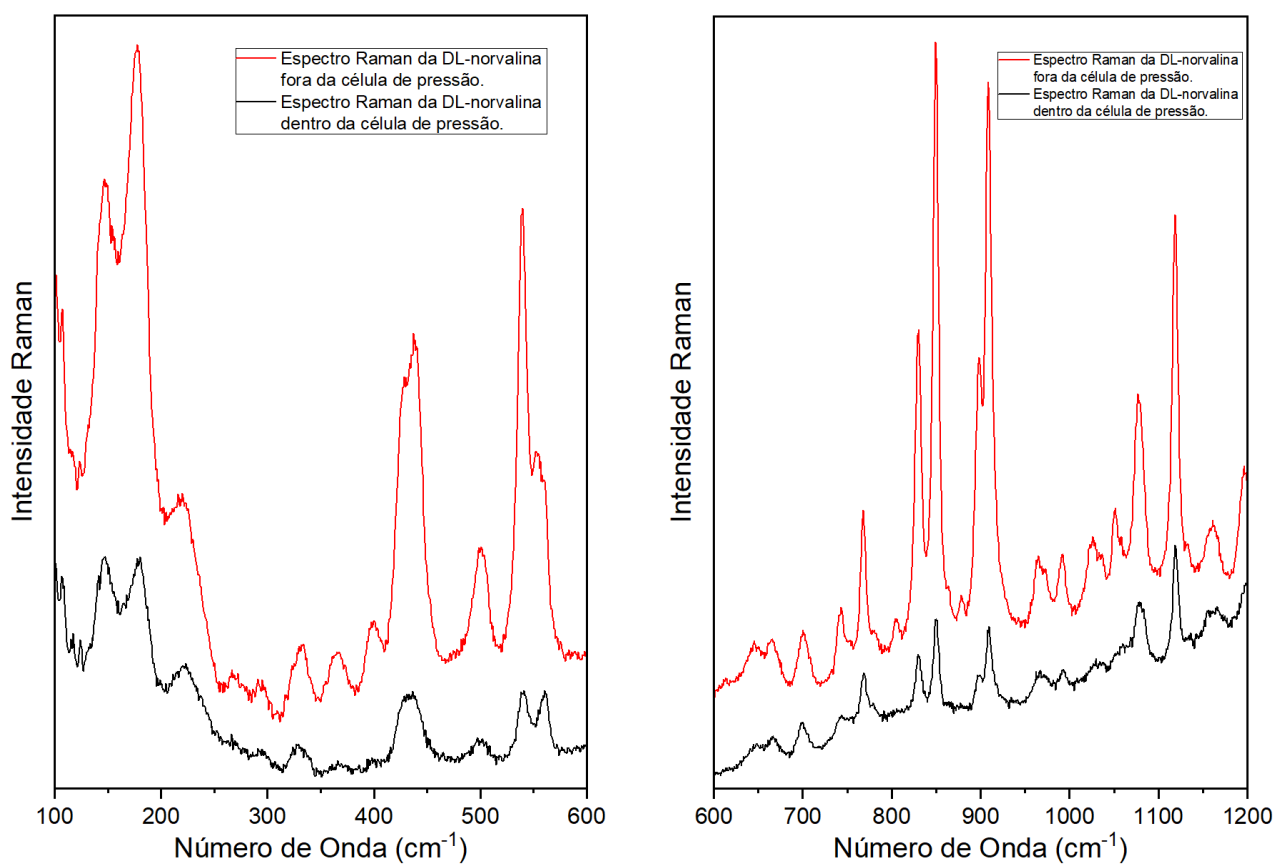
Localização de banda (cm^{-1})	Tipo de vibração	Referências
58	Modo de rede	[40]
85	Modo de rede	[40]
104	Modo de rede	[40]
148	Modo de rede	[40]
175	Modo de rede	[40]
293	$\tau(CCCH)$	[40]
329	$\delta(esq)$	[40]
366	$\delta(esq)$	[40]
398	$\delta(esq)$	[40]
424	$\delta(esq)$	[40]
437	$\delta(esq)$	[40]
499	$\delta(esq)$	[40]
539	$r(CO_2)$	[41]
555	$lib(N \dots H - O \text{ ou } O \dots H - N)$	[41]
643	$\nu(CC)$	[41]
667	$\nu(CC)$	[41]
701	$\nu(CC)$	[41]
742	$\nu(CC)$	[41]
768	$\nu(CC)$	[41]
781	$\nu(CC)$	[41]
804	$\nu(CC)$	[41]
829	$\delta(CO_2)$	[41]
849	$\nu(CN) + \delta(CO_2)$	[41]
864	$\nu(CN) + \delta(CO_2)$	[41]
878	$\nu(CN) + \delta(CO_2)$	[41]
897	$\nu(CN) + \delta(CO_2)$	[41]
909	$\nu(CN) + \delta(CO_2)$	[41]
964	$\nu(CN) + \delta(CO_2)$	[41]
972	$\nu(CC)$	[40,41,42]
992	$\nu(CC)$	[40,41,42]
1025	$\nu(CC)$	[40,41,42]
1036	$\nu(CC)$	[40,41,42]
1051	$\nu(CC)$	[40,41,42]
1058	$\nu(CC)$	[40,41,42]
1078	$\nu(CC)$	[40,41,42]
1119	$\nu(CC)$	[40,41,42]
1133	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1157	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1164	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1197	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1232	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1247	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]

1253	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1270	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1291	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1296	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1309	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1325	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1350	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1362	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1371	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1384	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1421	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1438	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1448	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1458	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1491	$\delta(CH)$ ou $\delta(CH_2)$ ou $\delta(CH_3)$ ou combinação	[40,41,42]
1530	$\delta(NH_3)$	[40,41,42]
1578	$\delta(NH_3)$	[40,41,42]
1629	$\delta(NH_3)$	[40,41,42]
2857	$\nu(CH)$ ou $\nu(CH_2)$	[41,43]
2869	$\nu(CH)$ ou $\nu(CH_2)$	[41,43]
2879	$\nu(CH)$ ou $\nu(CH_2)$	[41,43]
2913	$\nu(CH_3)$	[41]
2935	$\nu(CH_3)$	[41]
2944	$\nu(CH_3)$	[41]
2959	$\nu(CH_3)$	[41]
2976	$\nu(CH)$ ou $\nu(NH_3)$	[41,43]

4.4 Espectroscopia Raman sob Altas Pressões

Neste subitem, será discutido sobre o comportamento dos modos vibracionais do cristal DL-norvalina a medida que a pressão sobre a amostra varia da pressão ambiente até 4,33 GPa. Os espectros obtidos indicam mudanças no número de onda bem como discontinuidades nos intervalos entre 1,0 atm e 0,23 GPa e entre 1,24 GPa e 1,96 GPa. Na figura 27 a seguir é mostrado a comparação dos espectros Raman da DL-norvalina, entre o intervalo de 100 e 600 cm^{-1} e entre 600 e 1200 cm^{-1} respectivamente, em pressão ambiente, fora da célula de pressão (em linha vermelha) e dentro da célula de pressão (em linha preta). Pode ser percebido que os modos são exatamente os mesmos, apenas as intensidades diminuem devido, provavelmente, ao óleo mineral transmissor de pressão hidrostática. Esta comparação descarta a possibilidade de ter ocorrido uma rotação do cristal em que pudesse haver uma direção polarizada diferente dos fótons espalhados.

Figura 27: Comparação dos espectros Raman do cristal de DL-norvalina fora (linha vermelha) e dentro (linha preta) da célula de pressão.



Fonte: Próprio autor.

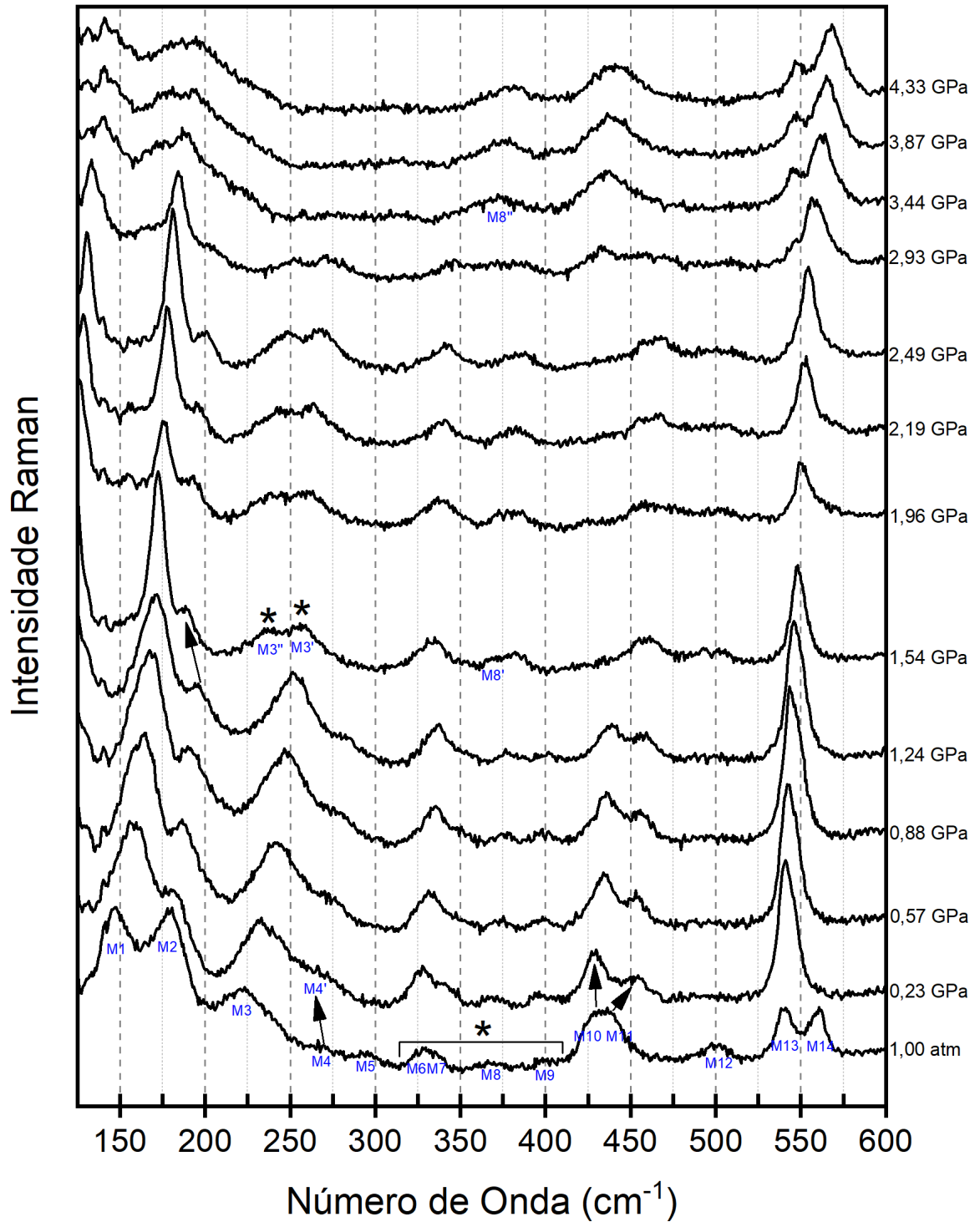
4.4.1. Região I entre 130 e 600 cm^{-1}

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman no cristal do aminoácido DL-norvalina variando a pressão desde 1 atm à 4,33 *GPa*. A figura 28 mostra os espectros Raman obtidos nesta faixa de pressão na região espectral de 130 cm^{-1} a 600 cm^{-1} . Os modos localizados em baixas frequências de até 200 cm^{-1} são associados aos modos de rede. O primeiro modo desta região tem frequência 148 cm^{-1} em 1,0 atm (pressão ambiente), sua intensidade permanece constante até 1,24 *GPa* e em 1,54 *GPa* ganha intensidade. Nos próximos espectros, este modo perde intensidade em 1,96 *GPa* e volta a crescer até a faixa de pressão de 2,49 *GPa*, novamente perde intensidade de forma gradual de 2,93 *GPa* até a última faixa de pressão em 4,33 *GPa*. O segundo modo desta região, localizado em 178 cm^{-1} , perde intensidade bruscamente ao passar da faixa de pressão ambiente para 0,23 *GPa*, a partir desta sua intensidade permanece constante até 2,93 *GPa* onde começa a perder intensidade até a última faixa de pressão. Este mesmo modo sofre uma descontinuidade entre 1,24 e 1,54 *GPa*, onde é perceptível a aproximação ao primeiro modo, como é mostrado pela seta no gráfico.

