

JOÃO HERMÍNIO DA SILVA

**Propriedades vibracionais de cristais de L-valina
a altas temperaturas e a altas pressões**

**ORIENTADOR: PROFa. Dra. VÓLIA LEMOS CRIVELLENTI
CO-ORIENTADOR PROF. Dr. PAULO DE TARSO C. FREIRE**

**FORTALEZA – CE
JULHO / 2007**

JOÃO HERMÍNIO DA SILVA

**Propriedades vibracionais de cristais de L-valina
a altas temperaturas e a altas pressões**

Tese apresentada à Coordenação de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará para a obtenção do título de doutor em Física

ORIENTADOR: PROFa. Dra. VÓLIA LEMOS CRIVELLENTI
CO-ORIENTADOR PROF. Dr. PAULO DE TARSO C. FREIRE

FORTALEZA – CE
JULHO / 2007

5578p

Silva, João Hermínio da

Propriedades vibracionais de cristais de L-valina a altas temperaturas e a altas pressões/ João Hermínio da Silva – Fortaleza: [s.n.], 2007.

97 f.: il.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física.

Orientador: Profa. Dra. Vólia Lemos Crivellenti.

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso C. Freire.

1. Cristais de L-valina 2. Espectroscopia Raman. 3. Aminoácidos. 4. Transição de fase. I. Título.

C. D. D. 535. 846

A Física pode ser usada para o bem estar da humanidade ou para destruí-la. Reconhecidos para sempre os que a utilizam apenas para construir. Acima de tudo e apesar de tudo, prevaleça o amor.

Prof. Raimundo Alberto Normando
(UFC) (*In Memoriam*).

Aos meus pais (*In Memoriam*)
À minha esposa Cícera Delmy
Salgado Hermínio e aos meus
filhos Maxwell e Sissi Salgado
Hermínio.

Agradecimentos

Agradeço, inicialmente, a Profa. Dra. Vólia Lemos Crivellenti, incansável pesquisadora, pela orientação valiosa, clara e objetiva com sugestões e críticas relevantes para a boa qualidade deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire pela sua co-orientação eficiente, por sugerir o tema desta tese, por acompanhar o desenvolvimento do trabalho, pela sua amizade, apoio e estímulo para o lado profissional.

Ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho, que sempre soube conduzir a Pós-graduação do curso de Física da UFC, sempre disposto a nos ajudar, principalmente nos momentos difíceis. Pessoa humana, e que, sem o seu inestimável apoio este trabalho não seria possível.

Ao Prof. Dr. P. S. Pizani, da Universidade Federal de São Carlos pela importante contribuição na realização das medições Raman do cristal submetido a altas pressões.

Ao colega José Alves Lima Jr., pelas inúmeras discussões ao longo deste trabalho e pela grande parcela de contribuição na realização dos ajustes de linhas dos espectros Raman.

Aos amigos Elton José, Eder do Nascimento, Antonio Filho, Kleiton do Carmo (macho véi), pelas diversas conversas sobre Física, e momentos de descontração, e cuja amizade é motivo de alegria, apoio e compreensão durante essa grande jornada.

Aos demais colegas da Pós-graduação em Física da UFC, pelo estímulo e convivência diária.

Aos professores do Departamento de Física da UFC, em particular, aos colaboradores do grupo de espalhamento de luz.

À Rejane, Ana Cleide, Elias, Creuza, Vera, Dona Luiza pela paciência e atenção de forma gentil, e aos demais funcionários do Departamento de Física pela amizade.

Sou grato a todos aqueles que deram uma parcela de contribuição, para que o somatório resultasse no conteúdo aqui descrito.

No âmbito familiar, quero agradecer ao carinho e incentivo que tenho recebido de minha esposa Cícera e de meus filhos Maxwell e Sissi, os quais se transformam numa força motriz de minha vida.

Aos órgãos de fomento FUNCAP, CNPQ e CAPES pelo apoio financeiro.

A Deus, força máxima superior.

Resumo

Nesta tese foram investigadas as propriedades vibracionais de um cristal de aminoácido, a L-valina – uma das moléculas formadoras das proteínas dos seres vivos, sob condições extremas de temperatura e de pressão. A descrição do trabalho foi dividida em duas partes: Na primeira é detalhado o comportamento dos modos normais do cristal de L-valina no intervalo de temperatura entre 24 e 150 °C. Deste estudo foi possível verificar-se que o cristal é estável em sua estrutura monoclinica em toda a região de temperatura estudada. Foi possível também obter-se os valores dos coeficientes lineares, $d\omega/dT$, das curvas ω vs T, onde ω representa o número de onda, para todos os modos normais de vibração observados. Com isto é possível calcular a contribuição explícita que fornece a mudança no número de ocupação de fônons. Na segunda parte deste trabalho é descrito o comportamento dos modos normais do cristal de L-valina no intervalo de pressão entre 0 e aproximadamente 7 GPa. Da discussão conjunta relativa ao comportamento das bandas associadas a diversos modos normais de vibração da L-valina, tanto na região dos modos normais internos quanto na região dos modos externos, foi possível obter uma série de resultados: (i) Ocorrem mudanças relevantes em todas as regiões do espectro Raman quando a pressão atinge ~ 3 GPa; (ii) Ocorrem mudanças significativas em algumas regiões espectrais para a pressão de ~ 5.3 GPa. As curvas ω vs P sofrem descontinuidades súbitas e marcantes, para os dois valores de pressão, seja por mudanças de declividade ou pelo desaparecimento de algumas linhas com aparecimento de outras. Em particular, na região espectral de mais altas energias, ocorrem mudanças muito grandes de intensidade para estes valores de pressão. Em ~ 3 GPa a intensidade do espectro cresce bruscamente por um fator de $\sim 5X$ e em 5.3 GPa ela decresce. Estas mudanças indicam que a estrutura cristalina foi afetada pela pressão externa aplicada, produzindo transições de fase estrutural. Como a região espectral entre 2850 e 3100 cm^{-1} corresponde aos modos de estiramento do CH, é possível que ocorra mudança desta ligação durante a transição causando um rearranjo das moléculas na célula unitária do cristal. A julgar pelo acréscimo de intensidade dos picos em 3 GPa e decréscimo em 5.3 GPa, uma das possibilidades é que a ligação seja fortalecida no valor mais baixo e seja enfraquecida no valor mais alto de pressão, afetando assim, a intensidade. Um rearranjo molecular pode ocorrer sem causar uma mudança na simetria do

cristal. Porém, como outras regiões foram afetadas simultaneamente a estas pressões, é mais plausível considerar uma mudança de simetria. Compare-se, por exemplo, com as mudanças observadas na região entre 320 e 600 cm^{-1} , onde ocorrem vibrações do tipo deformação NCC, vibração do esqueleto, e torção de NH_3 . As descontinuidades nas curvas ω vs P observadas nesta região em 3 GPa indicam que estes modos foram afetados por pressão, reforçando a hipótese de transição estrutural. É preciso salientar que a separação ocorrida em ~ 1.8 GPa para a banda Raman de número 17, correspondente a vibração do tipo “rocking” do CO_2^- , é uma mudança completamente isolada. Uma possível explicação é que o aumento da pressão cause uma diminuição dos espaçamentos intermoleculares aumentando assim a interação entre as moléculas. O aumento da interação entre as moléculas pode causar separação de modos internos, como foi previamente observado para o cristal de taurina, sem, contudo, causar uma mudança na estrutura cristalina. Na região espectral entre 600 e 1200 cm^{-1} as bandas Raman são bem fracas e por esta causa o seu desaparecimento com pressão não deve ser usado como evidência para uma mudança na estrutura do cristal. A próxima região, entre 1400 e 1700 cm^{-1} , é característica para vibrações do seguinte tipo: Deformação simétrica do CH_3 , correspondendo às linhas posicionadas em 1399 e 1428 cm^{-1} (bandas enumeradas como 33 e 34); Deformação assimétrica do CH_3 , relativo às linhas em 1449 e 1454 cm^{-1} (de números 35 e 36); Estiramento de CN, em aproximadamente 1510 cm^{-1} (linha 37); Deformação assimétrica do NH_3 , em 1639 cm^{-1} (linha 39). A linha 34 sofre descontinuidade em 5.3 GPa, valor além do qual deixa de ser observada devido a superposição com sua vizinha em 1453 cm^{-1} . A linha 35 sofre descontinuidade em 3 GPa, por separação em duas bandas. A linha 39 sofre descontinuidade em 3 GPa, porque deixa de ser observada para pressões superiores. Assim, várias outras vibrações sendo afetadas, constituem indício maior de que a estrutura sofre uma mudança considerável nas pressões 3 GPa e 5.3 GPa.

Abstract

In this work the vibrational properties of an amino acid crystal, the L-valine – one of the molecules constituents of proteins in animals, was investigated under extreme conditions of temperature and pressure. The description was made separating it into two parts: In the first, the behavior of the normal modes of the crystal L-valine is described in the temperature range comprised between 24 to 150 °C. The results allowed to establish the stability of the original monoclinic structure in the complete temperature range studied. Also, the linear coefficients, $d\omega/dT$, were obtained from the ω vs T plots, where ω stands for the wave number, for all normal modes observed. With this data it is possible to obtain the explicit contribution representing the change in the occupation of phonons. In the second part, the description of the evolution with pressure varying between 0 and ~7 GPa, is furnished for all normal modes of the L-valine crystal. The overall results, including the spectral region for the external modes and those for internal modes, lead to some singular observations: (i) Relevant changes were observed in all spectral regions in the Raman spectrum when the pressure attains the value ~ 3 GPa, in increasing the pressure; (ii) Severe changes are observed in some spectral ranges when the pressure attains ~5.3 GPa in increasing the pressure. The ω vs P plots undergo sudden and strong discontinuities for both pressure values, probed by changes in slope or disappearance of some lines with appearance of others. In particular, at the highest energy spectral region, strong changes of intensity are observed at those pressure values. At ~3 GPa the intensity of the spectrum is seen to increase by about a factor of 5 times and at ~5.3 GPa the intensity decrease. Those changes indicate the crystal structure to be affected by the externally applied pressure, inducing phase transitions. As the spectral region between 2850 and 3100 cm^{-1} contains the CH stretching modes, it is possible that the CH bond is modified by the transitions, causing a rearrangement of the molecules in the unit cell. Taking into consideration that the intensity increase at 3 GPa and decrease at 5.3 GPa, there is a possibility that the bond is stiffened at the lower pressure and softened up at the higher, affecting, therefore, the intensity. A molecular rearrangement can occur with no change in the crystal symmetry. However, other spectral regions were also affected at those pressures, making the change in symmetry a

more credible consideration. To analyze further, consider, for instance, the spectral region between 320 and 600 cm^{-1} , where the NCC- deformations, the vibrations associated with the skeletal structure, and NH_3 torsion vibrations occur. The ω vs P discontinuities observed for this spectral region at 3 GPa indicates that all those vibrational modes were affected by the pressure, thus reinforcing the structural phase transition hypotheses. At this point, it is fundamental to call attention to the splitting of the band 17, which correspond to a CO_2^- rocking, at about 1.8 GPa that is a completely isolated event. A possible explanation is the increase in the intermolecular interaction due to the decrease of spacing among the molecules induced by the applied pressure. The intermolecular interaction increase can cause the splitting of internal modes, as previously observed for the Taurine crystal, with no change being produced in the crystal structure. This effect can account well enough for the band 17 splitting at ~ 1.8 GPa. In the spectral region between 600 and 1200 cm^{-1} the Raman bands are weak and their disappearance should not be taken as a sign for phase transition. Next region, between 1400 and 1700 cm^{-1} , is characteristic of the following types of vibration: CH_3 symmetric deformation, corresponding to the lines positioned at 1399 and 2428 cm^{-1} (lines numbered as 33 and 34); CH_3 asymmetric deformations occurring at 1449 and 1454 cm^{-1} (lines 35 and 36); CN stretching at about 1510 cm^{-1} (line 37); NH_3 asymmetric deformation at 1639 cm^{-1} (line 39). Line 34 is discontinuous at 5.3 GPa, and could not be observed for higher pressures due to a superposition with its neighbor at 1453 cm^{-1} . Line 35 is discontinuous due to a splitting occurring at 3 GPa. Line 39 is discontinuous at 3 GPa, because it can not be observed for pressure above this value. Therefore, a series of other vibrations than those of the higher energy region are affected by pressure, and constitute a stronger evidence for the crystal structure to change at 3 and 5.3 GPa.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iv
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	x
1. Introdução.....	1
2. Fundamentos Teóricos.....	5
2.1. Considerações Gerais Sobre os Aminoácidos.....	5
2.2. A L-valina.....	12
2.2.1 Modos Normais de Vibração da L-valina.....	18
2.2.2 Vibrações Moleculares da L-valina.....	21
2.3 Estudos de Cristais a Altas Temperaturas.....	23
2.4 Considerações Básicas Sobre o Espalhamento Raman.....	26
2.4.1 Teoria Clássica do Espalhamento Raman.....	28
2.4.2 Espalhamento Raman de Primeira Ordem.....	30
2.4.3 Espalhamento Raman de Segunda Ordem	32
3. Descrição Experimental.....	34
3.1 As amostras de L-valina.....	34
3.2 Medidas de Espectroscopia Raman.....	35
3.2.1 Medidas de Espectroscopia Raman a Altas Temperaturas.....	36
3.2.2 Medidas de Espectroscopia Raman a Altas Pressões.....	37
4. Espalhamento Raman em Cristais de L-valina a Altas Temperaturas.....	40
4.1 Introdução.....	40
4.2 Sumário dos Resultados a Baixas Temperaturas.....	41
4.3 Medidas de Espalhamento Raman a Altas Temperaturas.....	43
5. Espalhamento Raman em Cristais de L-valina a Altas Pressões.....	61
5.1 Introdução.....	61
5.2 Modos Externos de L-valina Sob Altas Pressões.....	62
5.3 Modos Internos de L-valina Sob Altas Pressões.....	65
6. Conclusões e Perspectivas.....	81

Lista de Figuras

2.1 Grupo funcional dos aminoácidos.	5
2.2 Classificação dos carbonos segundo a IUPAC.	7
2.3 Configuração espacial L dos aminoácidos.	9
2.4 Parâmetros geométricos nas ligações do tipo N---H...O.	10
2.5 Molécula de L-valina.	13
2.6 Grupo funcional da L-valina	13
2.7 (a) Conformação <i>trans</i> (b) conformação <i>Gauche</i> para a molécula de L-valina	14
2.8 Comprimento das ligações (Å) e ângulos (°) das moléculas de L-valina: molécula A, com conformação <i>gauche I</i> ; (b) molécula B com conformação <i>trans</i> .	16
2.9 Projeção da estrutura cristalina ao longo do eixo b tendo como linhas tracejadas as ligações de hidrogênio.	17
2.10 Projeção da estrutura cristalina ao longo do eixo c de uma única camada. As ligações de hidrogênio novamente são representadas por linhas tracejadas.	18
2.11 Vibrações da molécula de CO ₂ .	22
2.12 Vibrações dos tipos <i>rocking</i> , <i>wagging</i> , <i>twisting</i> .	23
2.13 Esquema dos níveis de energia moleculares nos processos de espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes.	28
3.1 Difratoograma do pó da L-valina.	35
3.2 Representação esquemática do sistema de espalhamento Raman utilizado nesta Tese.	36
3.3 Representação esquemática de uma célula de pressão a extremos de diamantes.	38
3.4 Representação esquemática do interior de uma célula de pressão a extremos de diamante, apresentando um corte lateral da gaxeta metálica onde a amostra fica localizada.	38
4.1 Espectros Raman do cristal de L-valina na região espectral entre 270 e 450 cm ⁻¹ em diversas temperaturas na geometria de espalhamento z(yy)z (Retirado da Ref. [13]).	42
4.2 (a) Espectros Raman do cristal de L-valina na região espectral entre 30 e 115 cm ⁻¹ ;	44

(b) Espectros Raman do cristal de L-valina na região espectral entre 115 e 700 cm^{-1} em diversas temperaturas (em $^{\circ}\text{C}$) na geometria de espalhamento z(yy)z.	44
4.3 Evolução com a temperatura das frequências das bandas de baixa energia de um cristal de L-valina para a geometria de espalhamento z(yy)z.	46
4.4 Evolução com a temperatura das frequências das bandas de baixa energia de um cristal de L-valina para a geometria de espalhamento z(yy)z.	47
4.5 Espectros Raman do cristal de L-valina na região espectral entre 700 e 1000 cm^{-1} em diversas temperaturas (em $^{\circ}\text{C}$) na geometria de espalhamento z(yy)z.	48
4.6 Evolução com a temperatura das frequências das bandas da região 700 a 950 cm^{-1} de um cristal de L-valina para a geometria de espalhamento z(yy)z.	49
4.7 Espectros Raman do cristal de L-valina na região espectral entre 1000 e 1300 cm^{-1} em diversas temperaturas (em $^{\circ}\text{C}$) na geometria de espalhamento z(yy)z.	50
4.8 Espectros Raman do cristal de L-valina na região espectral entre 1300 e 1375 cm^{-1} em diversas temperaturas (em $^{\circ}\text{C}$) na geometria de espalhamento z(yy)z.	52
4.9 Espectros Raman do cristal de L-valina na região espectral entre 1370 e 1700 cm^{-1} em diversas temperaturas (em $^{\circ}\text{C}$) na geometria de espalhamento z(yy)z.	53
4.10 Evolução com a temperatura das frequências das bandas da região 1300 a 1700 cm^{-1} de um cristal de L-valina para a geometria de espalhamento z(yy)z.	54
4.11 Espectros Raman do cristal de L-valina na região espectral entre 2700 e 3100 cm^{-1} em diversas temperaturas (em $^{\circ}\text{C}$) na geometria de espalhamento z(yy)z.	55
4.12 Evolução com a temperatura das frequências das bandas da região 2700 a 2950 cm^{-1} de um cristal de L-valina para a geometria de espalhamento z(yy)z.	56
5.1 Evolução do espectro Raman de um cristal de L-valina para a pressão entre 0 e 6,6 GPa no intervalo entre 60 e 270 cm^{-1} .	63
5.2 Dependência do número de onda com a pressão para um cristal de L-valina no intervalo entre 60 e 270 cm^{-1} .	64
5.3 Evolução do espectro Raman com a pressão (em unidades GPa) para um cristal de L-valina, no intervalo entre 300 e 600 cm^{-1} .	66
5.4 Dependência do número de onda com a pressão para um cristal de L-valina no intervalo entre 320 e 600 cm^{-1} .	68
5.5 Evolução dos espectros Raman com a variação de pressão (em unidades GPa) para um cristal de L-valina no intervalo espectral entre 600 e 1200 cm^{-1} .	70

- 5.6 Dependência do número de onda com a pressão para um cristal de L-valina no intervalo espectral entre 600 e 1200 cm^{-1} . 71
- 5.7 Evolução do espectro Raman de um cristal de L-valina no intervalo espectral entre 1375 e 1700 cm^{-1} para a pressão variando entre 0 GPa e 6,6 GPa. 72
- 5.8 Dependência do número de onda com a pressão aplicada a um cristal de L-valina no intervalo espectral entre 1375 e 1700 cm^{-1} . 73
- 5.9 Evolução do espectro Raman de um cristal de L-valina para várias pressões aplicadas (em unidades de GPa) no intervalo espectral entre 2850 e 3100 cm^{-1} . 75
- 5.10 Dependência do número de onda com a pressão aplicada a um cristal de L-valina no intervalo espectral entre 2870 e 3100 cm^{-1} . 76
- 5.11 Espectros Raman na região de 2900 a 3100 cm^{-1} medidos em (acima) 5,6 GPa e (abaixo) 4,7 GPa para a L-Valina. As linhas sólidas são as curvas lorentzianas obtidos dos ajustes. 77

Lista de Tabelas

2.1 Os aminoácidos protéicos e seus radicais.	6
2.2: Valores médios dos parâmetros mostrados na Fig 2.4 conforme ref. [8].	11
2.3: Comprimento das ligações das duas moléculas de L-Valina.	15
2.4: Ângulos das ligações das duas moléculas de L-Valina.	15
2.5: Comprimentos das ligações de hidrogênio das moléculas de L-Valina.	16
2.6: Tabela de caracteres do grupo fator $\{C_2\}$.	19
4.1: Parâmetros ω_0 e $\alpha = d\omega/dT$ dos ajustes lineares das frequências das bandas Raman da L-valina obtidos no intervalo de temperatura entre 24 e 150 °C para a geometria de espalhamento $z(yy)z$.	57
5.1: Parâmetros de refinamento obtidos dos ajustes lineares das plotagens ω x P.	78

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento das Ciências exatas tem gerado uma aproximação crescente da Física com outras áreas. A Biologia molecular é certamente, uma das áreas mais interessantes onde a Física começa a dar contribuições sistemáticas. Considerando que a Física pode estudar a matéria em escala microscópica, é natural que moléculas e processos de interesse biológico sejam objetos de estudos com técnicas e teorias da Física.

Na realidade, a interação entre a Física e a Biologia é relativamente antiga, e não surpreende que o físico Erwin Schrodinger (1887-1961), tenha sido um dos primeiros cientistas a sugerir que a origem da replicação, relacionada à preservação da vida, estaria associada a um processo molecular. Reciprocamente, o botânico escocês Robert Brown (1773-1858) observou o fenômeno explicado em 1905, pelo físico alemão Albert Einstein (1879-1955), do movimento de moléculas em suspensão, que deu grande ímpeto à mecânica estatística. Além disto, estudos de difração de raios X em moléculas de DNA permitiram que o biólogo norte-americano James Watson e o físico e biólogo britânico Francis Crick (1916-2004) desvendassem a estrutura do DNA. Ainda que essas áreas tenham passado por influência recíproca, foi nos últimos anos que a aplicação da Física na Biologia teve um aumento considerável, principalmente no estudo de sistemas biológicos. Entre estes sistemas podemos destacar *os aminoácidos*.

Aminoácidos são compostos básicos que se combinam para formar as enzimas e proteínas. A combinação se dá através de uma ligação peptídica entre um carbono e um nitrogênio (C-N) que une covalentemente dois aminoácidos. A compreensão da ligação peptídica é importante para se entender a formação das proteínas. Estas são fundamentais na formação da estrutura celular de todos os seres vivos [1].

Do ponto de vista biológico, os aminoácidos são as menores moléculas de que se constituem as proteínas, sendo considerados os alicerces das mesmas. Embora existam muitos aminoácidos apenas vinte deles compreendem mais de 3/4 do peso sólido do organismo humano, sendo as substâncias mais abundantes depois da água.

Os aminoácidos, assim como as proteínas, podem ser cristalizados e diversas propriedades no estado sólido podem ser estudadas. O estudo das vibrações moleculares dos aminoácidos é de fundamental interesse para a ciência, pois através deste pode-se entender a estrutura e a conformação molecular dos cristais e, eventualmente, as interações intermoleculares e intramoleculares.

A importância de se conhecer as propriedades físicas e químicas dos aminoácidos vai além da aplicabilidade tecnológica, como em dispositivos de óptica não-linear ou em produtos farmacêuticos. Está envolvida aqui a possibilidade de se entender os mecanismos dos processos vitais. Na estrutura cristalina de diversos aminoácidos estão presentes forças de coesão de curto e longo alcance, principalmente ligações de hidrogênio e van der Waals que, embora sejam mais fracas que as forças Coulombianas e ligações covalentes, são preponderantes nestes cristais. Entender os efeitos termodinâmicos nessas ligações é um passo para compreender o princípio de “montagem” dessas unidades básicas e a conseqüente formação de proteínas [2,3].

Sob essa ótica, é necessário aplicar diversas técnicas investigativas para se obter informações de como as ligações se comportam em função de diversos parâmetros físicos. Uma dessas técnicas é a espectroscopia Raman que tem sido amplamente utilizada nesses estudos. A utilidade desta tecnologia tem grandes vantagens sobre tecnologias padrões para estudar estrutura devido à sensibilidade local inerente a ela. As tecnologias convencionais, como difração de raios x e difração de nêutrons, são apropriadas para determinação de estrutura em cristais homogêneos em todo o volume. São sensíveis a mudanças volumétricas apreciáveis em cristais. Quando ocorre mudança em escala local, como, por exemplo, aquela produzida por pequenos desvios de estrutura produzidos por fatores externos (campo elétrico, temperatura, ou pressão aplicada), a espectroscopia Raman é bem mais adequada que as técnicas de difração. Esta vantagem já é reconhecida por pesquisadores que trabalham com relaxores ferroelétricos, para os quais ocorre desvio de estrutura em escala local: os cátions são desviados do centro de simetria da estrutura perovskita gerando dipolo elétrico local [4]. Neste caso a espectroscopia Raman é considerada adequada dado a observação de espectro quando a estrutura original proíbe o aparecimento deste por simetria. Para cristais bio-moleculares, igualmente, a técnica mais adequada é espectroscopia Raman. Neste caso, os radicais externos das moléculas nem sempre tem ligações fortes com outros de moléculas vizinhas, estando, portanto, sujeitos a

deformações locais. Este é o motivo pelo qual a técnica é mais promissora, e, portanto, foi escolhida para o desenvolvimento deste trabalho.

A escolha de L-valina se deu por razões da grande importância funcional deste aminoácido no organismo humano. Ele é necessário para produzir o crescimento de tecidos, auxiliar no metabolismo de músculos, manter o balanceamento de nitrogênio no corpo e, inclusive, produzir o reparo de tecidos danificados. Desta forma, conhecer as propriedades físicas do cristal de L-valina pode trazer informação importante para ser usada no desenho de drogas com as funções específicas de regeneração, manutenção ou crescimento de tecidos.

Com base nos argumentos apresentados, o presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo detalhado das propriedades vibracionais em cristais de aminoácidos de L-valina a altas temperaturas e a altas pressões via espectroscopia Raman.

A presente Tese está dividida da seguinte forma. No capítulo 2 são fornecidos os fundamentos teóricos que servem de base para as discussões dos resultados obtidos no presente trabalho. Assim, uma visão geral sobre os aminoácidos, as ligações de hidrogênio e o seu papel na estabilidade das estruturas cristalinas nas quais os aminoácidos estão envolvidos, a L-valina e suas conformações na estrutura cristalina, uma discussão de teoria de grupos para o material sob análise, idéias gerais sobre o espalhamento Raman e o efeito da temperatura nas estruturas cristalinas.

No capítulo 3 é feita uma apresentação dos principais procedimentos experimentais utilizados para se obter os resultados. A Tese inclui a metodologia para obtenção dos cristais de L-valina, o equipamento de espectroscopia Raman utilizado, bem como outros equipamentos utilizados para se realizar as medidas de altas temperaturas (à pressão ambiente) e altas pressões (à temperatura ambiente).

No Capítulo 4 são apresentados os resultados de espalhamento Raman em cristais de L-valina para o intervalo de temperatura entre 24 e 150 °C, em particular, dando-se destaque ao comportamento de todos os modos normais de vibração ativos na representação irreduzível A.

No capítulo 5 são apresentados os resultados de espalhamento Raman nos cristais de L-valina a altas pressões. Neste capítulo, uma discussão detalhada do que ocorre em todas as regiões espectrais ($30 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) é fornecida, bem como os argumentos para se concluir que o referido material sofre duas transições de fase estrutural no intervalo de pressão entre 0 e 6 GPa.

Finalmente, no capítulo 6, é apresentado um resumo das principais contribuições desta Tese, bem como são elencadas uma série de possibilidades de futuros estudos, dando continuidade, assim, ao presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] CHAVES, A., SHELLARD, R. C., *Física para o Brasil: pensando o futuro*. Sociedade Brasileira de Física, (2005).
- [2] S. MUKERJI, T. KAR, *Mettalurgical and Materials Chemistry Transactions APhysical*. **31**, 3087 (2000).
- [3] S. MUKERJI, T. KAR, *Materials Chemistry and Physics*. **57**, 72 (1998).
- [4] KREISEL, J., BOUVIER, P., *J. Raman Spectros*. **34**, 524 -531 (2003)

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1. Considerações gerais sobre os aminoácidos:

Aminoácidos são compostos químicos de natureza orgânica presentes nas atividades biológicas fundamentais. Na verdade os ácidos nucleicos e os polissacarídeos, apesar de serem essenciais, não são formados por aminoácidos. As proteínas são polímeros essenciais para os processos vitais das células. Os “tijolos” básicos que os constituem são os diversos tipos de aminoácidos presentes na natureza.

As primeiras ocorrências de aminoácidos remontam há três bilhões de anos, segundo investigações paleontológicas, estando presentes em meteoritos e em outros corpos de natureza extraterrestre. Como exemplo, englobando tanto a antiguidade quanto à origem extraterrestre desses materiais, podemos citar a glicina, que foi encontrada, inclusive, em pedras lunares [1].

Estas moléculas são chamadas de aminoácidos por apresentarem em sua estrutura um grupo básico amino ($--NH_2$) e um grupo carboxila ($--COOH$). Estes dois agrupamentos, ligados a um carbono central formam o grupo funcional (figura 2.1). Nesse carbono central se ligam um hidrogênio e um outro grupo polimérico R que distingue cada tipo de aminoácido [2].

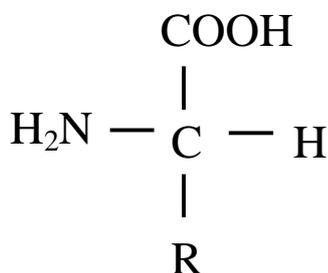


Figura 2.1 Grupo funcional dos aminoácidos

A fórmula geral de um aminoácido é: $R - CH - NH_2 - COOH$. A glicina é o aminoácido de fórmula mais simples: seu radical é um átomo de hidrogênio. Ela é seguida da alanina na qual o grupo CH_3 substitui o átomo H. A terceira é a valina que possui um grupamento R ramificado ($CH-CH_2-CH_3$), contendo o total de cinco átomos de carbono na fórmula. Além de ramificação, é possível que o radical contenha anéis. A tirosina, por exemplo, inclui o anel fenólico. O radical pode diferir também por conter a função álcool, como é o caso da treonina. A Tabela 2.1 lista os radicais dos vinte aminoácidos protéicos.

Tabela 2.1: Os aminoácidos protéicos e seus radicais

DENOMINAÇÃO	ABREVIATURA	RADICAL
Alanina	ALA	CH_3
Arginina	ARG	$NH_2C(NH_2)(CH_2)_3$
Asparagina	ASN	$NH_3CO(CH_2)$
Ácido Aspártico	ASP	$COOH(CH_2)$
Cisteína	CYS	$SH(CH_2)$
Glutamina	GLN	$NH_2CO(CH_2)_2$
Ácido Glutâmico	GLU	$COOH(CH_2)_2$
Glicina	GLY	H
Histidina	HIS	$(C_3N_2H_4)CH_2$
Isoleucina	ILEU	$(CH_3)_2CH_2CH$
Leucina	LEU	$(CH_3)_2CH(CH_2)$
Lisina	LYS	$NH_2(CH_2)_4$
Metionina	MET	$CH_3S(CH_2)$
Fenilalanina	PHE	$(C_6H_5)CH_2$
Prolina	PRO	$3CH_2$
Serina	SER	$OH(CH_2)$
Treonina	THR	$CH_3(OH)CH$
Triptófano	TRY	$(C_6H_4)HNC_2HCH_2$
Tirosina	TYR	$(OHC_6H_4)CH_2$
Valina	VAL	$(CH_3)_2CH$

A nomenclatura dos aminoácidos deve obedecer às regras da IUPAC. Assim, a numeração dos carbonos da cadeia principal deve iniciar pelo grupo carboxila. São classificados α -aminoácidos os compostos cujo grupo carboxila e amino estão ligados pelo mesmo carbono. Conforme estes grupos se afastam entre si por intermédio da cadeia de carbonos a que estão ligados, os aminoácidos recebem a designação β (2 carbonos de distância), γ (3 carbonos), δ (4

carbonos), ou ϵ (mais de 4 carbonos de distância). Esta terminação serve para diferenciar aminoácidos de composições iguais, mas estruturalmente distintos. Na natureza a forma α -aminoácido é a mais abundante.

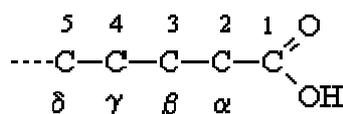


Fig. 2.2. Classificação dos carbonos segundo a IUPAC

A função biológica dos aminoácidos é essencial ao funcionamento celular, já que os “blocos” básicos entram na formação de enzimas em que são fundamentais em numerosas reações metabólicas e também na biossíntese de proteínas, polipeptídeos, entre outras [2]. Dentre inúmeras formas de aminoácidos, podem-se destacar alguns compostos que são essenciais ao homem os aminoácidos essenciais e outros que são produzidos no organismo humano os aminoácidos não essenciais.