O primeiro modo fora da região dos modos de rede, localizado em 226 cm^{-1} , ganha intensidade quando sai da pressão ambiente pra 0,23 *GPa* permanecendo constante até a faixa de pressão de 1,24 *GPa*. Este modo se divide em dois, marcado com * na faixa de pressão em 1,54 *GPa*, permanecendo inalterados até 2,93 *GPa* onde começam a se separar e perder intensidade até a última faixa de pressão. Os dois próximos modos localizados em 271 e 297 cm^{-1} apresentam baixa intensidade, mas pode-se perceber que eles desaparecem completamente em 1,54 *GPa* e sofrem uma pequena descontinuidade entre a faixa de pressão ambiente e 0,23 *GPa*, mostrada pela seta.

Os quatro modos seguintes, marcados com bracket e um asterisco, localizados entre 329 e 400 cm^{-1} apresentam baixa intensidade, porém seus comportamentos são notórios. Os dois primeiros se separam quando saem da pressão ambiente para 0,23 *GPa*. A intensidade do primeiro aumenta e permanece constante até 2,49 *GPa*, diminuindo sua intensidade em seguida até desaparecer em 4,33 *GPa*, porém sofre uma pequena descontinuidade em 1,54 *GPa*. O segundo perde intensidade até desaparecer em 1,54 *GPa*. O terceiro e o quarto modo permanecem com intensidade constante, porém eles vão se aproximando, então sofrem uma descontinuidade em 1,24 *GPa* e em 2,19 *GPa* se tornam um único modo. Em 2,93 *GPa*, estes quatro modos que agora são dois, desaparecem por completo e há o surgimento de um modo em 3,44 *GPa* permanecendo sem alterações até 4,33 *GPa*.

Figura 28: Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de $130 - 600 \text{ cm}^{-1}$ sob pressão.



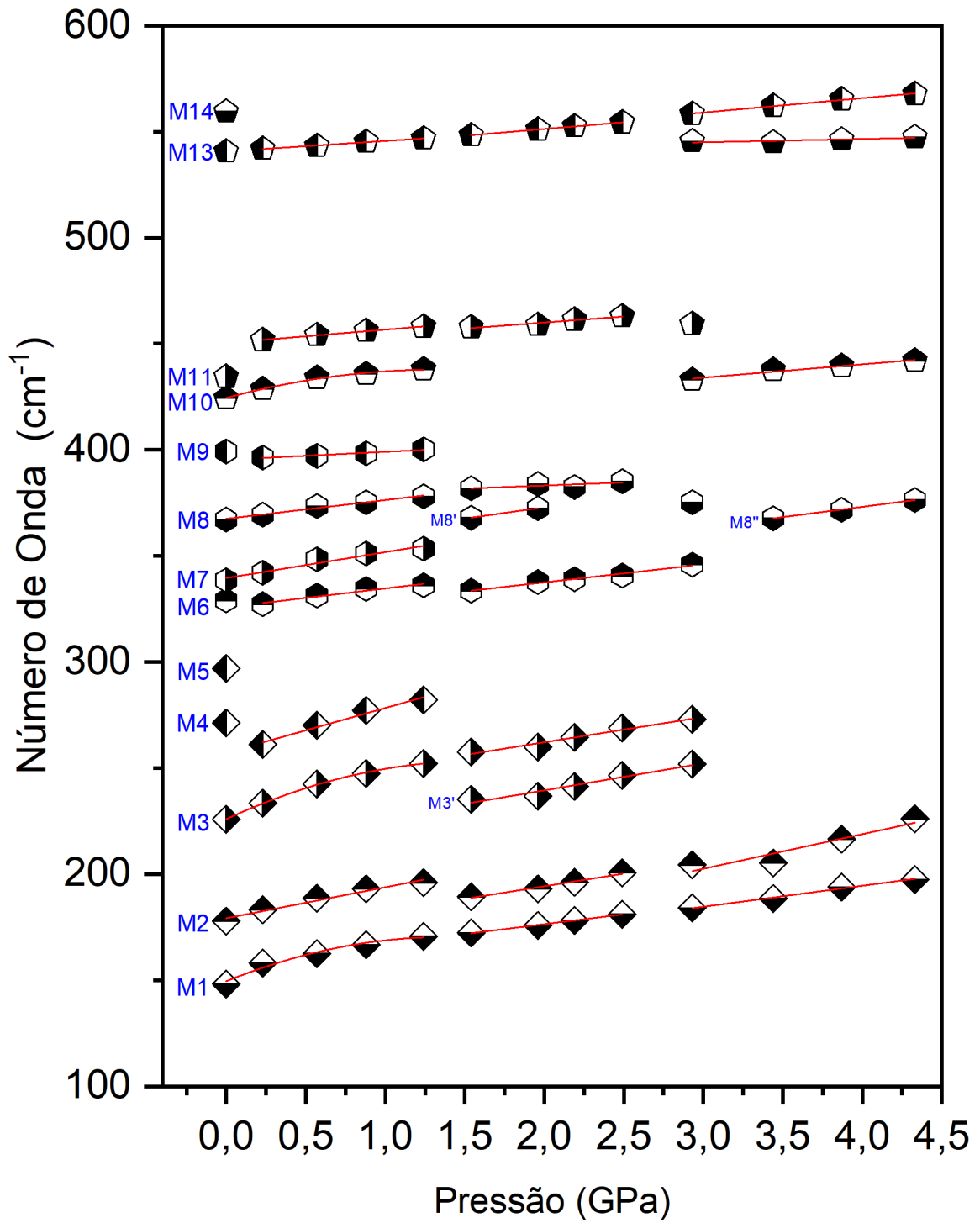
Fonte: Próprio autor.

Os dois modos seguintes desta região, localizados em 424 e 434 cm^{-1} , se separam em 0,23 GPa , indicados por duas setas neste espectro, e suas intensidades permanecem constante até 1,24 GPa onde, em 1,54 GPa , o primeiro desaparece por completo voltando a aparecer em 2,93 GPa . O segundo modo permanece inalterado até 2,49 GPa , desaparecendo por completo a partir de 2,93 GPa . O próximo modo localizado em 499 cm^{-1} não será discutido pois apesar de ser visível em 1,0 atm , o modo perde bastante intensidade a partir de 0,23 GPa tornando os ajustes muito difíceis.

Os últimos dois modos desta região estão localizados em 541 e 560 cm^{-1} e foram classificados respectivamente como *rocking* do CO_2 , $r(CO_2)$, e libracional $N - H..O$. Uma análise cuidadosa desses dois modos pode sugerir que em 0,23 GPa estes modos se unem numa só banda, o que pode ser explicado pela alta intensidade. Esse único modo permanece inalterado até 1,24 GPa e, em 1,54 GPa , começa a diminuir sua intensidade iniciando a separação em outros dois modos. Em 2,49 GPa esta separação torna-se perceptível e pode ser percebida com clareza na última faixa de pressão em 4,33 GPa .

A Figura 29 apresenta os ajustes do número de onda versus pressão para esta primeira região e a Tabela 4 lista todos os coeficientes dos ajustes parabólicos e lineares. Pode perceber que há descontinuidades entre 0,00 e 0,23 GPa , entre 1,24 e 1,96 GPa e algumas entre 2,49 e 2,93 GPa .

Figura 29: Gráfico do número de onda VS pressão para a região espectral entre 130 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4: Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) e parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) dos modos vibracionais Raman em função da pressão para a DL-norvalina na região espectral entre 130 e 600 cm^{-1} . As frequências são dadas em cm^{-1} e os coeficientes em cm^{-1}/GPa .

ω_{exp}		$0,00 \leq P \leq 1,24$				$1,24 \leq P \leq 2,49$			$2,49 \leq P \leq 4,33$	
		ω_0	α	β		ω_0	α		ω_0	α
148	M1	149,55	30,25	-10,98	M1	157,85	9,30	M1	154,92	9,91
178	M2	179,23	14,63	-	M2	170,49	11,91	M2	153,61	16,31
226	M3	225,93	34,74	-11,01	M3'	213,99	12,76		-	-
		-	-	-	M3	238,32	11,93		-	-
271	M4	257,63	21,07	-		-	-		-	-
329	M6	325,79	8,90	-	M6	320,58	8,48		-	-
338	M7	339,58	12,23	-		-	-		-	-
367	M8	367,53	8,84	-	M8'	351,72	10,62		-	-
		-	-	-	M8	377,44	2,89	M8''	334,45	9,68
399	M9	395,33	3,76	-		-	-		-	-
424	M10	424,51	20,06	-7,55		-	-	M10	415,22	6,28
434	M11	450,42	6,26	-	M11	448,67	5,68		-	-
540	M13	540,82	4,93	-	M13	538,73	6,34	M13	538,72	6,81
559		-	-	-		-	-	M14	540,47	1,55