Dois aminoácidos ligados por uma ligação peptídica formam um dipeptídeo. A compreensão da ligação peptídica é importante para se entender a formação das proteínas. As suas propriedades são de importância biológica, e, portanto, de conseqüências que vão além de agrupar uma seqüência de aminoácidos.

A seqüência exata de aminoácidos de uma proteína foi descrita pela primeira vez por Sanger *et al* (1953) para a molécula de insulina, que é formada por duas cadeias polipeptídicas, uma com 21 aminoácidos e outra com 30 aminoácidos. Este trabalho foi um marco para estabelecer que as proteínas são polímeros lineares com seqüência definida.

Hoje, cerca de 20 000 proteínas diferentes já foram seqüenciadas. Algumas usando o método de Sanger e a maioria determinada a partir da seqüência de nucleotídeo do alelo que codifica a proteína. A estrutura final das proteínas tem muitas e distintas conformações possíveis. Para um grande número de aminoácidos, o número possível de conformações é muito grande. Por exemplo, uma proteína formada por 100 aminoácidos dá origem a um número estimado de 10^{34} possíveis conformações. Em apenas uma delas a proteína é funcional [1].

Com relação às propriedades físicas e químicas, os α -aminoácidos apresentam elevado ponto de fusão, geralmente acima de 200°C , e devido aos dois grupos polares (amino e

carboxila), quando em solução aquosa, ocorre interação intramolecular originando um “sal interno” ou “zwitterion”. Isto explica o caráter anfótero dos aminoácidos. Também chamados de “zwitterions”, os íons dipolares assumem concentrações máximas em soluções com certo pH. Pode-se dizer, então, que variando a acidez ou a basicidade da solução, é possível transformar um aminoácido, de íon positivo em negativo ou vice-versa. Esse fato faz com que um aminoácido tenha um comportamento interessante diante de um campo elétrico; ele pode migrar para o anodo ou para o catodo, dependendo do pH da solução. O valor do pH onde as cargas elétricas do aminoácido se igualam e se anulam (neutra), chama-se ponto isoelétrico [3]. Este comportamento elétrico dependendo do pH, abre a possibilidade de futuras aplicações de aminoácidos em dispositivos eletrônicos.

Analisando as fórmulas estruturais de inúmeras moléculas orgânicas naturais, o físico francês Jean Baptista Biot (século XIX) constatou que essas substâncias produzidas com elas tinham a propriedade de desviar o plano de luz polarizada, induzindo uma rotação. Isso acontecia para compostos em estado líquido e gasoso e, portanto, seria uma consequência do arranjo molecular dos compostos. Concluiu-se que a configuração geométrica dos ligantes ao carbono na forma de tetraedro produzia tal desvio, ora no sentido horário, ora no anti-horário, em relação ao eixo vertical da luz polarizada. Assim, esses compostos receberam o prefixo D (dextrógiro) para os desvios à direita (horário) e L (Levógiro) para os desvios à esquerda (anti-horário).

No caso dos aminoácidos, é encontrada em abundância na natureza a configuração L, sendo que a configuração D pode aparecer na biossíntese de algumas bactérias e microorganismos particulares [4, 5].

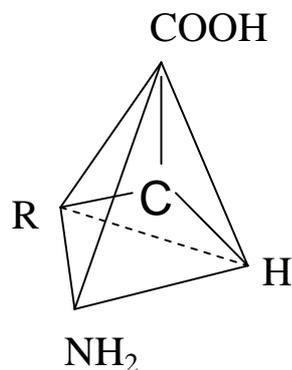


Figura 2.3 Configuração espacial L dos aminoácidos

Um aspecto físico de grande relevância no estudo dos cristais de aminoácidos diz respeito às **ligações de hidrogênio**, que é talvez o mais importante tipo de ligação química envolvendo moléculas de seres vivos. O grupo funcional dos aminoácidos possui hidrogênio nos dois agrupamentos iônicos. A interação deste elemento com os outros átomos se dá através de forças de ligação covalente, porém também pode atuar uma força de vínculo de natureza bastante controversa [6]. O hidrogênio pode agir como uma ponte entre dois ou mais elementos e no caso do agrupamento amina, a ligação N—H é representada por um traço contínuo, e a ligação H...O com um traço pontilhado, para diferenciá-la da ligação covalente. A ordem de grandeza da energia deste último tipo de ligação é de 50 a 100 kcal/mol, enquanto que a ligação de hidrogênio (LH), bem mais fraca, tem energia da ordem de 2 a 10 kcal/mol [7]. Este nível de energia é, em geral, maior, e algumas vezes da mesma ordem de grandeza daquela que produz forças de van der Waals (as quais surgem devido às interações entre multipolos resultantes da distribuição não esférica das cargas).

Uma substância pode ser hidrofóbica (repele a água) ou higroscópica (absorve a água) de acordo com a competição de forças entre a energia de ligação das pontes de hidrogênio e as forças de van der Waals, considerando fatores como o comprimento da estrutura do composto orgânico, entre outros [1]. As ligações de hidrogênio também podem influenciar drasticamente o valor do ponto de ebulição de algumas substâncias, em particular quando as ligações são intermoleculares [2]. As mais fortes são aquelas com átomos pequenos e de grande densidade eletrônica, como o grupo O, N, e F.

Ligações de hidrogênio do tipo N--H...O, estudadas por difração de raios X e nêutrons em 889 cristais orgânicos [8], mostraram que as distâncias H...O das ligações intermoleculares são muito sensíveis a mudanças na natureza e vizinhança dos grupos doador e receptor. As distribuições angulares das ligações são consistentes com a preferência energética por um arranjo linear ou aproximadamente linear; ligações mais curtas são mais lineares que as longas. Na Figura 2.4 são definidos os parâmetros geométricos relevantes e seus valores médios são dados na Tabela 2.2.

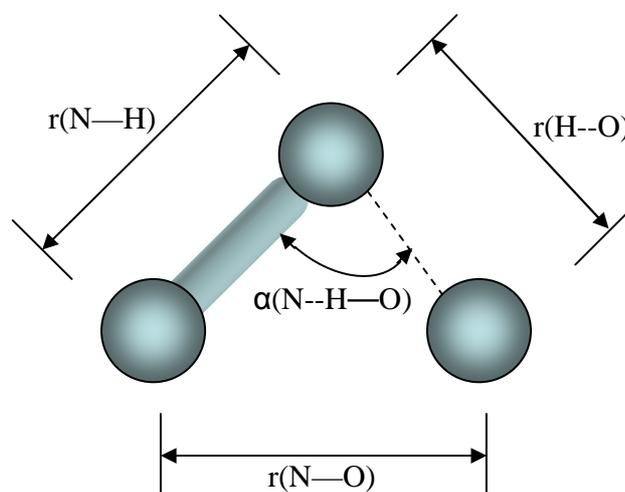


Figura 2.4 Parâmetros geométricos nas ligações do tipo N—H...O [8].

Tabela 2.2: Valores médios dos parâmetros mostrados na Fig 2.4 conforme ref. [8]

Distribuição	Valor médio
$r(\text{H}\dots\text{O})$, todas as LH	1,921(4)Å
$r(\text{H}\dots\text{O})$, intermolecular	1,913(4)Å
$r(\text{H}\dots\text{O})$, intramolecular	1,988(13)Å
$r(\text{N}\dots\text{O})$, todas as LH	2,878(3)Å
$r(\text{N}\dots\text{O})$, intermolecular	2,892(3)Å
$r(\text{N}\dots\text{O})$, intramolecular	2,755(12)Å
$\alpha(\text{N--H}\dots\text{O})$, todas as LH	158,3(4)°
$\alpha(\text{N--H}\dots\text{O})$, intermolecular	161,2(3)°
$\alpha(\text{N--H}\dots\text{O})$, intramolecular	132,5(15)°

Conforme mostra a Tabela 2.2, as distâncias intramoleculares $r(\text{H}\dots\text{O})$ tendem a ser maiores que as intermoleculares. Por outro lado, as distâncias intramoleculares $r(\text{N}\text{---}\text{O})$ tendem a ser menores que as intermoleculares. Esse resultado é consistente com o fato de que os ângulos $\alpha(\text{N--H}\dots\text{O})$ das ligações intramoleculares são em média, menores que os das ligações intermoleculares. Na maioria dos casos, ligações de hidrogênio LH intermoleculares sofrem grandes desvios de linearidade.

A natureza dos grupos doadores e receptores e as distâncias $r(\text{H}\dots\text{O})$. Para um grupo receptor como o ácido carboxílico, o valor médio das distâncias $r(\text{H}\dots\text{O})$ varia de 2,002(12) a 1,722(25) Å. Para este grupo receptor, as ligações mais fracas, isto é, com distâncias $r(\text{H}\dots\text{O})$ maiores, são aqueles que possuem grupos doadores igual a N--H e $\text{N}^+\text{--N}$. Quando o grupo receptor é do tipo RNH_3^+ , onde R é alguma estrutura, o valor médio das distâncias $r(\text{H}\dots\text{O})$ é de 1,936(14) Å, apresentando assim valor intermediário.

Outros fatores que influenciam nas distâncias $r(\text{H}\dots\text{O})$ são: (i) a força de coesão cristalina (*crystal packing forces*); (ii) mudanças nas propriedades dos grupos doadores receptores e (iii) presença de outras LH. No que se refere à presença de outras ligações, foi observado que as distâncias $r(\text{H}\dots\text{O})$ são significativamente maiores quanto maior o número de LH envolvidas.

Com relação aos ângulos $\alpha(\text{N--H...O})$, existe uma preferência energética para um arranjo linear com ângulo próximo a 180° . Entretanto, em algumas circunstâncias, comparando o valor médio de $\alpha(\text{N--H...O})$ em ligações intermoleculares e intramoleculares (Tabela 2.2), pode ser observado que as LH intermoleculares são mais lineares que as intramoleculares. Isso equivale a dizer que as LH intermoleculares são mais fortes que as intramoleculares [8]. Sendo assim, o valor médio do ângulo $\alpha(\text{N--H...O})$ é inversamente correlacionado com o valor médio da distância $r(\text{H...O})$, onde essa correlação pode ser devida a uma complicada superposição de muitos efeitos.

Devido à grande sensibilidade do ângulo $\alpha(\text{N--H...O})$ a pequenas mudanças nas vizinhanças dos sítios ocupados por esses átomos, é difícil definir este ângulo como função somente da natureza dos grupos doadores e (ou) receptores. Para grupos doadores do tipo RNH_3^+ o valor médio do ângulo $\alpha(\text{N--H...O})$ é $160,0(7)^\circ$. Um fator relevante no valor médio de $\alpha(\text{N--H...O})$ é o número de LH que o grupo doador pode formar. Quanto mais ligações puderem ser formadas menos lineares elas são. Assim, com respeito ao número de ligações envolvidas também pode ser observada uma correlação inversa entre os valores médios de $\alpha(\text{N--H...O})$ e $r(\text{H...O})$.

2.2. A L-valina

O aminoácido cujas propriedades vibracionais serão investigadas nesta tese é a L-valina ou ácido 2 – aminoaléico ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$) (Figura 2.5), descoberto em hidrolisados de proteína por Emil Fischer em 1901. Juntamente com a L-alanina, a L-leucina, a L-isoleucina e a glicina formam os chamados aminoácidos alifáticos, ou seja, moléculas sem cadeias laterais. O aminoácido L-valina é o principal componente da família de cadeia contínua que permite o armazenamento das moléculas que produzem energia. Para citar apenas uns poucos exemplos de sua atuação, a L-valina desempenha uma função importante no aumento das proteínas e atua como fonte de energia durante os exercícios, sendo efetivamente melhor utilizado quando consumido em conjunto com dois outros aminoácidos de cadeia contínua, a leucina e a isoleucina.

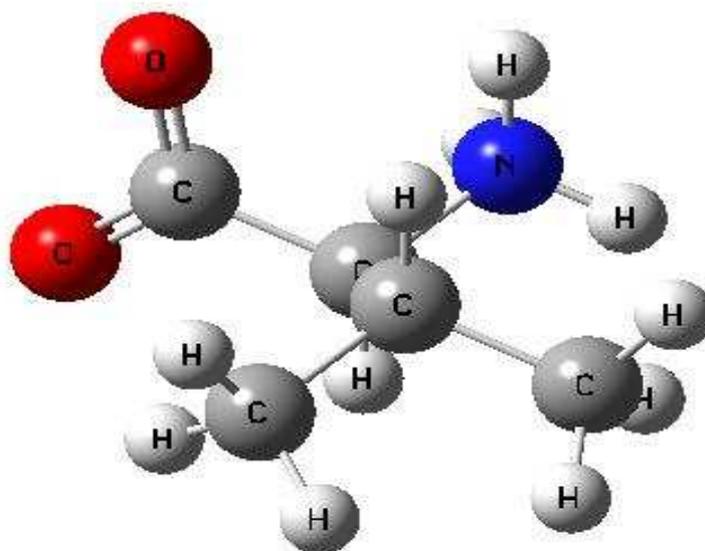


Fig. 2.5: Molécula de L- valina [9]

A molécula de L-valina contém cinco átomos de carbono e um grupamento R ramificado. O grupamento R deste aminoácido tende a formar ligações hidrófobas e a se situar no interior de proteínas, afastada da água.

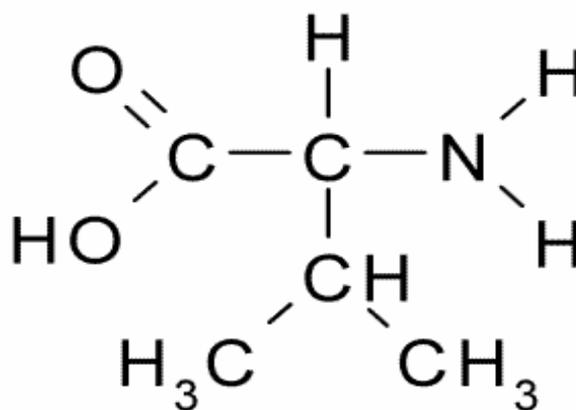


Figura 2.6: Grupo funcional da L-valina

À temperatura ambiente a L-Valina se cristaliza em uma estrutura monoclínica [grupo espacial é $P2_1 (C_2^2)$], com quatro moléculas por célula unitária (sendo duas moléculas cristalograficamente independentes). Os vetores primitivos e ângulo, foram determinados como [10]:

$$a = 9,71 \pm 0,01 \text{ \AA} ,$$

$$b = 5,27 \pm 0,02 \text{ \AA} ,$$

$$c = 12,06 \pm 0,02 \text{ \AA} ,$$

$$\beta = 90,8^\circ \pm 0,2^\circ .$$

É interessante destacar que as duas moléculas independentes na célula unitária diferem pela disposição dos átomos em torno da ligação C – C, observe a posição do HCOO^- e NH_3^+ da parte posterior das duas moléculas, sendo uma classificada como *Gauche I* e a outra como *Trans*. A conformação das duas moléculas está representada na Figura 2.7.

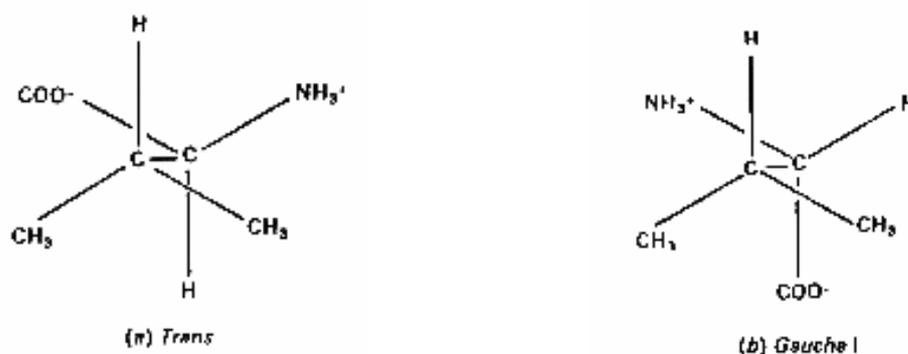


Figura 2.7: (a) conformação Trans e (b) conformação Gauche I para a molécula de valina.

A título de completude da informação as distâncias intramoleculares e os ângulos das ligações são fornecidos nas Tabelas 2.3 e 2.4, respectivamente, conforme medidas de difração de raio-x obtidas da referência [10].

Tabela 2.3: Comprimento das ligações das duas moléculas de L-Valina.

Ligações	Comprimento das Ligações (Å) Molécula A	Comprimento das Ligações (Å) Molécula B
C(1) - O(1)	1,245 ± 0,012	1,276 ± 0,014
C(1) - O(2)	1,265 ± 0,016	1,243 ± 0,017
C(1) - C(2)	1,518 ± 0,014	1,541 ± 0,014
C(2) - C(3)	1,547 ± 0,015	1,516 ± 0,015
C(3) - C(4)	1,534 ± 0,020	1,553 ± 0,017
C(3) - C(5)	1,567 ± 0,017	1,525 ± 0,021
C(2) - N(1)	1,496 ± 0,016	1,497 ± 0,016

Tabela 2.4: Ângulos das ligações das duas moléculas de L-Valina.

Ligações	Ângulo(°) Molécula A	Ângulo(°) Molécula B
O(1) - C(1) - O(2)	124,8 ± 1,0°	124,9 ± 1,1
O(1) - C(1) - C(2)	117,7 ± 0,9	116,0 ± 1,0
O(2) - C(1) - C(2)	117,4 ± 1,0	119,1 ± 1,0
C(1) - C(2) - N(1)	109,6 ± 0,9	109,2 ± 0,9
C(1) - C(2) - C(3)	113,7 ± 0,9	109,3 ± 0,9
N(1) - C(2) - C(3)	111,0 ± 0,9	110,3 ± 1,0
C(2) - C(3) - C(4)	111,7 ± 1,0	110,2 ± 1,0
C(2) - C(3) - C(5)	110,4 ± 0,9	116,6 ± 1,0
C(4) - C(3) - C(5)	111,5 1,0	109,3 1,0

Embora as duas moléculas tenham conformações diferentes os correspondentes valores dos ângulos e das ligações obtidos para os dois tipos de moléculas são bastante próximos. Os ângulos e as ligações estão representados esquematicamente na Figura 2.8. Na Figura 2.8 (a)

representa-se a molécula A com a conformação *Gauche I* enquanto que a Figura 2.8 (b) representa a molécula B com conformação *Trans*.

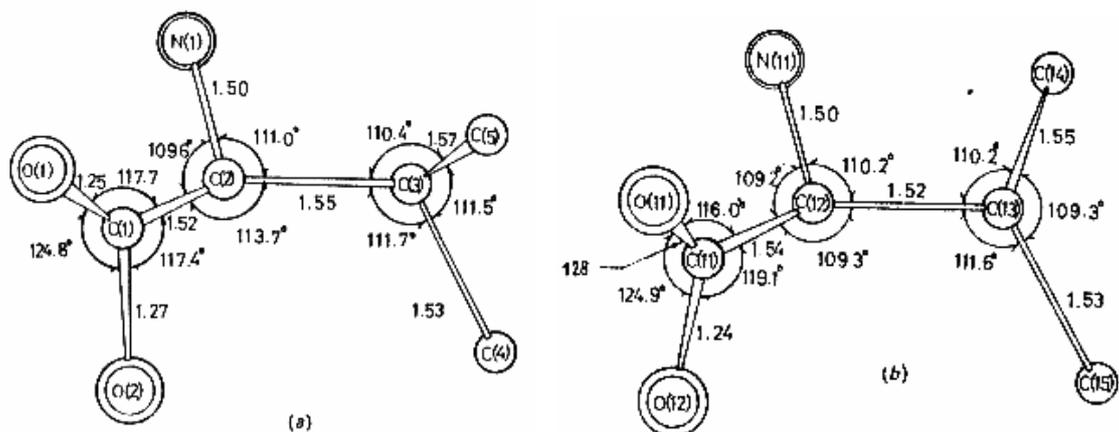


Figura 2.8: Comprimentos das ligações (Å) e ângulos(°) das moléculas de L-Valina: (a)molécula A, com conformação *gauche I*; (b) molécula B com conformação *trans* [10].

Tabela 2.5: Comprimentos das ligações de hidrogênio das moléculas de L-Valina.

Molécula A				
Ligação	N(1) ... O(2)[I(010)]	N(1) ... O(12)[II(010)]	N(1) ... O(11)[I(010)]	N(1) ... O(11)[II(010)]
Distância(Å)	2,870 ± 0,013	3,194 ± 0,013	2,795 ± 0,011	2,859 ± 0,013
Molécula B				
Ligação	N(11) ... O(12)[I(010)]	N(11) ... O(2)[I(-100)]	N(11) ... O(1)[I(-100)]	N(11) ... O(1)[II(-100)]
Distância(Å)	2,881 ± 0,014	2,917 ± 0,011	3,068 ± 0,011	2,780 ± 0,013

A projeção da estrutura cristalina da L-Valina ao longo do eixo b é mostrada na Figura 2.9. É possível desta figura entender que a estrutura é constituída de camadas duplas paralelas ao plano c (001). As camadas de moléculas são unidas por pontes (ligações) de hidrogênio do tipo N-H...O, que estão representadas na Figura 2.9 por linhas tracejadas. Cada molécula forma três ligações de hidrogênio sendo uma delas bifurcada. As ligações da molécula A são: N(1) ... O(2)[I(010)] ; N(1) ... O(12)[II(010)] e N(1) ... O(11)[I(010)] sendo a última bifurcada. Para a molécula B são: N(11) ... O(12)[I(010)] ; N(11) ... O(2)[I(-100)] e N(11) ... O(1)[I(-100)]; esta última é bifurcada. A Tabela 2.5 apresenta os comprimentos das ligações de hidrogênio observados para as moléculas de L-valina; tal resultado será importante para discussões posteriores nesta Tese. Uma outra visão das ligações de hidrogênio é fornecida na Figura 2.10, onde é apresentada a projeção ao longo do eixo c de uma única camada do cristal.

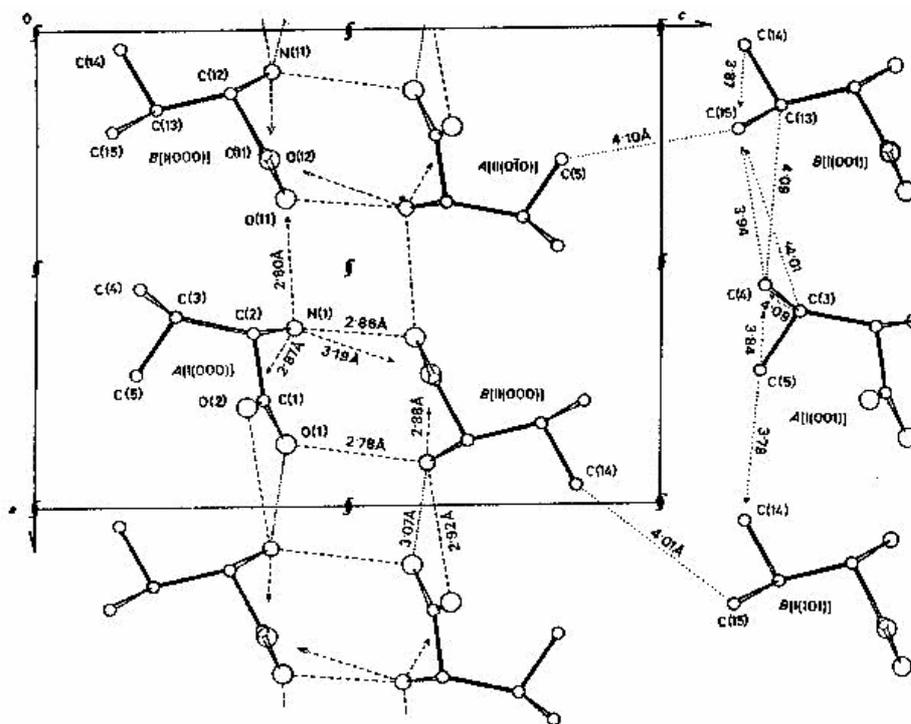


Figura 2.9: Projeção da estrutura cristalina ao longo do eixo b tendo como linhas tracejadas as ligações de hidrogênio [10]

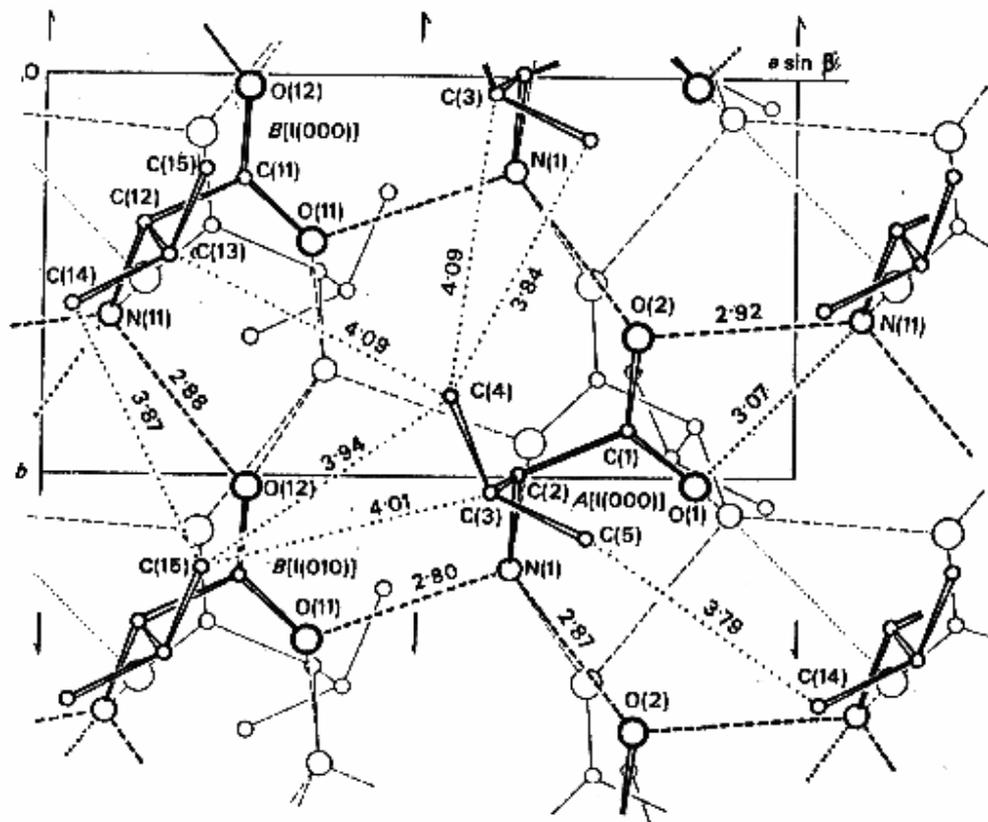


Figura 2.10: Projeção da estrutura cristalina ao longo do eixo c de uma única camada. As ligações de hidrogênio novamente são representadas por linhas tracejadas [10].

2.2.1. Modos normais de vibração da L-valina

Um modo normal de vibração de um sistema de átomos corresponde a uma configuração de vibração em que todos os átomos oscilam com a mesma frequência, a frequência normal. Devido à natureza das forças interatômicas, numa dada molécula são permitidas vibrações com certas frequências, determinadas por estas forças. O conjunto de frequências possíveis constitui o espectro de modos normais que é uma característica da molécula.

Em uma estrutura cristalina os modos normais de vibração dependem das propriedades de simetria dessa estrutura. Existem métodos baseados na teoria de grupos que podem ser utilizados na distribuição dos modos normais de vibração entre as representações

irredutíveis do grupo fator do cristal. Para a análise de teoria de grupos dos cristais de L-valina será utilizado um método baseado na simetria do sítio onde os átomos estão localizados [11].

Como já comentado o cristal pertence ao grupo $P2_1 (C_2^2)$. O grupo pontual é isomorfo ao grupo fator $\{C_2\}$ e para a análise em questão basta assumir o primeiro, por simplicidade. O grupo pontual C_2 tem como únicas operações de simetria a identidade e uma rotação de 180° .

Utilizando os conceitos fundamentais de teoria de grupo, uma operação genérica é denotada por R. Se é uma rotação pura, o angula é denotado por ϕ_R . O número de átomos que são fixos frente a operação de simetria R é denotado por b_i .

Para a identidade $R=E$, $\phi_R = 0^\circ$ e $b_i = 1$ para cada um dos 76 átomos da célula unitária, uma vez que todos os átomos estão na mesma posição equivalente depois de efetuada a operação. Assim, utilizando conceitos de teoria de grupo encontramos o caractere correspondente a esta operação: $\chi(E) = 228$.

Para a rotação de 180° $R=C_2$, $\phi_R = 180^\circ$ e $b_i = 0$ para todos os átomos da célula unitária, uma vez que todos mudam as posições depois de efetuada a operação. Então, resulta que o caractere para esta operação vale: $\chi(C_2) = 0$. Com os caracteres calculados é possível obter a representação total Γ , e definir as atividades por utilização da tabela de caracteres do grupo fator $\{C_2\}$ dado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Tabela de caracteres do grupo fator $\{C_2\}$.

$\{C_2\}$	1	2_1	IR	Raman
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz
Γ	228	0		

Decompondo a representação total Γ em termos das representações irredutíveis do grupo $\{C_2\}$ obtém-se:

$$\Gamma = 114 A + 114 B$$

Cabe aqui ressaltar um outro método que baseia-se na simetria do sítio ocupado pelos átomos na célula unitária [11] devido a facilidade de encontrar a representação total Γ .

A molécula de L-Valina tem 19 átomos, e como $Z = 4$, são 76 átomos por célula unitária do cristal. O cristal pertence ao grupo espacial $C_2^2(P22_1)$. A referência [11] fornece na Tabela 3A a informação de que na célula unitária só existem sítios de simetria C_1 , cada sítio ocupado por dois átomos, $C_1(2)$. Ainda nesta referência (Tabela 3B) é fornecido que os dois átomos de cada sítio dividem seus seis modos entre as representações irredutíveis do grupo pontual C_2 da seguinte forma: 3 A + 3 B. Como existem 76 átomos por célula unitária, estes ocupam 38 sítios $C_1(2)$ e assim a representação total Γ decomposta em termos das representações irredutíveis do grupo pontual C_2 será a mesma que encontrada anteriormente:

$$\Gamma = 114 A + 114 B$$

Desta forma, o segundo método serve aos propósitos de verificação.

As atividades são obtidas por inspeção da Tabela 2.6. Os modos que dão origem a picos no espectro de absorção infravermelho são aqueles que se transformam como as coordenadas, por regra de seleção de simetria. Também por regras de seleção, são Raman ativos os modos que se transformam como produtos de coordenadas. Inspeccionando a Tabela 2.6, conclui-se que tanto modos de simetria A quanto modos de simetria B são Raman e infravermelho ativos.

As translações nas direções x, y, e z, correspondem aos três modos acústicos, ou seja:

$$\Gamma_{acustico} = A + 2B$$

Subtraindo-se os modos acústicos da representação Γ obtém-se os modos óticos:

$$\Gamma_{óticos} = 113 A + 112 B.$$

Resumindo-se, é esperado, por análise de teoria de grupos, observação de 225 modos em espalhamento Raman. Então, é necessário usar uma aproximação usada correntemente para cristais moleculares, para classificar estes modos. Esta aproximação consiste em considerar que

no cristal, os modos de vibração possam ser descritos pelos mesmos vetores que na molécula livre. Em conseqüência os auto-valores também serão aproximadamente iguais aqueles da molécula livre. Isto permite analisar o espectro do cristal usando um modelo bem mais simples. Este modelo será tanto mais adequado quanto mais isoladas estiverem as moléculas na célula unitária do cristal sendo, portanto, pouco afetadas pelo campo cristalino. O modelo molecular para o cristal de L-valina é discutido com base a resultados experimentais de espalhamento Raman, na próxima seção. O cálculo completo, usando teoria de primeiros princípios, não foi desenvolvido ainda, mas está sendo desenvolvido em colaboração com A.M.R. Teixeira, professor da Universidade Regional do Cariri.

2.2.2. Vibrações moleculares da L-valina

Apresentamos aqui as possíveis vibrações de algumas unidades moleculares que formam os aminoácidos, sendo as principais:

Vibrações do C-H :

A estrutura C-H possui um plano horizontal como elemento de simetria e por isso pertence ao grupo pontual C_s . Esta estrutura possui apenas um modo de vibração que é um estiramento (*stretching*) que pode ocorrer por volta de 2900 cm^{-1} .