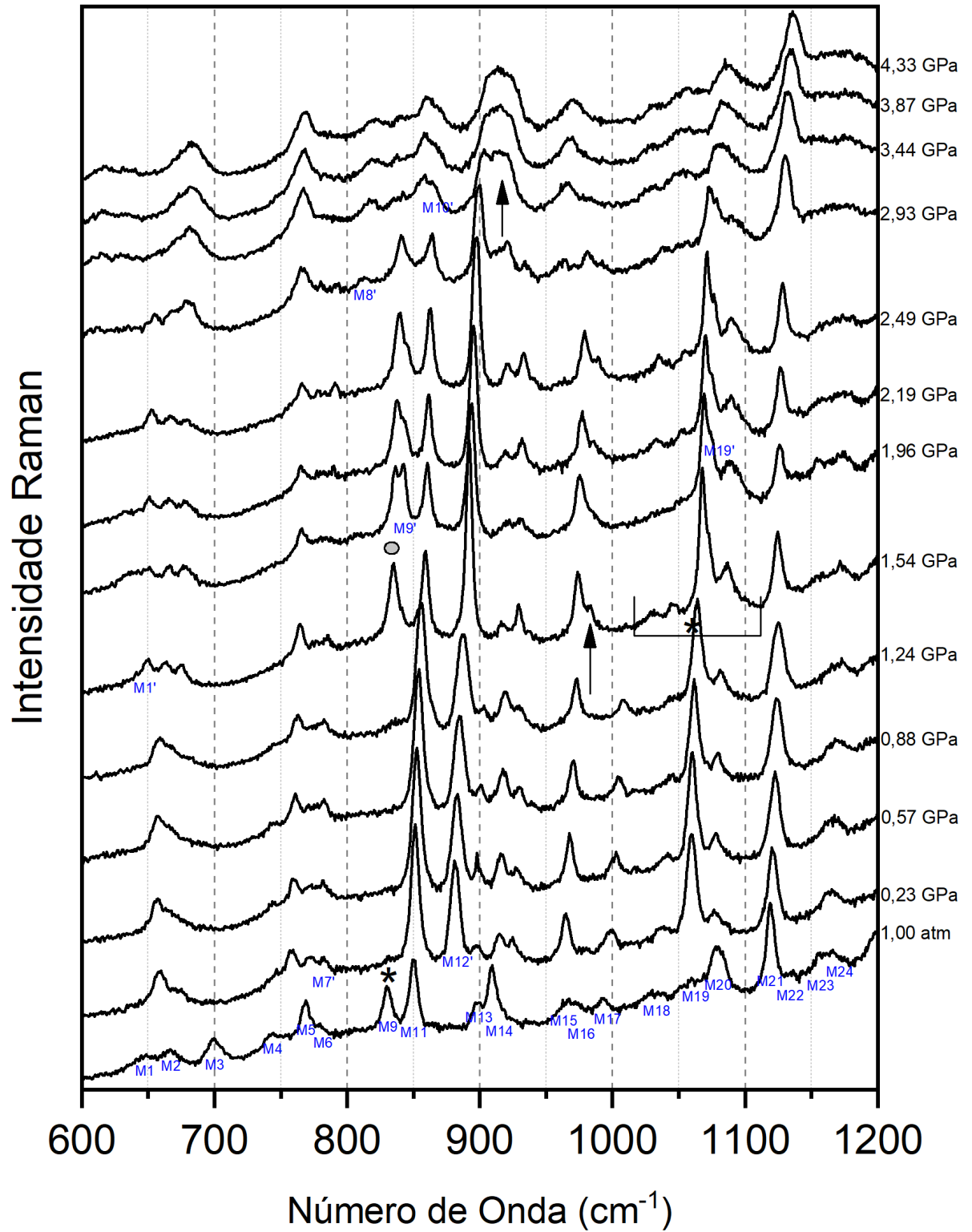
4.4.2. Região II entre 600 e 1200 cm^{-1}

Na Figura 30 é mostrado os espectros Raman da DL-norvalina entre a pressão ambiente e 4,33 *GPa* na região espectral de 600 e 1200 cm^{-1} . Nesta região foram observadas bandas de energia referentes a vibrações das ligações carbono-nitrogênio, carbono-carbono, estiramentos das unidades *CC*, *CN* e deformações das unidades *CH* e *CO₂*. É perceptível diversas modificações nessa região nas mesmas faixas de pressão observadas na região anterior: 0,00 e 0,23 *GPa*, 1,24 e 1,96 *GPa* e algumas modificações entre 2,49 e 3,44 *GPa*. Os dois primeiros modos localizados em 647 e 667 cm^{-1} sofrem uma pequena descontinuidade entre a faixa de pressão ambiente e 0,23 *GPa*, porém estão presentes em todas as faixas de pressão. O primeiro modo ganha um pouco de intensidade e permanece inalterado até 1,24 *GPa* juntamente com o segundo. Na faixa de pressão de 1,54 *GPa*, aparece um terceiro modo com intensidade próxima aos outros dois, formando um trio que se mantém inalterados até 2,49 *GPa*. A partir de 2,93 *GPa*, o terceiro modo que apareceu perde intensidade e desaparece completamente na última faixa de pressão.

O próximo modo vibracional localizado em 700 cm^{-1} na pressão ambiente desaparece completamente dos outros espectros. Os próximos três modos localizados em 745, 768 e 779 cm^{-1} apresentam baixa intensidade, porém é perceptível uma descontinuidade quando passam da faixa de pressão ambiente para 0,23 *GPa*. O modo de maior intensidade dentre eles, 768 cm^{-1} , perde intensidade entre 1,00 *atm* e 0,23 *GPa*, mantém-se inalterado até 1,24 *GPa*, voltando a ganhar intensidade gradualmente até 4,33 *GPa*.

O próximo modo, marcado com uma estrela, localizado em 830 cm^{-1} desaparece completamente quando sai da faixa de pressão ambiente para 0,23 *GPa* e reaparece em 1,24 *GPa*, marcado com um círculo, ganhando muita intensidade em 1,54 *GPa* e se divide em dois modos em 1,96 *GPa* perdendo intensidade gradualmente até 2,93 *GPa* e em 3,44 *GPa* muda toda a configuração com a perda de intensidade e descontinuidade dos espectros e se mantém inalterados até 4,33 *GPa*. A intensidade do próximo modo, localizado nessa região em 850 cm^{-1} , é aumentada na faixa de pressão de 0,23 *GPa* que se mantém constante até 1,24 *GPa*. A partir de 1,54 *GPa*, sua intensidade decresce se mantendo inalterada até 2,49 *GPa*, quando volta a diminuir novamente até sofrer uma pequena descontinuidade em 3,44 *GPa* mantendo a configuração até a última faixa de pressão.

Figura 30: Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de $600\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ sob pressão.



Fonte: Próprio autor.

Entre a faixa espectral de 870 a 950 cm^{-1} ocorrem diversas modificações com o aumento da pressão. Em pressão ambiente, esta faixa contém quatro modos vibracionais, classificados tentativamente como uma combinação de estiramento da unidade CN e deformação da unidade CO_2 . Porém só pode ser percebido os dois de maior intensidade localizados em 897 e 909 cm^{-1} devido a perda de intensidade da medida dentro da célula de pressão. Quando a pressão aumenta saindo de 1,00 atm para 0,23 GPa , o primeiro modo imperceptível ganha muita intensidade, o segundo modo, antes também imperceptível, ganha alguma intensidade e os últimos dois perdem intensidade. Além das modificações nas intensidades, é possível perceber uma descontinuidade desses modos nessa mesma faixa de pressão. Entre 0,23 e 1,24 GPa , estes modos se mantêm inalterados e em 1,54 GPa o primeiro modo ganha muita intensidade, o segundo modo desaparece e o terceiro e quarto modo se mantêm inalterados, mantendo esta configuração até 2,49 GPa . A partir de 2,93 GPa , estes modos sofrem uma pequena descontinuidade se juntando e seus picos se alargam tornando os ajustes difíceis de ser executado. Esta última configuração é mantida até a última faixa de pressão.

Os próximos três modos vibracionais localizados entre 950 e 1000 cm^{-1} também sofrem mudanças com o aumento da pressão. O primeiro modo ganha intensidade e sofre uma pequena descontinuidade entre 1,00 atm e 0,23 GPa , a partir daí sua intensidade vai aumentando gradativamente com a pressão e em 2,93 GPa sofre uma descontinuidade e perda de intensidade mantendo-se inalterado até 4,33 GPa . O segundo modo desta faixa espectral perde intensidade e sofre descontinuidade entre 1,00 atm e 0,23 GPa , se torna imperceptível a partir de 0,57 GPa voltando a aparecer novamente em 1,54 GPa bem próximo ao primeiro, como indicado pela seta. Essa configuração é mantida até 2,49 GPa , quando em 2,93 GPa , sofre uma descontinuidade e se mantêm inalterados até 4,33 GPa . O terceiro modo desta faixa espectral se mantêm inalterado até 1,24 GPa quando desaparece por completo em 1,54 GPa .

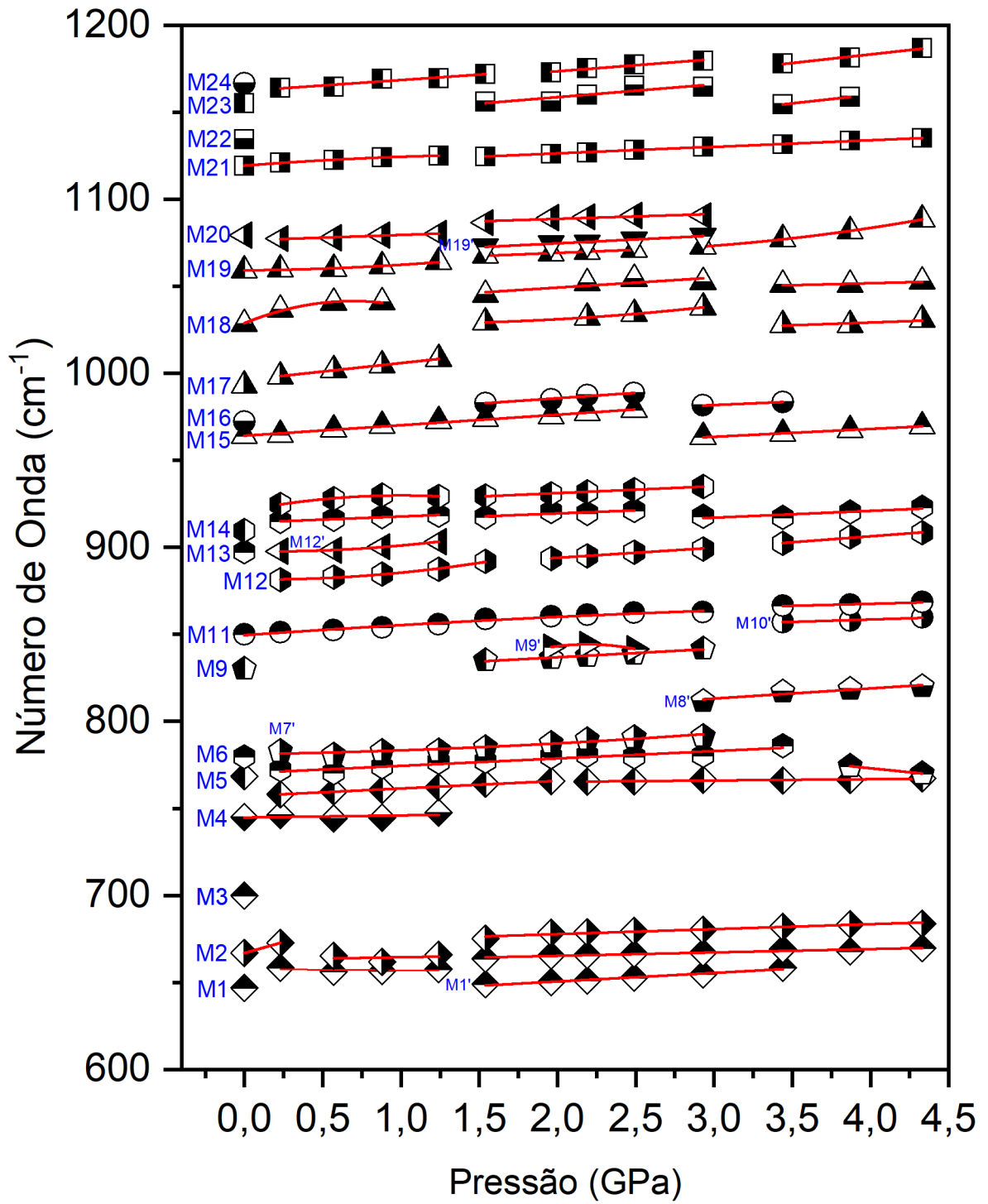
Na faixa espectral de 1000 a 1100 cm^{-1} , é possível perceber três modos vibracionais, porém no espectro fora da célula de pressão é possível perceber cinco modos vibracionais referente ao estiramento da unidade CC . Os três modos visíveis sofrem mudanças na sua intensidade quando saem da pressão ambiente para 0,23 GPa . O modo central ganha bastante intensidade, e esse conjunto de modos se mantêm inalterados nessa configuração até 1,24 GPa . Em 1,54 GPa , os modos imperceptíveis até então dessa região ganham alguma intensidade e podem ser percebidos até 2,93 GPa , indicado por um bracket e uma estrela,

quando começa a ocorrer uma perda de intensidade e alargamento dos modos até a última faixa de pressão.

O próximo modo localizado em 1119 cm^{-1} sofre pequenas mudanças na sua intensidade ao longo das faixas de pressão, porém se mantém visível em todos os espectros. Os últimos quatro modos vibracionais dessa região sofrem pequenas alterações na intensidade e sofre pequenas descontinuidades entre as faixas de pressão $1,00\text{ atm}$ e $1,24\text{ GPa}$, $1,24\text{ GPa}$ e $1,54\text{ GPa}$ quando perdem intensidade gradativamente ao longo das últimas faixas de pressão.

A Figura 31 apresenta os ajustes do número de onda versus pressão para a segunda região e a Tabela 5 lista todos os coeficientes dos ajustes parabólicos e lineares. É possível perceber diversas descontinuidades nas mesmas faixas de pressão da região anterior entre $0,00$ e $0,23\text{ GPa}$, entre $1,24$ e $1,96\text{ GPa}$ e algumas entre $2,49$ e $2,93\text{ GPa}$.

Figura 31: Gráfico do número de onda VS pressão para a região espectral entre 600 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5: Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) e parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) dos modos vibracionais Raman em função da pressão para a DL-norvalina na região espectral entre 600 e 1200 cm^{-1} . As frequências são dadas em cm^{-1} e os coeficientes em cm^{-1}/GPa .

ω_{exp}		$0,00 \leq P \leq 1,24$				$1,24 \leq P \leq 2,49$				$2,49 \leq P \leq 4,33$						
		ω_0	α	β		ω_0	α	β		ω_0	α	β				
647	M1	657,26	-0,64	-	M1'	640,73	4,91	-		-	-	-				
					M1	661,41	1,94	-		-	-	-				
667	M2	666,88	25,50	-	M2	662,94	1,53	-	M2	672,06	2,86	-				
745	M4	744,75	1,23	-		-	-	-		-	-	-				
768	M5	757,07	4,37	-		-	-	-	M5	763,82	0,74	-				
780	M6	770,22	4,24	-		-	-	-	M6	809,61	-9,14	-				
					M7'	781,10	1,39	0,87		-	-	-				
						-	-	-	M8'	795,63	5,83	-				
					M9	827,11	4,86	-		-	-	-				
830		-	-	-	M9'	706,29	125,95	-28,74		-	-	-				
						-	-	-		-	-	-				
850	M11	849,52	6,33	-0,54		-	-	-	M11	858,28	2,32	-				
						-	-	-	M10'	847,33	2,80	-				
					M12	881,60	-1,08	4,94	M12	882,47	5,77	-	M12	878,90	6,86	-
					M12'	897,73	-1,39	4,71		-	-	-		-	-	
897	M13	914,14	3,58	-	M13	912,41	3,53	-	M13	905,32	3,91	-				
909	M14	921,08	17,43	-8,7	M14	923,23	3,97	-	M14	-	-	-				
964	M15	964,19	6,00	-	M15	-	-	-	M15	949,99	4,51	-				
972	M16	-	-	-	M16	973,27	6,20	-	M16	970,16	3,87	-				
993	M17	996,14	9,75	-	M17	1031,25	-5,19	2,54	M17	1016,45	3,18	-				
1028	M18	1028,80	36,60	-26,39	M18	1037,78	5,73	-	M18	1042,54	2,31	-				
1059	M19	1059,16	0,69	2,48	M19	1061,97	3,61	-	M19	1082,77	-13,19	3,34				
					M19'	1065,75	4,46		-	-	-					
1079	M20	1076,39	3,11	-	M20	1083,12	2,81	-		-	-	-				
1119	M21	1119,32	7,01	-1,93	M21	1118,67	3,84	-		-	-	-				
1134		-	-	-	M22	1144,00	7,41	-	M22	1120,65	9,89	-				
1155	M23	1162,39	6,25	-	M23	1159,77	6,96	-	M23	1143,70	9,92	-				

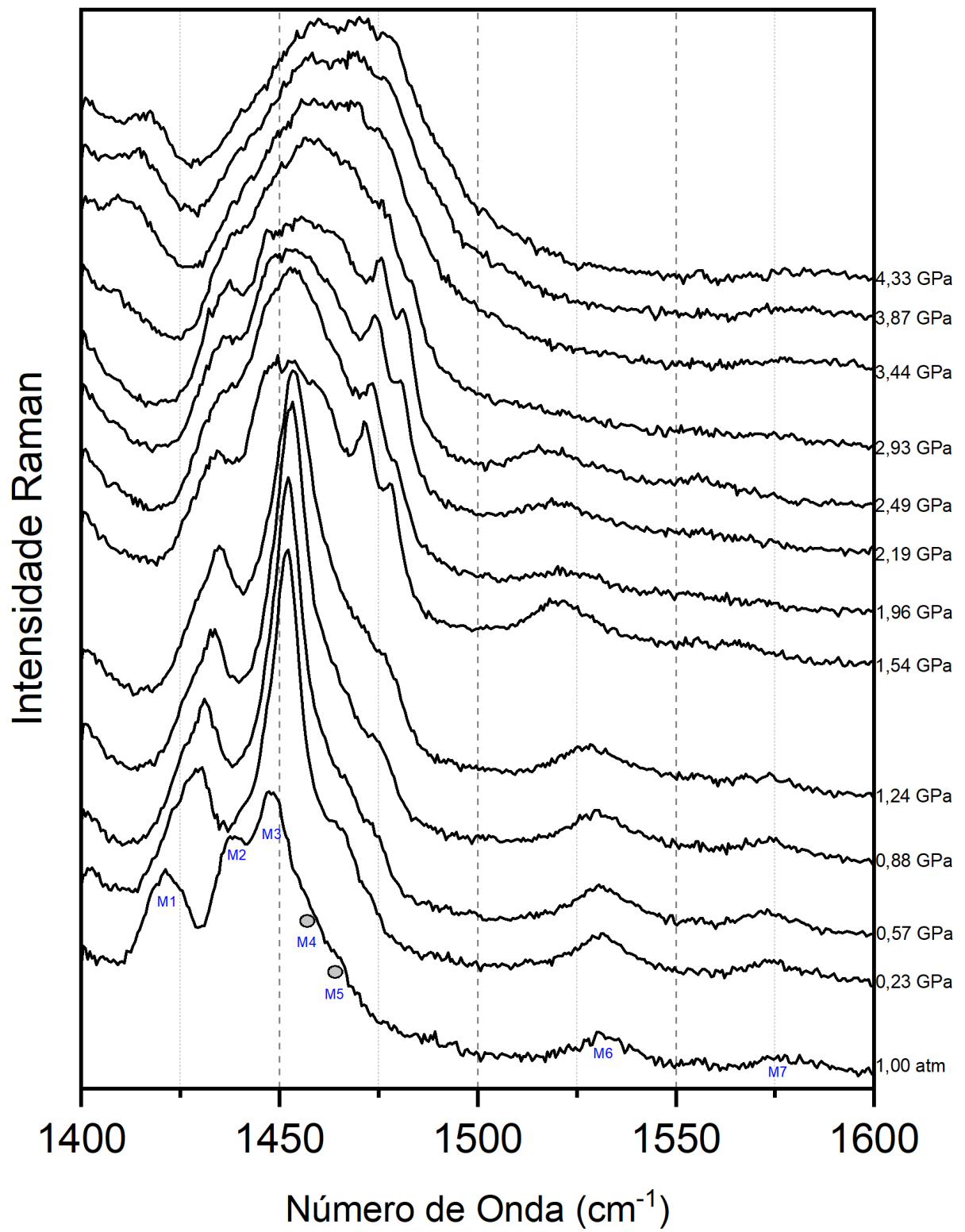
4.4.3. Região III entre 1400 e 1600 cm^{-1}

Na Figura 32 é mostrado os espectros Raman da DL-norvalina entre a pressão ambiente e 4,33 GPa na região espectral de 1400 - 1600 cm^{-1} . Nesta região, os modos vibracionais foram tentativamente classificados como deformações das unidades CH , CH_2 ou CH_3 e NH_3 . O primeiro modo desta região, localizado em 1421 cm^{-1} , sofre uma descontinuidade entre a pressão ambiente e 0,23 GPa , permanece praticamente inalterado até 1,24 GPa , e em 1,54 GPa perde intensidade gradualmente até a última faixa de pressão. O segundo modo localizado em 1437 cm^{-1} se aproxima ao terceiro modo localizado em 1447 cm^{-1} entre a faixa de pressão ambiente e 0,23 GPa , resultando num pico de alta intensidade presente até 1,24 GPa . Em 1,54 GPa , o segundo e terceiro modo voltam a se separar e a partir de 1,96 GPa estes modos vibracionais se alargam, dificultando os ajustes.

Os próximos dois modos internos, localizados respectivamente em 1451 e 1465 cm^{-1} e identificados com dois círculos na Figura 31, apresentam baixíssima intensidade em pressão ambiente, porém em 0,23 GPa ocorre uma descontinuidade e um pequeno aumento de intensidade onde é possível discernir com clareza estes dois picos, mantendo esta configuração até 1,24 GPa . Em 1,54 GPa , sofrem outra descontinuidade e aumento de intensidade permanecendo perceptíveis até 2,49 GPa . Em 2,93 GPa , ocorrem alargamentos desses picos dificultando os ajustes dos mesmos. O próximo modo vibracional, localizado em torno de 1475 e 1500 cm^{-1} , não será possível analisar devido sua baixíssima intensidade.

Os dois últimos modos vibracionais, localizados respectivamente em 1531 e 1578 cm^{-1} , permanecem inalterados até 1,24 GPa , sofrem uma descontinuidade em 1,54 GPa e desaparecem por completo a partir de 2,93 GPa . De um modo geral, os modos vibracionais dessa região sofrem fortes alargamentos dos picos nas últimas faixas de pressões, algo parecido com um processo de amorfização.