Vibrações do CO₂:

A molécula de CO₂ é linear e possui três modos de vibração: estiramento simétrico (*symmetric stretching mode*), estiramento assimétrico (*asymmetrich stretching mode*) e dobramento (*bending mode*), a molécula pode ainda rotacionar. Todos esses movimentos esquematizados na figura são identificados por números quânticos e descrevem assim, o estado de energia da molécula.

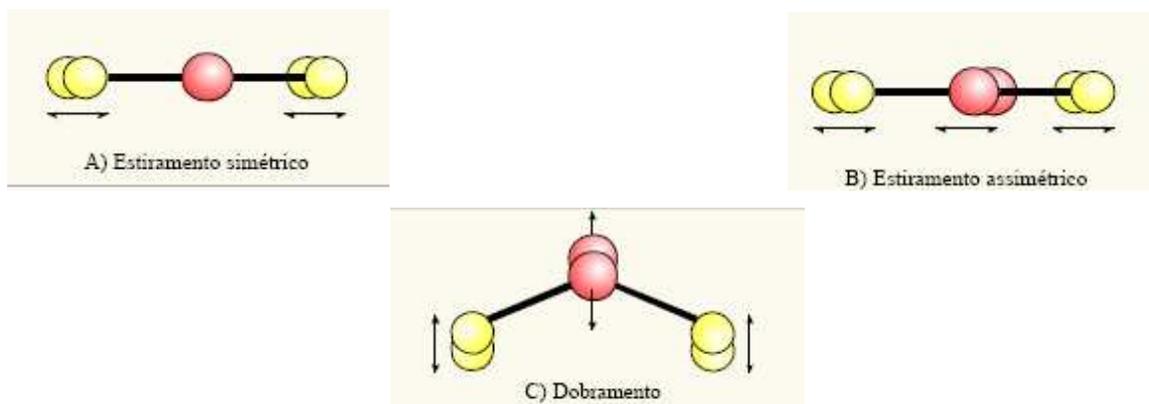


Figura 2.11: Vibrações da molécula de CO₂ [12].

Vibrações do NH₃:

A molécula de NH₃ tem forma tetragonal possuindo um eixo C₃ e três planos verticais como elementos de simetria, pertencendo desta forma ao grupo pontual C_{3v}. A molécula possui 6 graus de liberdade de vibração, que estão distribuídos segundo as representações irredutíveis do grupo C_{3v} da seguinte forma:

$$\Gamma = 2 A_1 + 2 E$$

onde os dois modos A₁ correspondem a dois estiramentos simétricos, um dos modos E corresponde a um estiramento simétrico degenerado e o outro modo E corresponde a uma representação degenerada.

Além das vibrações dos tipos estiramento (*stretching*) e dobramento (*bending*) podem também existir outros tipos tais como, *rocking*, *wagging*, *twisting* que estão representados na Fig. 2.12.

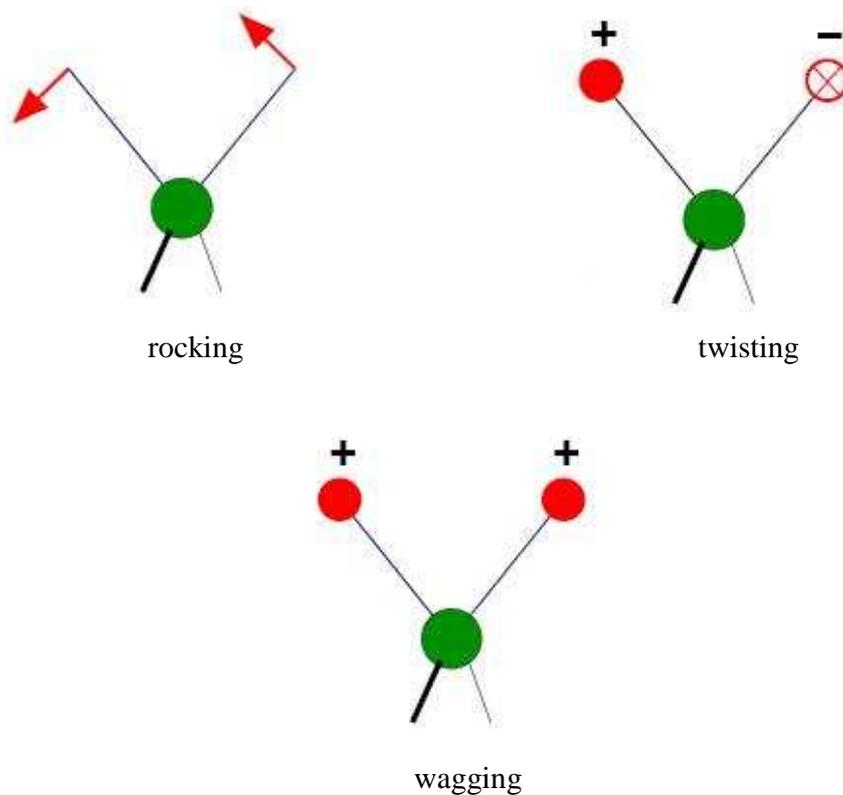


Figura 2.12: Vibrações dos tipos *rocking*, *wagging*, *twisting* [13].

2.3. Estudo de cristais a altas temperaturas

Quando se aumenta a temperatura de um material cristalino aumenta-se também a distância entre seus átomos. Este efeito está associado ao fato de que nesses cristais o potencial dos íons não pode ser simplesmente um potencial harmônico, é necessário que os termos anarmônicos sejam adicionados ao potencial harmônico.

As variações de temperatura também são capazes de produzir alterações espectrais quantitativas e seus efeitos podem ser muito pronunciados. O comportamento comum é o alargamento das linhas com o aumento da temperatura, acompanhado de deslocamentos espectrais das linhas Raman na direção de baixa frequência. O acréscimo da temperatura além de produzir um aumento dos espaços interatômicos de equilíbrio via expansão térmica, também modificam a amplitude de vibração dos íons produzindo mudança nas larguras de linha.

Vamos considerar um modelo matemático do cristal no qual os íons realizam pequenos deslocamentos em torno de suas posições de equilíbrio. Em tal situação, a princípio, pode-se propor um potencial para os íons com dois termos:

$$U = U^{\text{eq}} + U^{\text{harm}} \quad (2.3.1)$$

onde U^{eq} é o potencial de equilíbrio e U^{harm} é o chamado potencial harmônico [14]. Estes termos surgem de uma expansão em série de Taylor da função potencial em torno das posições de equilíbrio dos íons, ou seja, o potencial considerado na equação (2.3.1) é uma aproximação. Entretanto, a aproximação do potencial realizado até a segunda ordem (termo harmônico) não responde por alguns efeitos observados nos cristais “reais”, como por exemplo, o fato da lei de Dulong e Petit não se ajustar perfeitamente ao calor específico dos sólidos a altas temperaturas. Outros exemplos nos quais apenas termos harmônicos não explicam o fenômeno e que podem ser citados,[14] são: (i) em um cristal rigorosamente harmônico as distâncias de equilíbrio dos íons independem da temperatura e, como consequência, não existe expansão; (ii) um cristal puramente harmônico possui condutividade térmica infinita; (iii) a largura de linha nas bandas Raman possui um valor mensurável e não é apenas uma função delta como seria num cristal harmônico.

Nos cristais, muitos efeitos físicos exigem que sejam considerados termos anarmônicos no potencial, ou seja,

$$U = U^{\text{eq}} + U^{\text{harm}} + U^{\text{anarm}} \quad (2.3.2)$$

onde, U^{anarm} é o potencial anarmônico. Na equação (2.3.2), geralmente, termos cúbicos devem ser considerados porque contribuições de terceira ordem freqüentemente comportam-se anormalmente, provocando uma instabilidade no hamiltoniano. Quando isto acontece, termos de quarta ordem serão usados adicionalmente [14].

A princípio, fica implícito que os íons do cristal realizam pequenas oscilações em torno de suas posições de equilíbrio, que o potencial desses íons seja representado por termos harmônicos ou por termos anarmônicos. Esta suposição, entretanto, pode ser colocada em dúvida se os efeitos anarmônicos são preponderantes. Para haver a estabilidade do potencial, se

os termos de quarta ordem, ou mesmo os termos de ordens superiores são considerados, é claro que não deve ser verdade que os íons continuem realizando pequenas oscilações em torno de suas posições de equilíbrio. Particularmente, para o caso em que as temperaturas são próximas da temperatura de transição de fase, a suposição das pequenas oscilações deve se ignorada.

A anarmonicidade nos cristais é proveniente de duas contribuições distintas: (a) a contribuição implícita, que está associada com as variações nas dimensões dos parâmetros de rede; (b) a contribuição explícita que está associada com o número de ocupação dos fônons.

As variações de temperatura produzem simultaneamente as contribuições implícitas e explícitas para a anarmonicidade. A contribuição implícita das mudanças de temperatura decorre das dilatações e contrações sofridas pelo cristal, enquanto que a contribuição explícita está associada com as variações nas amplitudes de vibração, ou seja, a mudança no número de ocupação dos fônons. Esta mudança independe das variações volumétricas [15].

Estas duas contribuições podem ser expressas pela seguinte relação matemática:

$$\left(\frac{\partial w_j}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial w_j}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial w_j}{\partial T}\right)_V, \quad (2.3.3)$$

onde, o primeiro termo do segundo membro corresponde à contribuição implícita e o segundo termo corresponde à contribuição explícita. Esta equação pode ser reescrita ainda como:

$$\left(\frac{\partial w_j}{\partial T}\right)_P = \left[-\left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P \middle/ \left(-\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T \right] \left(\frac{\partial w_j}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial w_j}{\partial T}\right)_V,$$

$$\left(\frac{\partial w_j}{\partial T}\right)_P = \left[-\beta_V \middle/ K_V \right] \left(\frac{\partial w_j}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial w_j}{\partial T}\right)_V, \quad (2.3.4)$$

onde $\beta_V = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P$ é o coeficiente de expansão volumétrica e $K_V = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T$ é a compressibilidade volumétrica isotérmica.

O termo em **negrito** no primeiro membro pode ser obtido com medidas de espalhamento Raman em função da temperatura, enquanto que o termo em **negrito** do segundo membro pode ser obtido através de medidas de espalhamento Raman em função da pressão. Uma outra maneira de escrever as equações (2.3.3) e (2.3.4) é usando o parâmetro de Grüneissen. Assim, a variação da frequência do modo j com a temperatura, fica:

$$\left(\frac{\partial w_j}{\partial T}\right)_P = -\beta_V \gamma_j w_j + \left(\frac{\partial w_j}{\partial T}\right)_V, \quad (2.3.5)$$

onde, $\gamma_j = -\left(\frac{\partial \ln w_j}{\partial \ln V}\right)_P$ é parâmetro de Grüneissen.

Conhecendo-se, portanto, a variação da frequência com a temperatura e a variação da frequência dos modos com a pressão, mais o coeficiente de expansão volumétrica é possível separar as contribuições explícitas e implícitas de um material.

2.4 Considerações básicas sobre o espalhamento Raman

Um fenômeno físico que pode revelar várias características de um material é o espalhamento de luz. Quando a matéria, composta por átomos, é submetida a um feixe incidente de luz, ocorre uma interação, e uma resposta ao estímulo externo é produzida. Sendo uma radiação, espera-se que a luz seja em parte absorvida, em parte refletida e uma parcela transmitida pela amostra. Porém, espera-se que uma fração mínima (cerca de 1/1000 de intensidade da luz incidente) seja espalhada em todas as direções. Quando a frequência desta luz é a mesma do feixe incidente, o espalhamento é chamado de elástico ou espalhamento Rayleigh [16], no qual a energia do fóton incidente é igual aquela do fóton espalhado. Entretanto, quando o espalhamento produz fótons com energia maior ou menor que a da luz incidente, este espalhamento é do tipo inelástico (cerca de 1/1000 da intensidade da luz espalhada) relatado pelo físico indiano C.V. Raman [17] em 1928.

Os fundamentos teóricos do espalhamento Raman já tinham sido estudados por A. Smekal [18] em 1923. Logo depois da publicação do artigo de C.V. Raman e Krishnan [17], os russos Landsberg e Mandelstan [17] observaram esse efeito em cristais de quartzo.

Para melhor entender o efeito Raman, é preciso notar que a luz pode interagir com a matéria de diversas formas como o efeito fotoelétrico, efeito Compton, entre outros. Se, por exemplo, um feixe de luz incide sobre uma amostra, esta luz pode ser refletida, absorvida, transmitida, ou ainda, espalhada. Dentre as formas de espalhamento podemos destacar o efeito Raman, que é uma interação entre os fótons da luz incidente na amostra com os elétrons produzindo vibrações das moléculas, ou dos átomos dentro da célula unitária, se a amostra é cristalina. Por esse motivo, o efeito Raman é uma técnica vastamente empregada, pois através dele e conjuntamente com uma abordagem teórica de propriedades de simetria da rede cristalina, é possível obter informações das propriedades vibracionais do material.

Considere-se, por simplicidade, uma molécula que estava inicialmente no estado de energia E_i . Por absorção de um fóton de frequência ν_o e energia $h\nu_o$, sofre uma transição para um nível excitado E_{exc} , com energia dada por:

$$E_{exc} = E_i + h\nu_o \quad (2.4.1)$$

Ao decair a molécula emite um fóton com frequência ν_{esp} e energia $h\nu_{esp}$ terminando num estado E_f . Quando a energia do estado final E_f é menor que a energia do estado inicial E_i , a frequência do fóton emitido ν_{esp} será maior que a frequência do fóton absorvido ν_o ; o espalhamento Raman é chamado anti-Stokes. Quando a energia do estado final E_f é maior do que a do estado inicial E_i , o fóton emitido terá frequência menor que a do absorvido, e assim, o espalhamento Raman é chamado Stokes. A Fig. 2.13 a seguir ilustra tal fato:

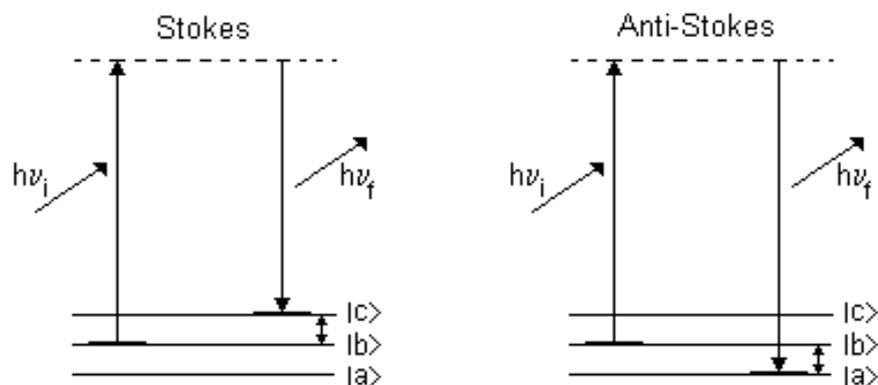


Figura 2.13: Esquema dos níveis de energia moleculares nos processos de espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes.

Em suma, pode-se concluir, que o espalhamento Stokes ocorre devido a moléculas que estão originalmente em níveis mais baixos de energia, sobretudo no nível fundamental e decaem a estados excitados por espalhamento. Por outro lado, o espalhamento anti-Stokes provém de moléculas originalmente em níveis de energia excitados e decaindo ao estado fundamental. A grande maioria das moléculas de um sistema encontra-se, originalmente, no estado fundamental. Dessa forma, o número de moléculas associadas ao espalhamento Stokes é maior que o de anti-Stokes e esta é a razão pela qual no espalhamento Raman as bandas Stokes, que são mais intensas, são mais estudadas.

2.4.1 Teoria Clássica do Espalhamento Raman

Como no espalhamento Rayleigh, o espalhamento Raman origina-se das mudanças induzidas pelo feixe de luz incidente na nuvem eletrônica dos átomos ou moléculas. O momento de dipolo associado ao campo elétrico do feixe é dependente do grau de polarizabilidade destes íons. No caso do efeito Raman, a variação desta polarizabilidade é responsável pelo deslocamento da frequência de luz, devido a mudanças na posição relativa dos íons. Esta é a visão clássica do fenômeno. Daremos, agora, um tratamento matemático simples que serve para o entendimento básico desse fenômeno.

Por simplicidade matemática, considere-se uma molécula hipotética, que está fixa em uma posição, mas que está livre para vibrar sob a influência de um campo elétrico externo \vec{E}_0 e com frequência, ω_0 ; em primeira aproximação o momento de dipolo induzido, \vec{P} , é dado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (2.4.2)$$

onde α é a polarizabilidade da molécula, que descreve a facilidade de se deslocar a nuvem eletrônica a fim de produzir um momento de dipolo induzido pela ação de um campo externo e \vec{E} é o vetor campo elétrico da radiação incidente. Como α é um tensor de segunda ordem podemos usar sua representação matricial para escrever a equação

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.4.3)$$

Como no tratamento clássico o tensor de polarizabilidade é simétrico, tem-se que:

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx} \dots \text{, etc.}$$

Como o sistema em estudo, por hipótese, só está livre para vibrar, então, para se estudar o comportamento da polarizabilidade com os deslocamentos nucleares é necessário expandir a polarizabilidade α em série de Taylor com relação às coordenadas de vibração em torno da configuração de equilíbrio:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_K \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_K} \right)_0 Q_K + \frac{1}{2} \sum_{K,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_K \partial Q_l} \right)_0 Q_K Q_l + \dots, \quad (2.4.4)$$

Onde, $(\alpha_{ij})_0$ é o valor de α_{ij} na configuração de equilíbrio, Q_K, Q_l, \dots , são as coordenadas normais de vibração com frequências $\omega_K, \omega_l, \dots$ respectivamente; as somas são feitas sobre

todas as coordenadas normais e o subíndice 0 nas derivadas, indica que são tomadas nas posições de equilíbrio.

2.4.2. Espalhamento Raman de primeira ordem

Considere-se inicialmente a equação (2.4.3) com termos até a primeira ordem em Q_K , ou seja, termos lineares de Q_K . Para a k-ésima coordenada Q_K , temos:

$$(\alpha_{ij})_K = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_K} \right)_0 Q_K \quad (2.4.5)$$

e usando a notação:

$$(\alpha'_{ij})_K = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_K} \right)_0 \quad (2.4.6)$$

a equação (2.43) fica:

$$\alpha_K = \alpha_0 + \alpha'_{K} Q_K, \quad (2.4.7)$$

onde $(\alpha'_{ij})_K$ é o tensor derivada da polarizabilidade associado ao modo normal Q_K .

Supondo que o movimento das coordenadas Q_K seja harmônico simples, a dependência temporal de Q_K será:

$$Q_K = Q_{K0} \cdot \cos(\omega_K t + \delta_K), \quad (2.4.8)$$

onde, Q_{K0} é a amplitude da coordenada normal e δ é uma fase qualquer.

Substituindo (2.4.8) em (2.4.7) obtém-se:

$$\alpha_K = \alpha_0 + \alpha'_K Q_{K0} \cdot \cos(\omega_K + \delta_K), \quad (2.4.9)$$

devido a esta componente α_K da polarizabilidade o momento de dipolo induzido pelo campo \vec{E} será:

$$\vec{P}_K = \alpha_K \cdot \vec{E}, \quad (2.4.10)$$

desde que a dependência temporal de \vec{E} seja:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos \omega t, \quad (2.4.11)$$

É possível escrever a equação (2.4.9) como:

$$\vec{P}_K = [\alpha_0 + \alpha'_K Q_{K0} \cdot \cos(\omega_K + \delta_K)] E_0 \cdot \cos \omega_0 t. \quad (2.4.12)$$

Usando a propriedade distributiva da multiplicação em relação à adição e lembrando da identidade:

$$\cos A \cdot \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A+B) + \cos(A-B)], \quad (2.4.13)$$

escreve-se:

$$\begin{aligned} \vec{P}_K = & \alpha_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} Q_{K0} \cdot \alpha'_K \vec{E}_0 \cos[(\omega_0 + \omega_K)t + \delta_K] + \\ & \frac{1}{2} Q_{K0} \cdot \alpha'_K \vec{E}_0 \cos[(\omega_0 - \omega_K)t - \delta_K] \end{aligned} \quad (2.4.14)$$

De acordo com a equação (2.4.14), o dipolo induzido tem três frequências distintas de oscilação. A primeira frequência ω_0 corresponde ao espalhamento Rayleigh. A segunda

frequência, $\omega_0 + \omega_K$, corresponde ao espalhamento Raman anti-Stokes e a terceira frequência, $\omega_0 - \omega_K$, corresponde ao espalhamento Raman Stokes.

Com esse tratamento matemático, conclui-se que o espalhamento Rayleigh é proveniente de dipolos oscilando com a mesma frequência ω_0 da radiação incidente ao passo que o espalhamento Raman é proveniente de dipolos oscilando com frequência $\omega_0 \pm \omega_K$ ou, em outras palavras, oscilando com frequência ω_0 , e modulados pela frequência de vibração das moléculas, ω_K .

2.4.3. Espalhamento Raman de segunda ordem

Na seção anterior foi considerado apenas o termo harmônico no desenvolvimento de Taylor. Contudo, considerando os termos anarmônicos da equação (2.5.3), é possível mostrar que além dos termos da equação (2.4.14) haverá termos adicionais envolvendo $\cos(\omega_0 \pm 2\omega_K + \delta_{2K})$, $\cos(\omega_0 \pm 3\omega_K + \delta_{3K})$ e assim, sucessivamente, que são conhecidos como sobretons. Aparecerão também termos envolvendo $\cos(\omega_0 \pm \omega_K \pm \omega_l)$ que são os termos conhecidos como combinações. Mesmo estas bandas sendo muito fracas elas tem um caráter interessante, pois é possível que em alguns casos as bandas com frequências $2\omega_K$ sejam ativas no Raman mesmo que as frequências fundamentais ω_K não o sejam. Este tipo de espalhamento não será muito relevante no nosso estudo, porque a análise vai abranger apenas os picos mais intensos do espectro Raman. Por este motivo não entraremos em maiores detalhes sobre o espalhamento de segunda ordem.

REFERÊNCIAS

- [1] JAKUBKE, H.D., JESCHKEIT, H. *Amino acids, peptides and proteins – Anintroduction*. The macmillian Press LTD, London (197).
- [2] ALLINGER, N. L. *et al*, *Química Orgânica*, 2ª. edição, Guanabara, Rio de Janeiro, 1978.
- [3] SOLOMONS, T.W.G., *Química Orgânica* 6ª. Edição, ed. LTC, Rio de Janeiro (1996).
- [4] NEUBERGER, A., *Advan. Protein Chem.* **4**, 297 (1948).
- [5] J. P. GREENSTEIN, J.P., WINITZ, M., *Chemistry of Amino Acids*, Vol. 1, Wiley, New York (1960).
- [6] ISAACS, E. D. *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 600 (1999).
- [7] TURRELL, G. *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press, London (1972).
- [8] TAYLOR, R., Kennard, O., Versichel, W. *Acta Crystal.* **B40**, 280 (1984).
- [9] LIMA JÚNIOR, J.A, FREIRE, P. T. C., LIMA, R. J. C., MORENO, A. J. D., MENDES FILHO, J. and MELO, F. E. A. *J. Raman Spectros.* **36**, 1076 – 1081 (2005).
- [10] K. TORII, Iitaka, *Acta Crystal.*, **B 26**, 1317 (1970).
- [11] ROUSSEAU, D. L., BAUMAN, R. P. and PORTO, S. P. S. *Normal Mode Determination in Crystals*, *J.Raman Spectrosc.* **10**, 253 (1981).
- [12] HERZBERG, G., *Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold, New york, (1945).
- [13] LUÂNA, V., GARCIA, FERNÁNDEZ, V. M, *Publicações da Universidade de Oviedo*, pág. 217 (20020)
- [14] N. W. ASCHROFT, N.W., MERMIN, N. D., *Solid State Physics*, Saunders Colleg Publising (1979).
- [15] ZALLEN, R. and SLADE, M. *Phys. Rev.* **B 7**, 1131 (1973).
- [16] LORD RAYLEIGH, *Phil. Mag.* **XLI**, **274**, 447, (1871).
- [17] RAMAN, C. V., KRISHNAM, K. S., *Nature*, **121**, 521 (1928).
- [18] SMEKAL, A., *Naturwis*, **16**, 557, 772, (1928).

Capítulo 3

Descrição Experimental

3.1. As Amostras de L-valina

Os cristais de L-valina foram crescidos no Laboratório de Crescimento de Cristais do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, utilizando o método de evaporação lenta, que consiste em dissolver certa quantidade de reagente P.A. (L-valina) em uma porção de água destilada, baseando-se na curva de solubilidade do reagente, para garantir que a solução fique num estado de supersaturação. Em seguida, a solução é colocada em um becker que é tampado com um plástico onde são feitos pequenos orifícios para que a água evapore com mais facilidade e os cristais se formem à medida que o soluto evapora. Depois de obtidos os cristais, eles foram caracterizados e orientados pela técnica de difração de raios X com o uso do difratômetro do Laboratório de Raios X, do Departamento de Física da UFC. O difratograma do pó da valina está indicada na Figura 3.1, sendo compatível com o padrão de difração dos cristais de L-valina.

Uma lâmina de dimensões aproximadas (8x3x0,5) mm pode ser crescida em três semanas aproximadamente, contando com a constância dos parâmetros termodinâmicos.

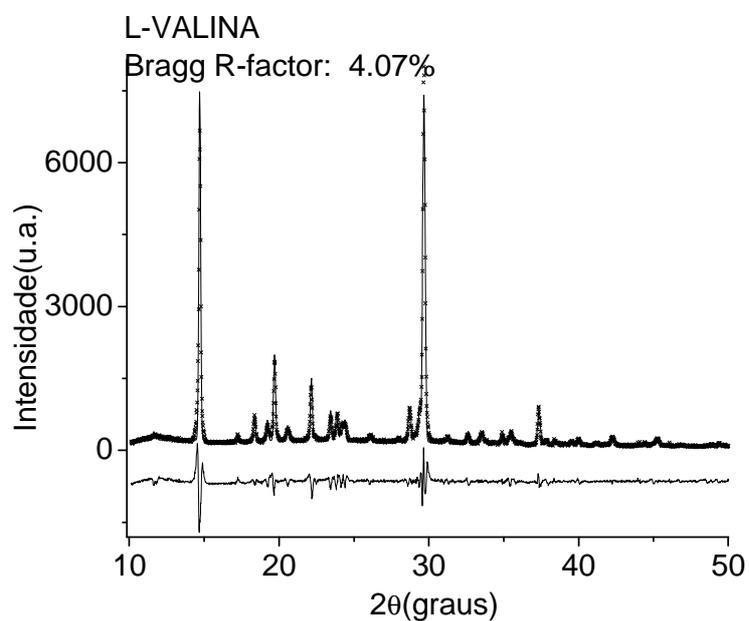


Figura 3.1: Difratoograma do pó da valina.

3.2. Medidas de Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas usando um arranjo experimental esquematicamente representado na Fig. 3.2. A linha 514,5 nm de um laser de argônio foi direcionada por um conjunto de espelhos até a amostra. Após ser espalhada pela amostra, a luz voltava pelo microscópio e era analisada por um espectrômetro triplo da Jobin-Yvon, modelo T64000. O espectrômetro trabalhava com um detector CCD (charge couple device) resfriado a nitrogênio líquido, uma câmara de vídeo também com um CCD acoplada a um monitor, que permitia a observação do interior do dedo quente (ou da célula de pressão) e um microcomputador que controlava o espectrômetro, bem como armazenava os dados experimentais. A densidade de potência típica sobre a amostra era de aproximadamente $3 \text{ mW}/(\mu\text{m})^2$. O espectrômetro permite obter uma resolução espectral da ordem de 2 cm^{-1} .

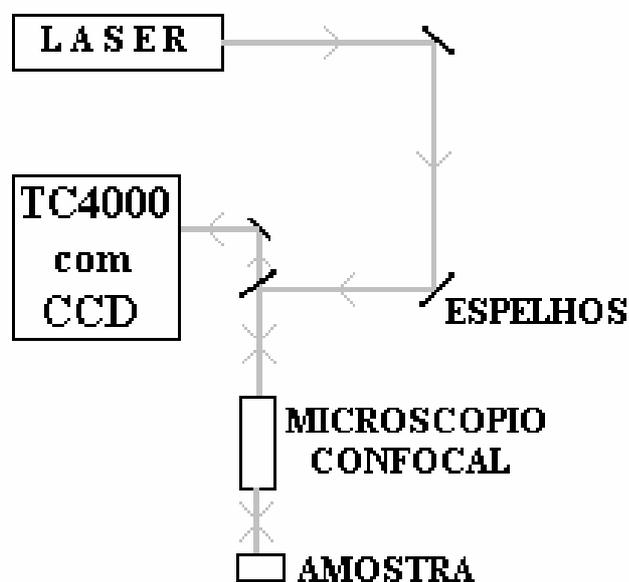


Figura 3.2: Representação esquemática do sistema de espalhamento Raman utilizado nesta Tese.

3.2.1. Medidas de Espectroscopia Raman a altas temperaturas

Para medir os espectros Raman em função da temperatura, o sistema micro – Raman foi usado na geometria de retroespalhamento. Nas medidas à temperatura ambiente foi empregado um laser de argônio da marca Coherent modelo 70c operando na linha 514,5 nm com densidade de potência incidente na amostra aproximadamente de $3 \text{ mW}/(\mu\text{m})^2$. No caminho óptico foram posicionados espelhos, prismas, lentes, polarizadores, rodadores de polarização e diafragmas. Foi utilizado, ainda, um espectrômetro triplo da Jobin – Yvon modelo T 64000, um detector CCD resfriado a nitrogênio líquido, uma câmara de vídeo acoplada a um monitor e um microscópio de marca Olympus com lentes de foco variável. O equipamento permite obter uma resolução de aproximadamente 2 cm^{-1} .

3.2.2. Medidas de Espectroscopia Raman a altas pressões

Na realização das medidas a altas pressões utilizou-se uma célula de pressão com extremos de diamantes do tipo NBS (*National Bureau of Standards*) conhecida na literatura como DAC. O modelo de célula usado no presente experimento, é tipo pinça, projetado para trabalhar a temperatura ambiente e com limite superior de pressão de 10 GPa [1]. Tal célula é ideal para se trabalhar a altas pressões conjuntamente com medidas óticas devido ao fato de possuir duas janelas óticas, que são extremos de diamantes de altíssima pureza. Com este equipamento é possível fazer experiências em geometrias do tipo retroespalhamento, além de ser possível ter uma visão do interior da célula de pressão, através de uma câmera CCD. A Fig. 3.3 mostra um esquema da célula de pressão enquanto que a Fig. 3.4 mostra uma visão esquemática do interior da célula de pressão.

No que diz respeito à calibração, a técnica comumente utilizada é a da luminescência do rubi, que foi utilizada em nossos experimentos. A técnica da luminescência do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ foi originalmente introduzida por Forman [1] quando se mostrou que entre 1 e 2.2 GPa as linhas R do rubi desviam-se de uma forma linear com a pressão hidrostática. Além disto, mostrou-se que se o ambiente não fosse perfeitamente hidrostático no interior da célula as linhas R sofriam um alargamento característico. À pressão atmosférica as linhas R possuem comprimentos de onda de 622,7 e 694,2 nm. Até cerca de 19 GPa o desvio de energia destas linhas com a pressão é linear [2] com um deslocamento de $7,53 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

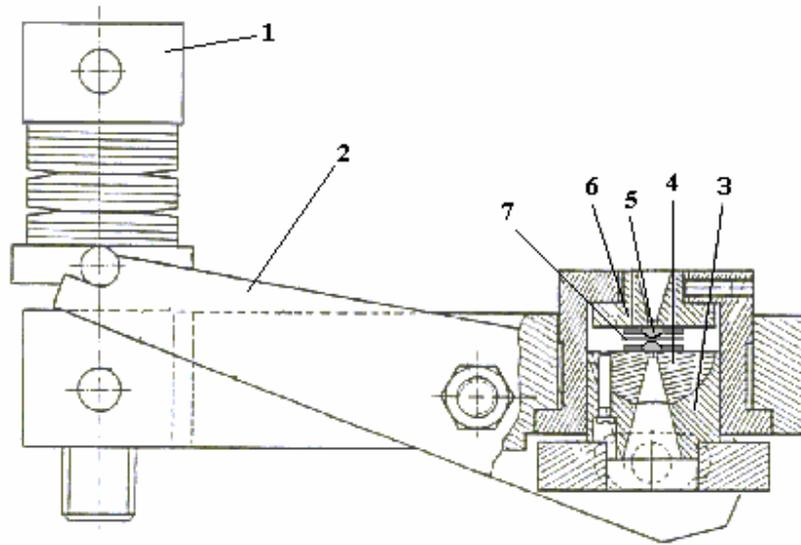


Figura 3.3: Representação esquemática de uma célula de pressão a extremos de diamantes.