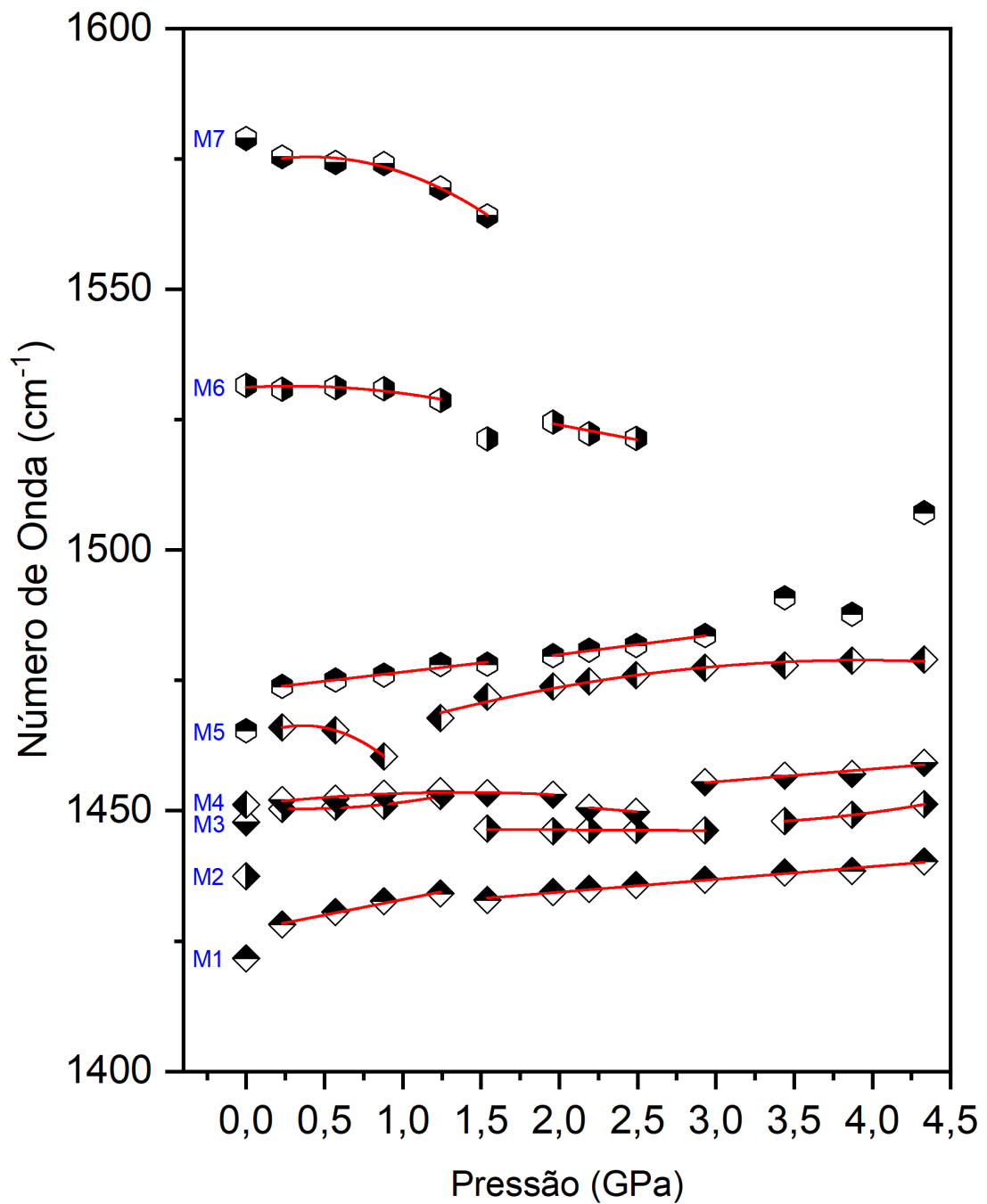
Figura 32: Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de 1400 - 1600 cm^{-1} sob pressão.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 33 apresenta os ajustes do número de onda versus pressão para a terceira região e a Tabela 6 lista todos os coeficientes dos ajustes parabólicos e lineares. Assim como as regiões anteriores, há descontinuidades nas mesmas faixas de pressão entre 0,00 e 0,23 *GPa*, entre 1,24 e 1,96 *GPa* e algumas entre 2,49 e 2,93 *GPa*.

Figura 33: Gráfico do número de onda VS pressão para a região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} .



Fonte: Próprio autor.

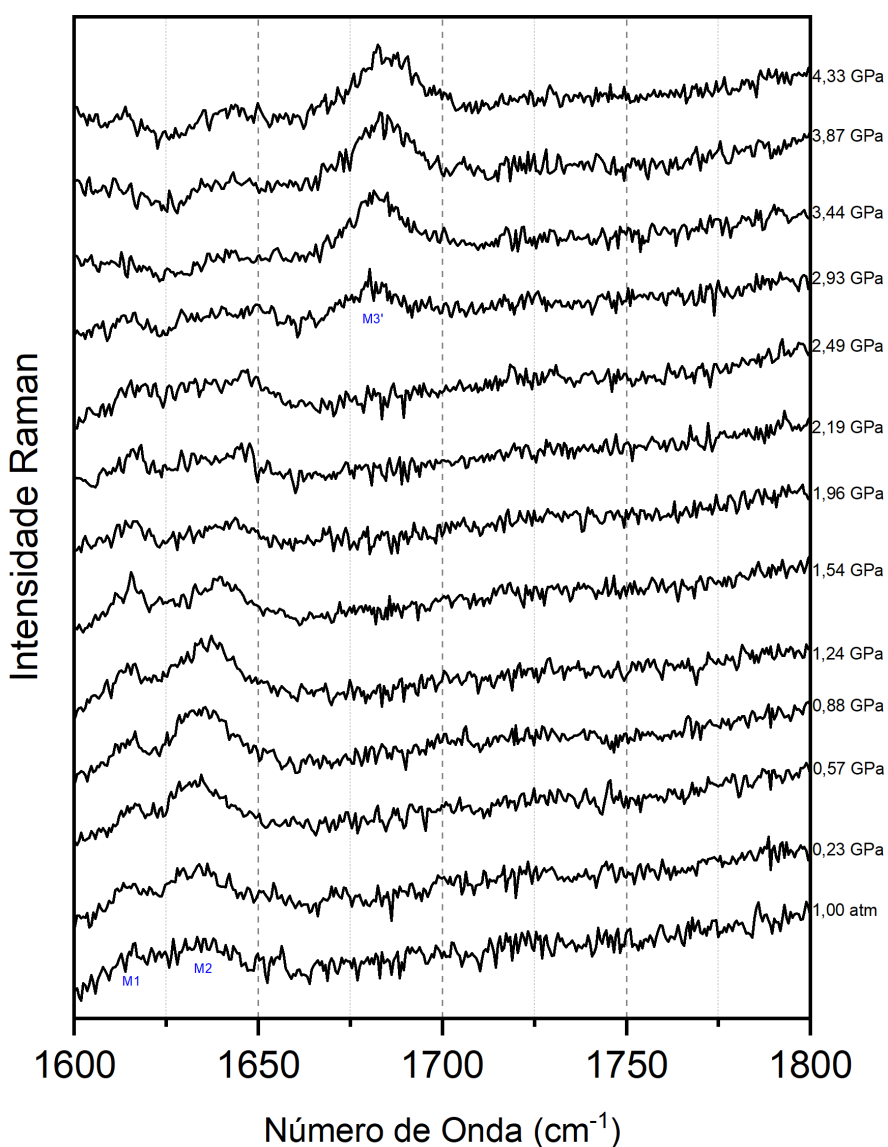
Tabela 6: Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) e parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) dos modos vibracionais Raman em função da pressão para a DL-norvalina na região espectral entre 1400 e 1600 cm^{-1} . As frequências são dadas em cm^{-1} e os coeficientes em cm^{-1}/GPa .

ω_{exp}		$0,00 \leq P \leq 1,24$				$1,24 \leq P \leq 2,49$				$2,49 \leq P \leq 4,33$		
		ω_0	α	β		ω_0	α	β		ω_0	α	β
1422	M1	1427,03	5,96	-	M1	1429,48	2,46	-		-	-	-
1437	M2	1450,80	-2,29	3,14	M2	1446,65	-0,15	-	M2	1464,58	-11,48	1,94
1448	M3	1451,12	3,50	-1,27	M3	1456,11	-2,52	-	M3	1448,19	2,45	-
1451	M4	1463,44	15,98	-22,03	M4	1457,30	10,99	-1,40		-	-	-
1465	M5	1473,10	3,51	-	M5	1472,22	3,87	-		-	-	-
1531	M6	1531,21	1,63	-2,80	M6	1535,38	-5,70	-		-	-	-
1579	M7	1573,92	7,14	-8,72		-	-	-		-	-	-

4.4.4. Região IV entre 1600 e 1800 cm^{-1}

Na Figura 34 é mostrado os espectros Raman da DL-norvalina entre a pressão ambiente e $4,33\text{ GPa}$ na região espectral de 1600 - 1800 cm^{-1} . Esta região apresenta apenas dois modos vibracionais, mas somente um deles foi possível classificar, como deformação da unidade NH_3 , $\delta(\text{NH}_3)$. Estes modos vibracionais, localizados respectivamente em 1615 e 1633 cm^{-1} , estão presentes desde a pressão ambiente até a última faixa de pressão em $4,33\text{ GPa}$ ocorrendo o afastamento gradual entre eles. Em $2,93\text{ GPa}$, é possível perceber o surgimento de um terceiro modo vibracional entre a faixa espectral de 1650 a 1700 cm^{-1} .

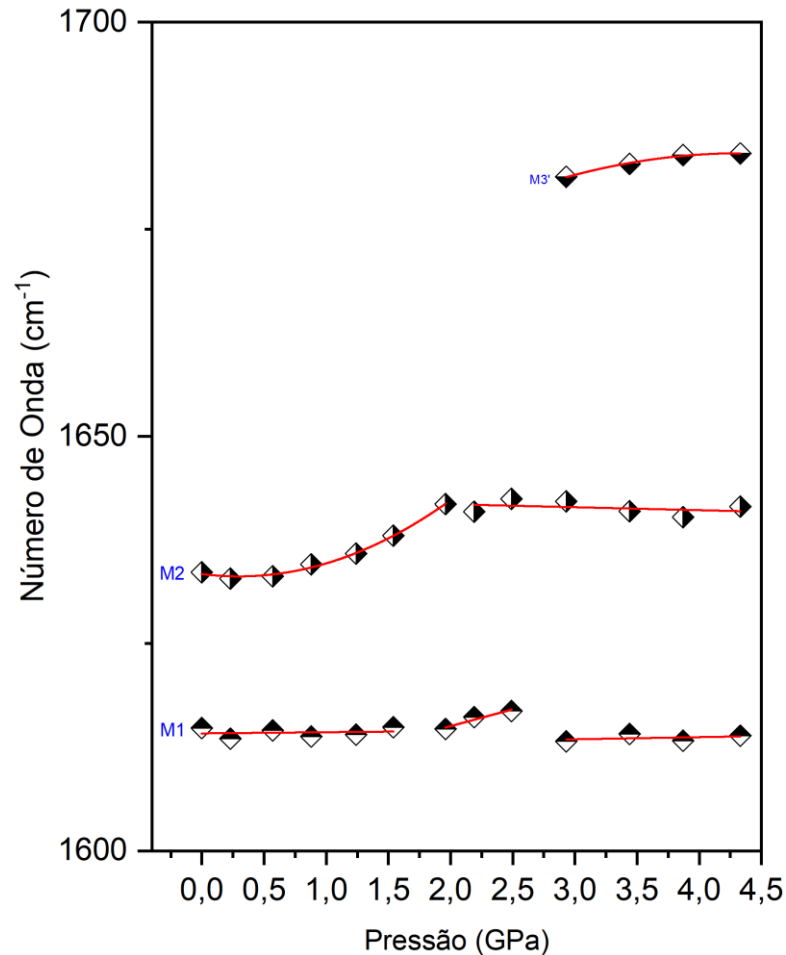
Figura 34: Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de $1600 - 1800\text{ cm}^{-1}$ sob pressão.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 35 apresenta os ajustes do número de onda versus pressão para a quarta região e a Tabela 7 lista todos os coeficientes dos ajustes parabólicos e lineares.