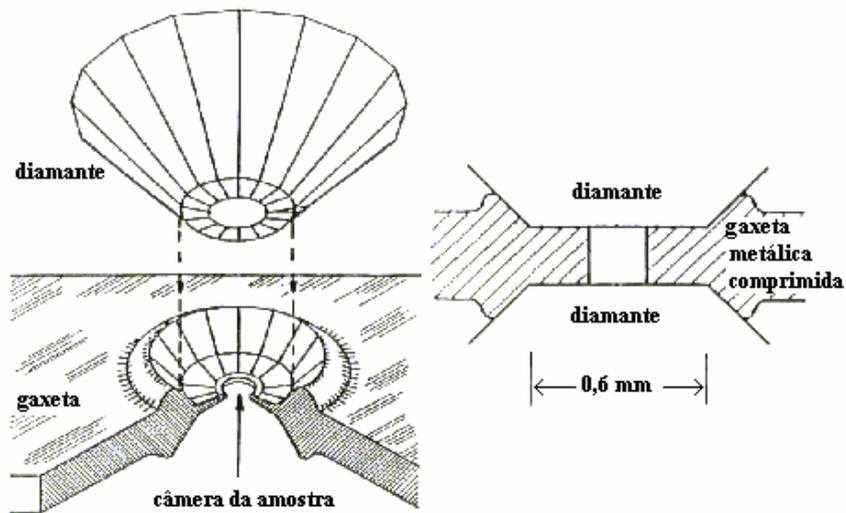


Figura 3.4 Representação esquemática do interior de uma célula de pressão a extremos de diamante, apresentando um corte lateral da gaxeta metálica onde a amostra fica localizada.

REFERÊNCIAS:

- [1] MEI, J. R. *Projeto de Desenvolvimento de uma Máquina com Extremos de Diamante para Geração de Altas Pressões Hidrostáticas*, Tese apresentada na Faculdade de Engenharia Mecânica – Unicamp. (1993).
- [2] R.A. FORMAN, G.J. PIERMARINI, J.D. Barnett, S. Block, *Science* **176**, 284 (1972).
- [3] G.J. PIERMARINI, S. BLOCK, J.D. BARNETT, R.A. FORMAN, *J. Appl. Phys.* **46**, 2774 (1975).

Capítulo 4

Espalhamento Raman em cristais de L-valina a altas temperaturas

4.1. Introdução:

O estudo dos espectros vibracionais dos aminoácidos através da técnica de espectroscopia Raman tem sido usado para caracterizar os modos normais de vibração do material, para se obter informações relacionadas à conformação molecular e à natureza das ligações de hidrogênio, como também para se investigar a existência de polimorfismos com algum parâmetro termodinâmico [1 - 17].

Um importante parâmetro termodinâmico que tem sido utilizado na investigação dos cristais de aminoácidos é a temperatura. Quando a temperatura é diminuída têm-se a tendência de aproximar os átomos e as moléculas de uma determinada estrutura cristalina, similarmente ao que acontece quando o material é submetido a altas pressões. Apesar desta semelhança, os fenômenos são distintos por duas razões. Primeiramente porque a aplicação da pressão aproxima muito mais os átomos do material do que o resfriamento. Em segundo lugar porque a aplicação da pressão modifica apenas a distância das posições de equilíbrio dos átomos enquanto que a variação de temperatura modifica tanto a distância das posições de equilíbrio quanto a amplitude de vibração dos átomos em torno destas posições. Nas frequências dos fônons encontram-se contribuições destes dois fenômenos [18]. A contribuição devida à expansão térmica do cristal é conhecida como contribuição implícita, enquanto que a contribuição explícita está associada com a variação das amplitudes de vibração. Conhecendo-se, portanto, a variação da frequência dos modos com a temperatura e com a pressão, mais o coeficiente de expansão volumétrica é possível separar as contribuições explícitas e implícitas de um material.

4.2. Sumário dos resultados a baixas temperaturas:

Antes de se reportar os resultados de espalhamento Raman a altas temperaturas nos cristais de L-valina, é conveniente fazer-se um brevíssimo resumo dos resultados já conhecidos referentes ao comportamento do material a baixas temperaturas. Observou-se que uma banda em 51 cm^{-1} na geometria de espalhamento $z(yy)z$ diminui de intensidade à medida que a temperatura é diminuída, anulando-se quando $T \sim 120\text{ K}$. Quando uma banda diminui de intensidade com o aumento da temperatura é possível explicar-se o fato como um simples efeito térmico. No caso do cristal da L-valina, a intensidade da banda (em 51 cm^{-1}) que está associada a um modo da rede, diminui com a diminuição da temperatura até finalmente sumir. Isto foi interpretado como uma transição de fase estrutural sofrida pelo cristal [13].

Tal mudança estrutural é um caso bastante *sui generis* quando comparado com três outros cristais de aminoácidos alifáticos: a L-alanina, a glicina e a L-isoleucina. Para todos estes três cristais investigações realizadas a baixas temperaturas não apontam para nenhuma mudança estrutural, embora certas particularidades em alguns experimentos indiquem modificações em ligações de hidrogênio no cristal da L-alanina. De fato, para a L-alanina foi observada uma expansão térmica negativa ao longo do eixo-c [19], uma não usual dependência de um modo no infravermelho [20], um grande valor da velocidade do som ao longo da mais forte cadeia de ligações de hidrogênio [21], e uma anomalia relacionada à quebra de simetria em torno de 220 K [22] apesar de medidas de raios-X apontarem para a mesma estrutura cristalina para a L-alanina a 23 e a 300 K [23, 24].

É interessante destacar ainda que o abaixamento da temperatura produz alguns efeitos em bandas associadas a modos internos do cristal de L-valina. A Fig. 4.1 mostra a evolução dos espectros Raman do cristal de L-valina em função da temperatura na região espectral $270 - 450\text{ cm}^{-1}$ na geometria de espalhamento $z(yy)z$ num experimento de resfriamento (Ref. [13]). Observa-se que a diminuição da temperatura provoca o aparecimento de duas bandas de baixa intensidade entre 425 e 450 cm^{-1} . Possivelmente estas bandas correspondam a modos existentes mesmo na temperatura ambiente mas que devido à baixa intensidade só surgem claramente em temperaturas reduzidas. Observa-se ainda nesta figura que a banda em 296 cm^{-1} separa-se em

duas novas a partir da temperatura de 120 K. Este modo está associado tentativamente a uma torção da unidade CH_3 , causado possivelmente pela mudança de estrutura como assinalado no parágrafo anterior.

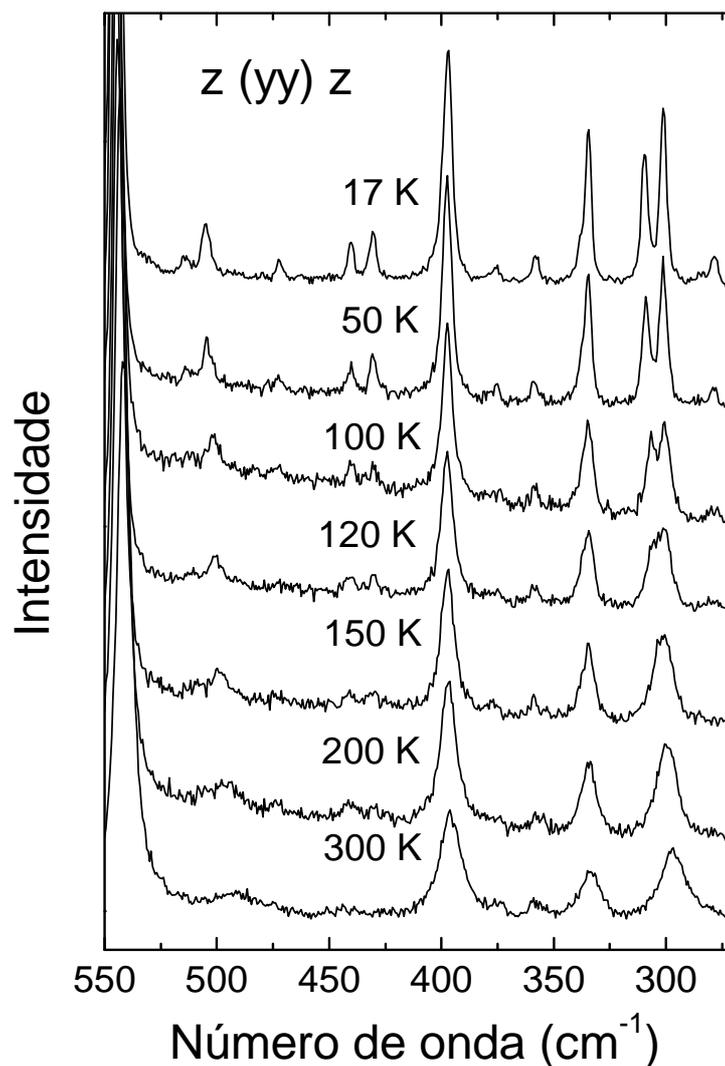


Figura 4.1: Espectros Raman do cristal de L-valina na região espectral entre 270 e 450 cm^{-1} em diversas temperaturas na geometria de espalhamento $z(yy)z$ (Retirado da Ref. [13]).

4.3. Medidas de espalhamento Raman a altas temperaturas:

O principal objetivo desta seção é analisar o comportamento de diversas bandas ativas no Raman do cristal L-valina a altas temperaturas, procurando determinar anarmonicidades associadas a vibrações envolvendo ligações de hidrogênio e inferir sobre eventuais mudanças estruturais. A Fig. 4.2 mostra a evolução com a temperatura dos espectros Raman da L-valina na geometria de espalhamento $z(yy)z$ no intervalo de frequência entre 30 e 700 cm^{-1} . A temperatura inicial é a temperatura do laboratório, 24 °C, e a temperatura mais alta atingida no experimento corresponde a 150 °C. Temperaturas superiores não foram conseguidas devido ao fato da amostra começar a se degradar para $T \sim 150$ °C.

Para frequências menores que 100 cm^{-1} são observados em todos os espectros quatro bandas, três das quais estão marcadas por setas nos espectros das temperaturas de 24 e 150 °C (Figura 4.2(a)) e uma outra na frequência de aproximadamente 90 cm^{-1} . Na verdade esta banda mais intensa corresponde a um dubleto conforme aparece claramente no espectro tomado a 150 °C. Entre 100 e 200 cm^{-1} são observadas três bandas: em 134 e 146 cm^{-1} (que aparecem como uma banda larga) e em 185 cm^{-1} . A evolução com a temperatura das bandas entre 30 e 200 cm^{-1} , que na sua maioria estão associadas a modos da rede, mostram claramente um estabilidade da estrutura monoclinica $P2_1$. Em outras palavras, as bandas nesta região espectral não fornecem nenhum indício de que a estrutura esteja sendo modificada quando a temperatura da amostra vai de 24 a 150 °C.

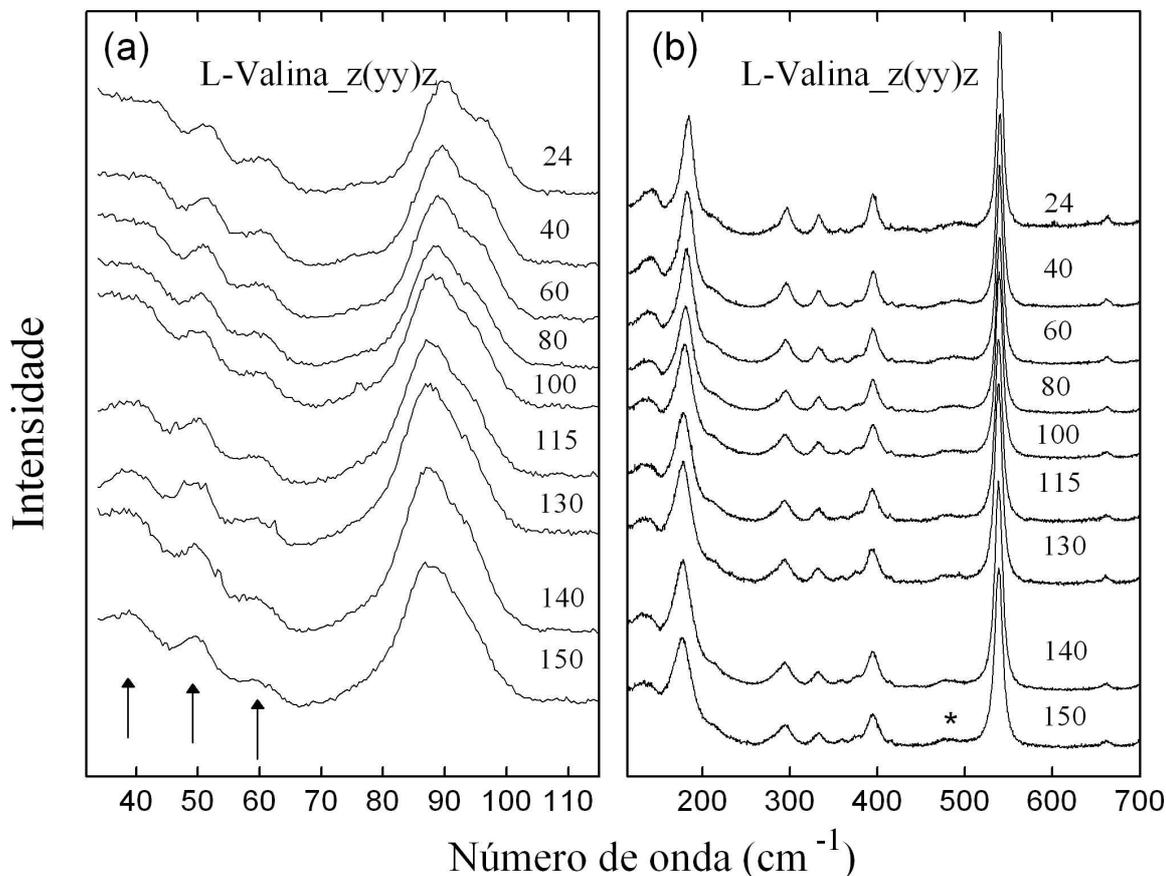


Figura 4.2: Espectros Raman do cristal de L-valina na região espectral entre (a) 30 a 115 cm^{-1} e (b) 115 a 700 cm^{-1} em diversas temperaturas (em $^{\circ}\text{C}$) na geometria de espalhamento $z(yy)z$.

É interessante neste ponto comparar o resultado anterior, a estabilidade da estrutura da L-valina a altas temperaturas, com resultados de outros cristais de aminoácidos protéicos. Em primeiro lugar com a L-treonina: estudos de espalhamento Raman polarizado mostraram que o cristal permanece com a sua estrutura estável entre 24°C e cerca de 190°C , temperatura na qual ele começa a sair da fase sólida [25]. Semelhantemente ao que foi observado com o cristal de L-valina as bandas de baixa energia associadas a modos da rede nos espectros Raman da L-treonina permanecem bem distintas em todo o intervalo de temperatura (sem modificações bruscas em suas frequências), não indicando nenhuma modificação estrutural.

Um outro cristal de aminoácido que também foi investigado quando submetido a altas temperaturas foi a L-leucina. A L-leucina, da mesma forma que a L-valina, é um aminoácido alifático com cadeia lateral apolar. Diferentemente do que acontece com o cristal estudado nesta Tese, a L-leucina apresenta uma transição de fase a altas temperaturas, em torno de 80°C . Esta

transição de fase é acompanhada de uma série de modificações nos espectros Raman tanto na região de baixa energia (envolvendo os modos da rede) quanto na região dos modos internos do cristal [26].

Retornando à Fig. 4.2 observa-se que as bandas em 297 cm^{-1} , torção do CH_3 , $\tau(\text{CH}_3)$; em 333 cm^{-1} , deformação do NCC, $\delta(\text{NH}_3)$; e em $\sim 396\text{ cm}^{-1}$, associada a uma deformação do esqueleto da molécula [13], apresentam-se de uma forma bastante distinta em todo o intervalo de temperatura, assim como a banda em 541 cm^{-1} , que está associada a uma vibração *rocking* do CO_2^- , $r(\text{CO}_2^-)$.