Figura 35: Gráfico do número de onda VS pressão para a região espectral entre 1600 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} .



Fonte: Próprio autor.

Tabela 7: Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) e parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) dos modos vibracionais Raman em função da pressão para a DL-norvalina na região espectral entre 1600 e 1800 cm^{-1} . As frequências são dadas em cm^{-1} e os coeficientes em $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$.

ω_{exp}		$0,00 \leq P \leq 1,54$				$1,54 \leq P \leq 2,49$				$2,49 \leq P \leq 4,33$		
		ω_0	α	β		ω_0	α	β		ω_0	α	β
1615	M1	1614,17	0,14	-	M1	1606,95	4,05	-	M1	1612,69	0,26	-
1633	M2	1633,39	-1,89	3,17	M2	1642,53	-0,36	-	M2	-	-	-
		-	-	-		-	-	-	M3'	1656,68	12,68	-1,46

4.4.5. Região *V* entre 2800 e 3100 cm^{-1}

Na Figura 36 é mostrado os espectros Raman da DL-norvalina entre a pressão ambiente e 4,33 *GPa* na região espectral de 2800 - 3100 cm^{-1} . Esta região apresenta modos vibracionais classificados como estiramentos das unidades: $\nu(CH)$, $\nu(CH_2)$ ou $\nu(CH_3)$. Podemos perceber que essa região apresenta modos com intensidades altas e bastante largos, principalmente nas últimas faixas de pressão, dificultando bastante os ajustes. No gráfico da Figura 36, está marcado com círculos as bandas em que o ajuste não foi possível. O primeiro e o segundo modo vibracional dessa região, centrado em 2847 cm^{-1} e 2869 cm^{-1} , estão presentes até a última faixa de pressão, em 4,33 *GPa*. O segundo modo perde intensidade ao mesmo tempo em que se alarga ao longo das faixas de pressão.

O terceiro e quarto modo vibracional, localizados entre 2875 e 2925 cm^{-1} , também estão presentes até 4,33 *GPa*, apresentando as mesmas características dos modos anteriores. O quinto modo vibracional, centrado em 2935 cm^{-1} , sofre uma descontinuidade e aumento de intensidade entre a pressão ambiente e 0,23 *GPa* e em 1,24 *GPa* se torna o pico mais intenso dessa região, estando presente até 4,33 *GPa*.

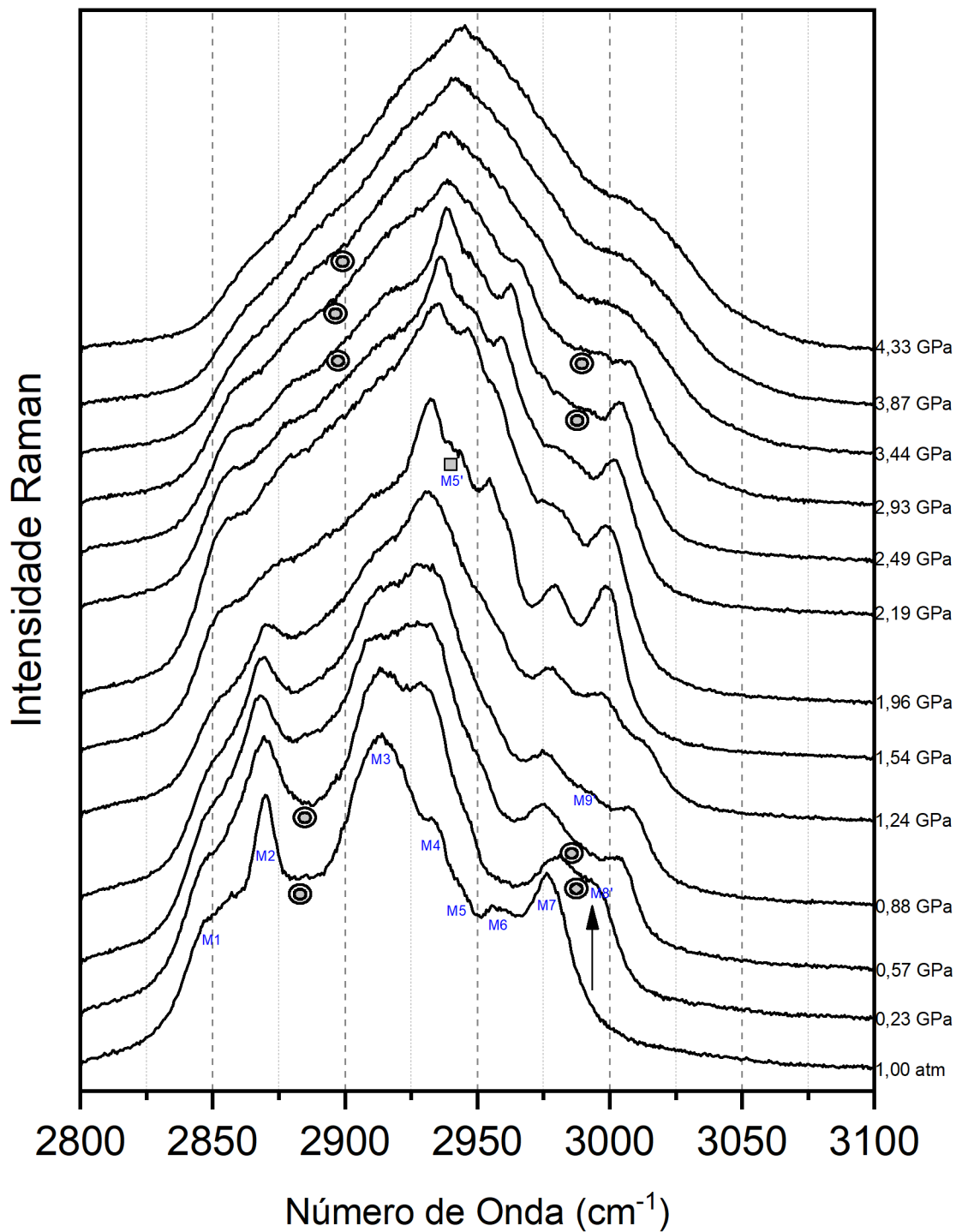
O sexto modo vibracional, localizado em 2944 cm^{-1} , está presente em todas as faixas de pressão, porém em 1,54 *GPa* há o surgimento de um modo vibracional entre o quinto e o sexto modo, marcado com um pequeno quadrado no gráfico da Figura 36. Este modo se faz presente até a última faixa de pressão.

O penúltimo modo vibracional, localizado em 2957 cm^{-1} , está presente somente em pressão ambiente e em 0,23 *GPa*, desaparecendo completamente nas outras faixas de pressão. O último modo vibracional dessa região, centrado em 2976 cm^{-1} , sofre descontinuidade entre a pressão ambiente e 0,57 *GPa*, se mantém perceptível até 2,19 *GPa* e a partir de 2,49 *GPa*, os ajustes desse modo se tornaram incoerentes. É importante notar que entre 2975 cm^{-1} e 3025 cm^{-1} , aparecem dois modos vibracionais em 0,23 *GPa*, indicados pela seta no gráfico. Esses dois modos se separam à medida que a pressão aumenta até 1,24 *GPa*, quando o segundo modo desaparece em 1,54 *GPa*, e o primeiro ganha bastante intensidade. Esse modo restante se mantém praticamente inalterados até 2,49 *GPa*, e a partir de 2,93 *GPa*, esse modo perde intensidade e se alarga gradualmente até a última faixa de pressão.

Todas estas modificações corroboram com a hipótese de que a DL-norvalina em estudo sofra duas transições de fase, uma em 0,23 *GPa* e outra em 1,24 *GPa*. Apesar dos

espectros indicar modificações também em 2,93 *GPa*, esta não foi possível obter a confirmação, visto que pode ter ocorrido um processo de amorfização do cristal.

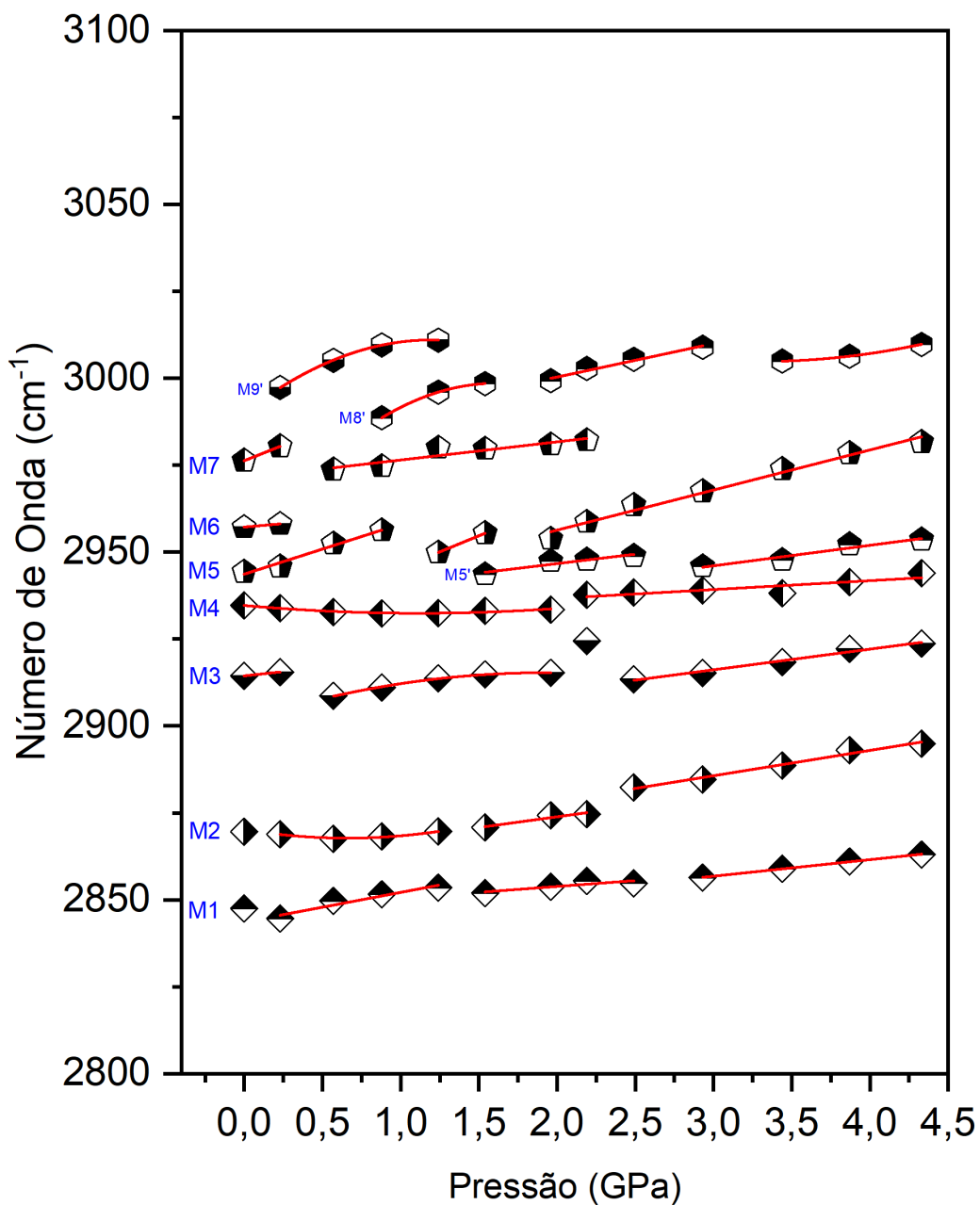
Figura 36: Espectro Raman do cristal de DL-norvalina na região espectral de 2800 - 3100 cm^{-1} sob pressão.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 37 apresenta os ajustes do número de onda versus pressão para a quinta região e a Tabela 8 lista todos os coeficientes dos ajustes parabólicos e lineares.

Figura 37: Gráfico do número de onda VS pressão para a região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} .



Fonte: Próprio autor.

Tabela 8: Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) e parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) dos modos vibracionais Raman em função da pressão para a DL-norvalina na região espectral entre 2800 e 3100 cm^{-1} . As frequências são dadas em cm^{-1} e os coeficientes em cm^{-1}/GPa .

ω_{exp}		$0,00 \leq P \leq 1,24$				$1,24 \leq P \leq 2,49$				$2,49 \leq P \leq 4,33$		
		ω_0	α	β		ω_0	α	β		ω_0	α	β
2847	M1	2843,61	8,52	-	M1	2847,09	3,38	-	M1	2842,52	4,76	-
2869	M2	2870,20	-7,47	5,67	M2	2861,53	6,17	-	M2	2863,79	7,29	-
	M3				M3				M3			
2915		2914,40	4,85	-		2901,61	14,24	3,70				
2934	M4	2934,64	-3,98	1,78	M4	-	-	-	M4	2931,55	2,55	-
		-	-	-	M5'	2935,81	5,43	-	M5'	2928,37	5,89	-
2944	M5	2943,66	14,41	-	M5	2926,99	18,46	-	M5	2933,26	11,53	-
2957	M6	2957,19	3,94	-		-	-	-		-	-	-
2976	M7	2976,28	17,9	-	M7	2971,26	5,22	-		-	-	-
	M8'	2950,53	59,56	-18,47	M8'	2981,05	9,64	-	M8'	3055,29	-30,61	4,64
	M9'	2989,98	35,06	-14,61		-	-	-		-	-	-

4.5 Discussão dos Resultados

Com os resultados obtidos e apresentados na seção anterior, a DL-norvalina sofreu pelo menos duas transições de fase conformacionais até 4,33 *GPa*. A primeira transição ocorreu entre a pressão ambiente e 0,23 *GPa*, cujas principais alterações estão descritas a seguir:

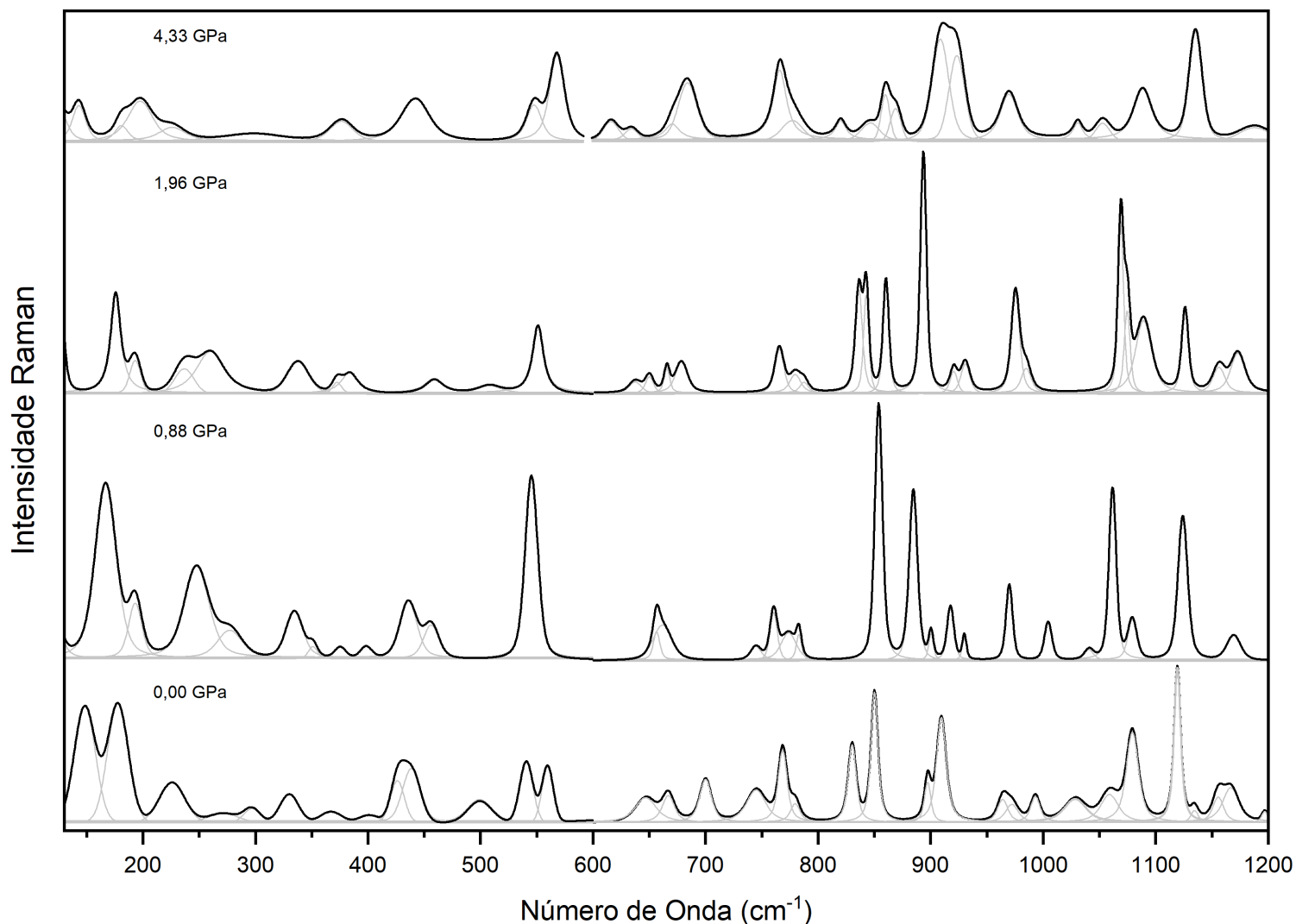
- a) A união do modo interno classificado como *lib(NOH)*, centrado em 560 cm^{-1} , com o modo *r(CO₂)*, centrado em 541 cm^{-1} ;
- b) O desaparecimento do modo interno classificado como $\delta(CO_2)$, centrado em 829 cm^{-1} ;
- c) O surgimento de modos internos entre 2975 e 3000 cm^{-1} .

A segunda transição ocorreu entre 1,24 *GPa* e 1,96 *GPa*, cujas principais alterações estão descritas a seguir:

- a) O desdobramento de um modo interno entre 225 cm^{-1} e 275 cm^{-1} ;
- b) O surgimento seguido de um desdobramento de um modo interno entre 800 cm^{-1} e 850 cm^{-1} ;
- c) O desaparecimento de um modo interno que surgiu na primeira transição, entre 3000 cm^{-1} e 3025 cm^{-1} .

Na figura 38 na página seguinte, está representado os espectros Raman da DL-norvalina com os ajustes, realizados pelo software Fityk, no intervalo espectral de 130 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} para pressões de 0.00 *GPa*, 0.88 *GPa*, 1.96 *GPa* e 4.33 *GPa*. O propósito desse gráfico é perceber as diferenças dos espectros Raman nas faixas de pressões em que ocorre as transições de fase. Novamente, o espectro Raman de 4.33 *GPa* indica significativas mudanças, mais, ainda assim, não é possível afirmar com certeza se esta é uma nova fase ou uma amorfização da amostra.

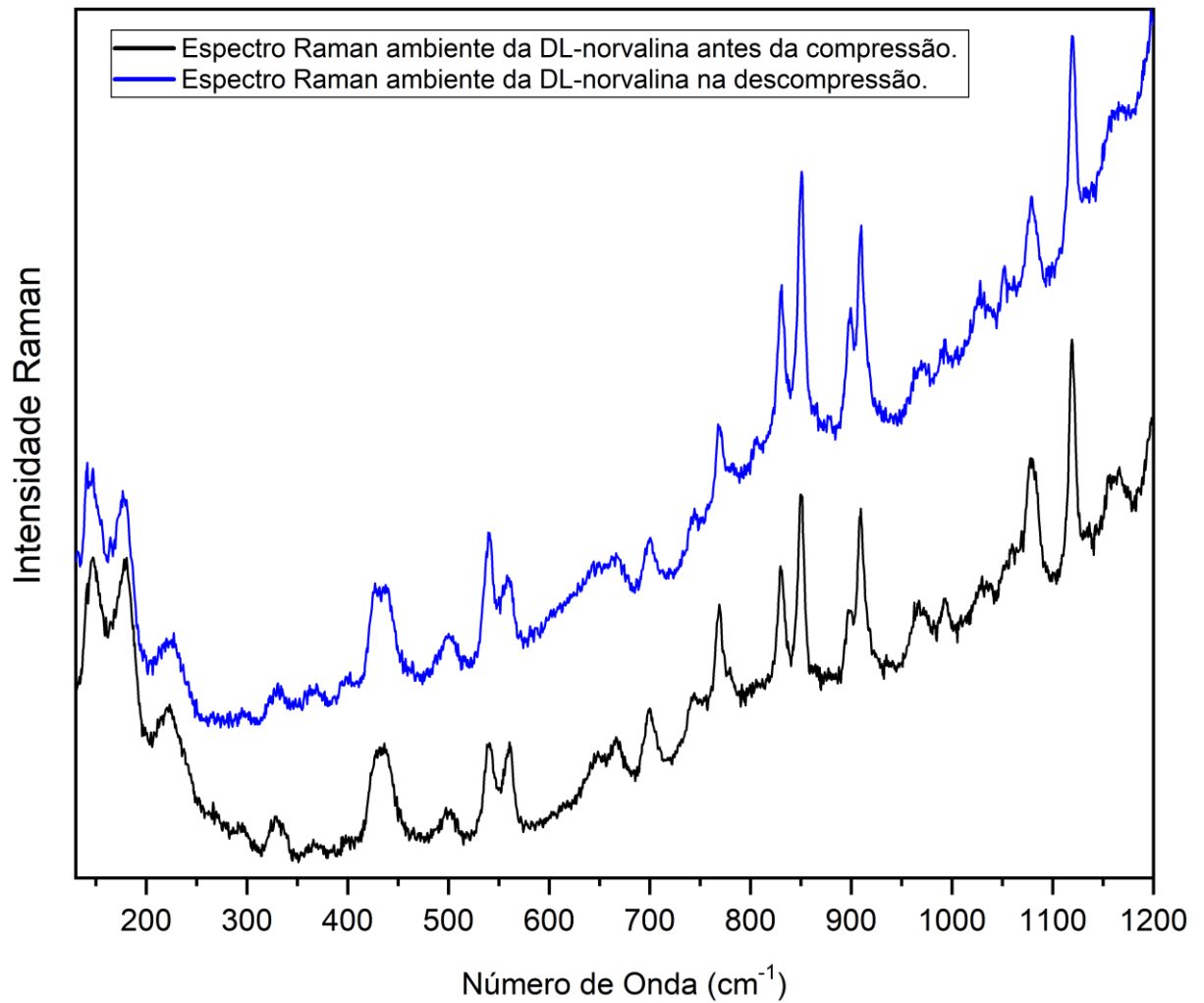
Figura 38: Espectros Raman da DL-norvalina com ajustes no intervalo espectral 130 e 1200 cm^{-1} para as pressões 0.00 GPa, 0.88 GPa, 1.96 GPa e 4.33 GPa.



Fonte: Próprio autor.

Todas as modificações ocorridas na amostra durante a compressão foram reversíveis. A Figura 39 a seguir, evidencia tal verificação, onde em linha azul é o espectro ambiente na descompressão e em linha preta é o espectro ambiente na compressão.

Figura 39: Comparativo entre os espectros da DL-norvalina durante a compressão (em preto) e a descompressão (em azul).



Fonte: Próprio autor.

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman em condições ambientes e sob pressão do monocristal de aminoácido DL-norvalina. Foram classificados, por tentativa, 55 modos vibracionais, em condições normais de temperatura e pressão, utilizando diversos trabalhos anteriores sobre aminoácidos disponíveis na literatura. Os espectros Raman em condições ambientes mostraram metade dos modos esperados pela teoria de grupos, isso se dá devido a baixas intensidades das bandas que se tornam imperceptíveis. As medidas realizadas sob pressão alcançaram o número $4,33 \text{ GPa}$, onde a intensidade dos modos externos foram diminuindo e gradualmente sumindo, o que pode ser resultado de um processo de amorfização. A análise dos dados corroborou com a hipótese de que tenham ocorrido duas transições de fase reversíveis. A primeira transição ocorre entre a pressão ambiente e $0,23 \text{ GPa}$, na qual os modos sofrem diversas modificações que corroboram para uma transição de fase. O mesmo acontece em pressões entre $1,24 \text{ GPa}$ e $1,54 \text{ GPa}$, cuja análise corroboram para a segunda transição de fase. Ocorreu uma possível terceira transição de fase ou amorfização na faixa entre $2,49 \text{ GPa}$ e $4,33 \text{ GPa}$, não sendo possível afirmar exatamente. Os espectros e os ajustes dos picos nos espectros foram realizados com os softwares, respectivamente, OriginPro 2018 e Fityk.

Como perspectivas de trabalhos futuros, sugere-se crescer cristais que tenham um melhor desempenho e refazer as medidas Raman para pressões superiores a $4,33 \text{ GPa}$ para a confirmação da possível terceira transição de fase ou amorfização, realizar cálculos de primeiros princípios a fim de confirmar a classificação dos modos em condição ambiente, bem como realizar medidas de espectroscopia no infravermelho e difração de raios-X em condições de altas pressões para a identificação das fases verificadas nesse trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 LIMA JÚNIOR, J. A. **Espectroscopia Raman dos aminoácidos L - metionina e DL - alanina e de nanotubos de carbono**. 2008. 187 f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- 2 NELSON, David L.; COX, Michael M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger-7**. Porto Alegre: Artmed Editora, 2018.
- 3 GUSMÃO, G. O. M. **Estudo das propriedades vibracionais do aminoácido DL-metionina por espectroscopia Raman**. 2014. 87 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- 4 HEREDIA, Alejandro *et al.* Nanoscale ferroelectricity in crystalline γ -glycine. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 14, p. 2996-3003, 2012.
- 5 IITAKA, Yoichi. The crystal structure of β -glycine. **Acta Crystallographica**, v. 13, n. 1, p. 35-45, 1960.
- 6 FUZARI JUNIOR, Gilberto de Campos. **Propriedades piezo, piroelétrica e dielétrica de compósitos cerâmica ferroelétrica/polímero dopados com polianilina**. 2011. 111 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2011.
- 7 CALVO, Rafael *et al.* Magnetic properties of Cu (L-aspartato) (H₂O)₂: A linear chain antiferromagnet. **Physical Review B**, v. 60, n. 2, p. 1197, 1999.
- 8 MISOGUTI, L. *et al.* Optical properties of L-alanine organic crystals. **Optical Materials**, v. 6, n. 3, p. 147-152, 1996.
- 9 BHAT, M. Narayan; DHARMAPRAKASH, S. M. Growth of nonlinear optical γ -glycine crystals. **Journal of crystal growth**, v. 236, n. 1-3, p. 376-380, 2002.
- 10 RAMANADHAM, M.; SIKKA, SK t; CHIDAMBARAM, R. Structure of L-asparagine monohydrate by neutron diffraction. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 28, n. 10, p. 3000-3005, 1972.
- 11 MORENO, A. J. D. **Estudo de transições de fase por Espectroscopia Raman em monocristais de L-asparagina monohidratada**. 1996. 139 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1996.
- 12 SILVA, J. A. F. **Propriedades vibracionais da L-Asparagina monohidratada sob pressões de até 30GPa**. 2012. 109 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- 13 MELO, W. D. C. *et al.* Raman spectroscopy of d-methionine under high pressure. **Vibrational Spectroscopy**, v. 72, p. 57-61, 2014.

- 14 FAÇANHA FILHO, P. F. **Estudo de espalhamento Raman em cristais de L-leucina submetidos a altas temperaturas e a altas pressões.** 2007. 128 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- 15 RÊGO, F. S. C. **Medidas de Espectroscopia Raman em cristais de DL-Valina a altas pressões.** 2015. 71 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- 16 RÊGO, F. S. C. **Propriedades vibracionais dos aminoácidos DL-isoleucina e Ácido DL-glutâmico monohidratado e do complexo L-leucina oxalato submetidos a altas pressões.** 2019. 172 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.
- 17 BORDALLO, Heloisa N. *et al.* Different dynamics of chiral and racemic (L-and DL-) serine crystals: evidenced by incoherent inelastic neutron and Raman scattering. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 36, p. 10984-10985, 2007.
- 18 DAWSON, A.; MATHIESON, A. McL. Structure transition and antiferromagnetism in magnetite. **Acta Cryst**, v. 4, p. 475, 1951.
- 19 CHATZIGEORGIOU, Petros *et al.* Solid– solid phase transitions in dl-norvaline studied by differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 3, p. 1294-1300, 2010.
- 20 GÖRBITZ, Carl Henrik. Solid-state phase transitions in DL-norvaline studied by single-crystal X-ray diffraction. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 10, p. 2447-2453, 2011.
- 21 ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David. **Física do estado sólido.** São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- 22 KITTEL, CHARLES. **Introdução à Física do Estado Sólido.** 8. ed. Rio de Janeiro: LTC. 2006.
- 23 UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. PMT 3100 - Fundamentos da ciência e engenharia dos materiais: 2º semestre de 2014. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/214452/mod_resource/content/1/PMT3100_Aula02_2014_2.pdf Acesso em: 24 mar. 2022.
- 24 SRIVASTAVA, Gyaneshwar P. **The physics of phonons.** New York: Routledge, 2019.
- 25 AGUIAR, L. V. **Estudo das propriedades vibracionais do complexo de β-alaninato de níquel (II) em altas pressões.** 2019. 81 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.
- 26 MOLECULAR energy levels. Disponível em: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/89/Molecular_energy_levels_en.svg Acesso em: 26 mar. 2022.

- 27 FERNANDES, C. R. **Espalhamento Raman dependente da temperatura em cristais de ácido DL-Aspártico**. 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- 28 OLIVEIRA, G. M. de. **Simetria de Moléculas e Cristais: fundamentos da espectroscopia vibracional**. [S.l.]: Bookman Editora, 2009.
- 29 SILVA, J. G. **Estudo dos modos normais de vibração de cristais de DL-Leucina por meio de Espectroscopia Raman**. 2011. 60 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- 30 GRIFFITHS, Peter R. **Handbook of vibrational spectroscopy**. New Jersey: Wiley, 2002.
- 31 SMEKAL, Adolf. Zur quantentheorie der dispersion. **Naturwissenschaften**, v. 11, n. 43, p. 873-875, 1923.
- 32 LARKIN, Peter. **Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation**. San Diego: Elsevier, 2017.
- 33 EDINBURG INSTRUMENTS. Blog What is Raman Spectroscopy?. 2023. Disponível em: <https://www.edinst.com/blog/what-is-raman-spectroscopy/> Acesso em: 26 mar. 2022.
- 34 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho**. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 1996.
- 35 PEROTTONI, Cláudio A.; DA JORNADA, Joao Alziro Herz. Física de Altas Pressões e a Câmara de Bigornas de Diamante. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 17, n. 2, p. 39, 2004.
- 36 RUFINO, F. M. **Propriedades vibracionais do ácido oxálico dihidratado em altas pressões**. 2019. 85 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.
- 37 DONG, Zhaohui; SONG, Yang. Novel pressure-induced structural transformations of inorganic nanowires. In: **Nanowires-Fundamental Research**. Western Ontario: IntechOpen, 2011.
- 38 FORMAN, Richard A. *et al.* Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence. **Science**, v. 176, n. 4032, p. 284-285, 1972.
- 39 ROUSSEAU, Denis L.; BAUMAN, RPSPS Porto; PORTO, S. P. S. **Normal mode determination in crystals**. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 10, n. 1, p. 253-290, 1981.
- 40 LIMA JR, J. A. *et al.* Raman scattering of L-valine crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**. v. 36, n. 11, p. 1076-1081, 2005.

- 41 PAIVA, F. M. *et al.* Infrared and Raman spectroscopy and DFT calculations of DL amino acids: valine and lysine hydrochloride. **Journal of Molecular Structure**, v. 1127, p. 419-426, 2017.
- 42 FACANHA FILHO, P. F. *et al.* Pressure-induced phase transitions in L-leucine crystal. **Journal of Raman Spectroscopy**. v. 40, n. 1, p. 46-51, 2009.
- 43 SILVA, B. L. *et al.* Polarized Raman spectra and infrared analysis of vibrational modes in L-threonine crystals. **Brazilian Journal of Physics**, v. 28, p. 19-24, 1998.