Nos espectros da Fig. 4.2(b) há ainda uma banda de baixíssima intensidade, que está marcada por um asterisco no espectro de $150\text{ }^\circ\text{C}$, que tem uma importância fundamental no que diz respeito às informações relacionadas com as ligações de hidrogênio: trata-se do modo de torção do NH_3 , $\tau(\text{NH}_3)$ [13]. Por exemplo, no cristal de L-asparagina monohidratada observou-se que a frequência desta banda, com a temperatura variando de 10 a 300 K, apresenta uma grande anarmonicidade, ou seja, a evolução com a temperatura da frequência não pode ser ajustada por uma curva linear [10]. Tal anarmonicidade foi explicada como consequência do acoplamento de vibrações de altas frequências com vibrações de baixa frequência via pontes de hidrogênio como ocorre com outros materiais [27]. Para o cristal de taurina, um outro tipo de aminoácido, também foi observada uma grande anarmonicidade na frequência das bandas associadas à torção do NH_3 , $\tau(\text{NH}_3)$ [8]. Estudando-se adicionalmente a largura de linha das bandas do $\tau(\text{NH}_3)$ foi possível concluir-se que além de efeitos anarmônicos também são verificadas mudanças de orientação do grupo NH_3 no intervalo de temperatura entre 7 e 300 K [8]. O caso mais interessante envolvendo vibrações do tipo $\tau(\text{NH}_3)$ foi observado com cristais de L-alanina. Para este material foi verificada uma descontinuidade da frequência em torno de 220 K, que foi associada a uma quebra de uma ligação de hidrogênio neste valor de temperatura [28]. Infelizmente, para o cristal de L-valina, não foi possível fazer um estudo do comportamento da frequência e da largura de linha do modo torsional, haja vista que a intensidade da banda Raman associada ao mesmo é muito pequena. Espera-se que em futuras medidas seja possível fazer tal estudo mais apuradamente.

A Fig. 4.3 mostra a evolução das frequências dos modos da L-valina ativos no Raman para altas temperaturas e que aparecem na região de frequência entre 30 e 240 cm^{-1} , enquanto que a Fig. 4.4 mostra a mesma evolução para a região de número de onda entre 250 e 700 cm^{-1} . Os pontos correspondem a dados experimentais e as retas são ajustes lineares aos pontos experimentais. Os coeficientes dos ajustes, $d\omega/dT$, são fornecidos na Tabela 4.1. Observa-se das Figs. 4.3 e 4.4 que a evolução com a temperatura é bastante linear, mesmo para a banda em aproximadamente 185 cm^{-1} , à temperatura ambiente, que está associado a uma vibração do tipo *rocking* do CO_2^- , de acordo com a Ref. [13].

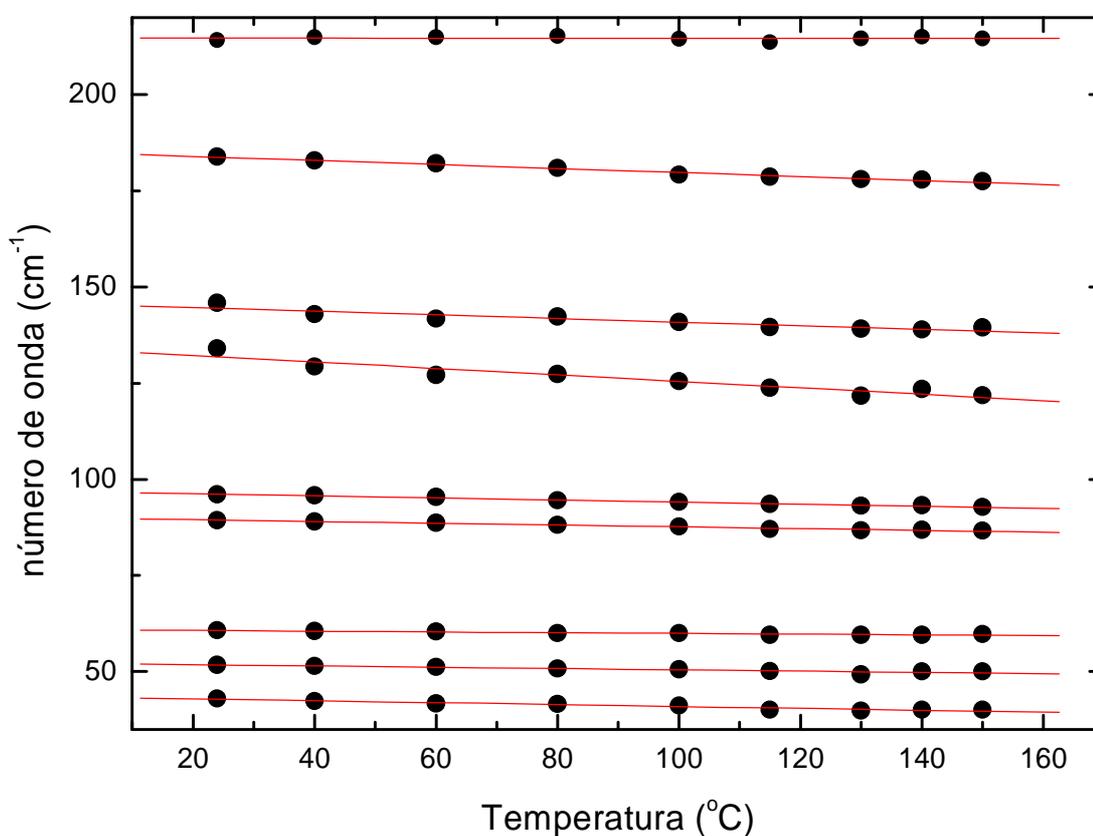


Figura 4.3: Número de onda em função da temperatura na região de baixa energia de um cristal de L-valina para a geometria de espalhamento $z(yy)z$.

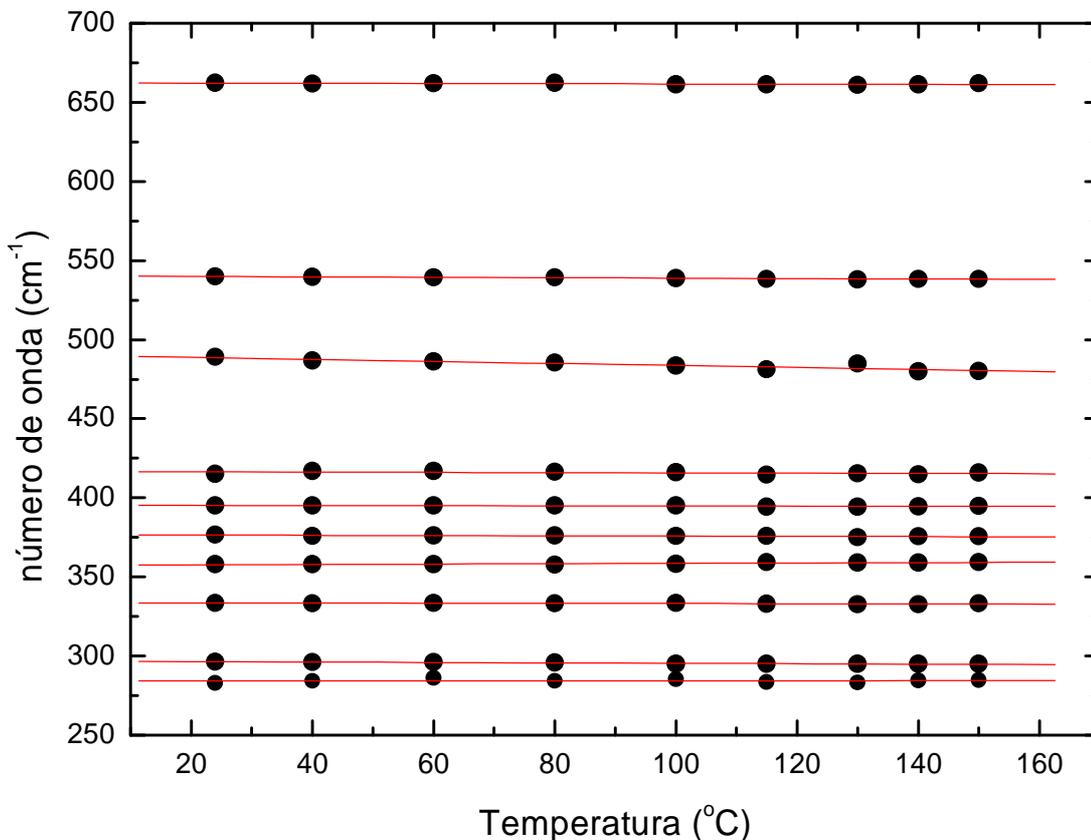


Figura 4.4: Número de onda em função da temperatura na região de baixa energia de um cristal de L-valina para a geometria de espalhamento $z(yy)z$.

A Fig. 4.5 mostra a evolução dos espectros Raman do cristal de L-valina com a temperatura no intervalo de número de onda entre 700 e 1000 cm^{-1} . Nesta região espectral não é observado o aparecimento ou o desaparecimento de nenhum pico, bem como a separação de bandas, como ocorre com alguns picos a baixas temperaturas (Fig. 4.1). A banda em 755 cm^{-1} está associada a um *wagging* do CO_2^- e, embora de baixa intensidade já à temperatura ambiente, é bem visível até o espectro de $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$. A banda em 778 cm^{-1} , que foi classificada como uma deformação do CO_2^- , embora esteja envolvida em ligações de hidrogênio por causa do movimento do oxigênio do grupo carboxílico, geralmente não é muito sensível a variações de temperatura, como é o caso da L-valina. As bandas entre 900 e 1000 cm^{-1} , que estão associadas a estiramentos envolvendo carbonos, também não são sensíveis à variação de temperatura, sendo o principal efeito da variação deste parâmetro termodinâmico apenas um leve deslocamento das

bandas. Um ajuste linear aos dados experimentais é fornecido na Fig. 4.6; os coeficientes dos ajustes são fornecidos na Tab. 4.1.

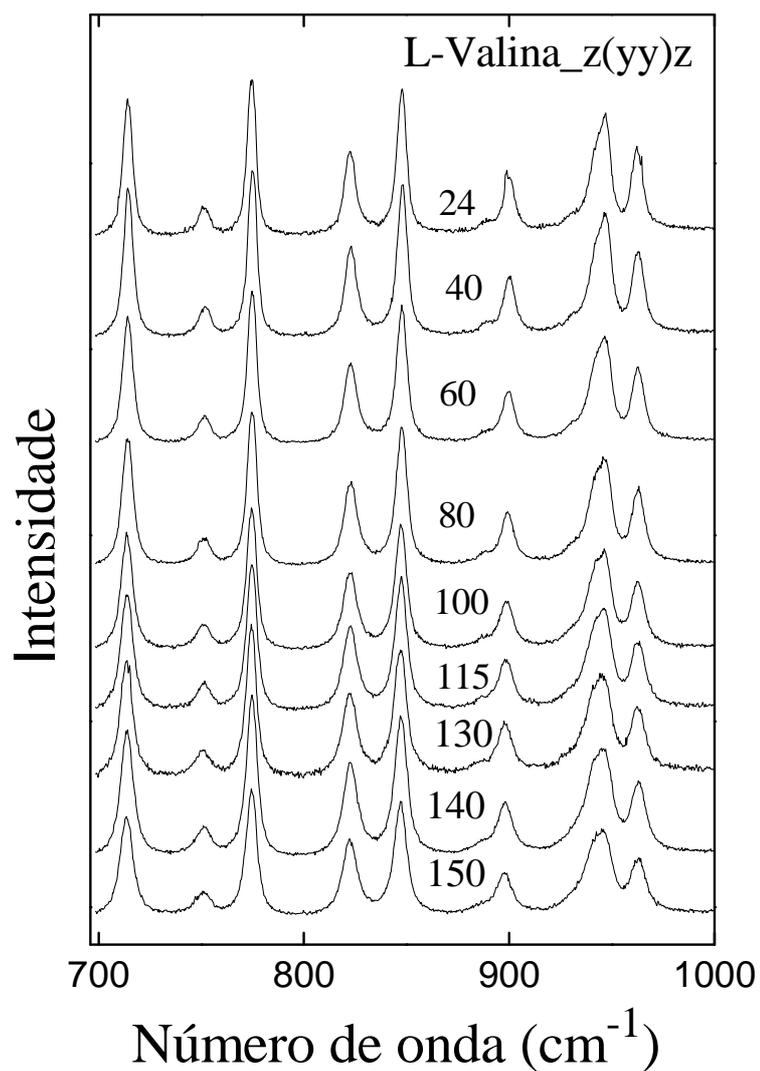


Figura 4.5: Espectros Raman do cristal de L-valina na região espectral entre 700 e 1000 cm⁻¹ em diversas temperaturas (em °C) na geometria de espalhamento z(yy)z.

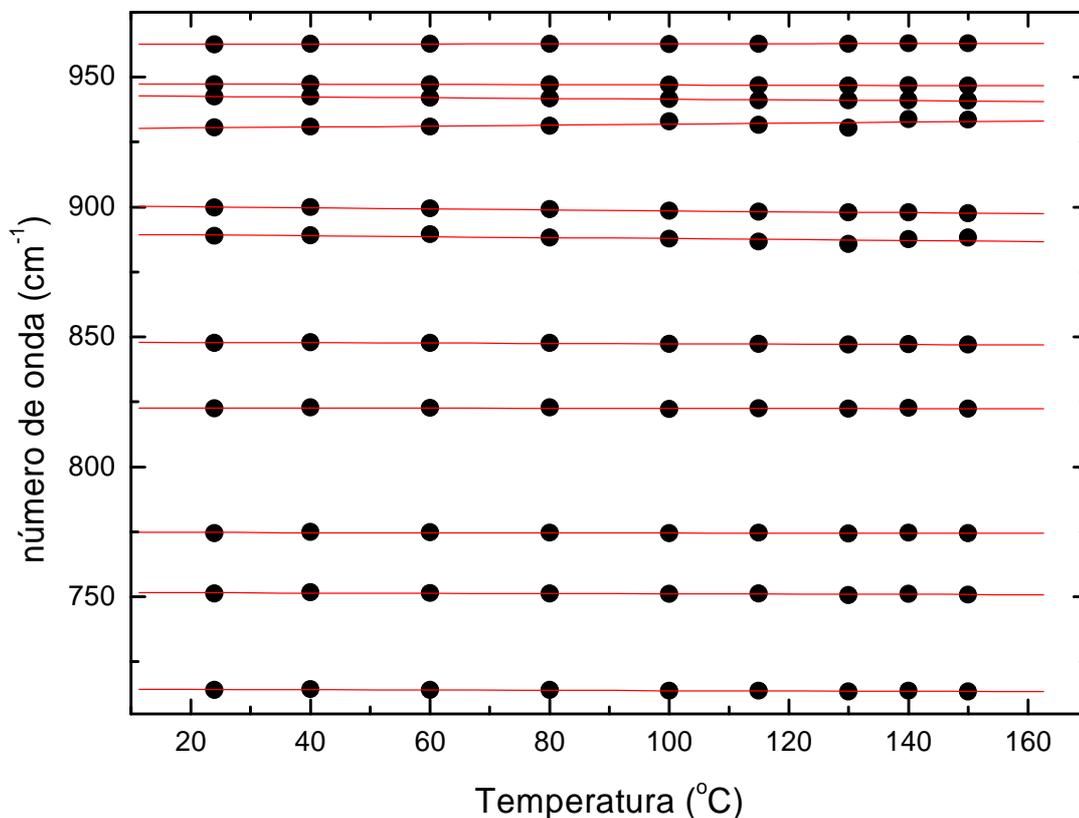


Figura 4.6: Número de onda em função da temperatura na região 700 a 950 cm^{-1} de um cristal de L-valina para a geometria de espalhamento $z(yy)z$.

A Fig. 4.7 mostra os espectros Raman do cristal de L-valina na região espectral entre 1000 e 1300 cm^{-1} . Nesta região estão as bandas associadas aos modos de estiramento CN, em 1036 e 1068 cm^{-1} e bandas do tipo *rocking* do NH_3^+ , em 1126, 1171, 1180 e 1193 cm^{-1} e *bending* do CH, em 1273 cm^{-1} [13]. O efeito da temperatura não é muito visível nesta região. De fato, observa-se um aumento da largura de linha de todas as bandas, provocando o desaparecimento da banda em 1180 cm^{-1} que, em virtude de possuir já à temperatura ambiente uma baixa intensidade, fica encoberta à altas temperaturas pelas duas bandas vizinhas. Finalmente, observa-se um comportamento linear com a temperatura para todas as frequências dos modos nesta região.

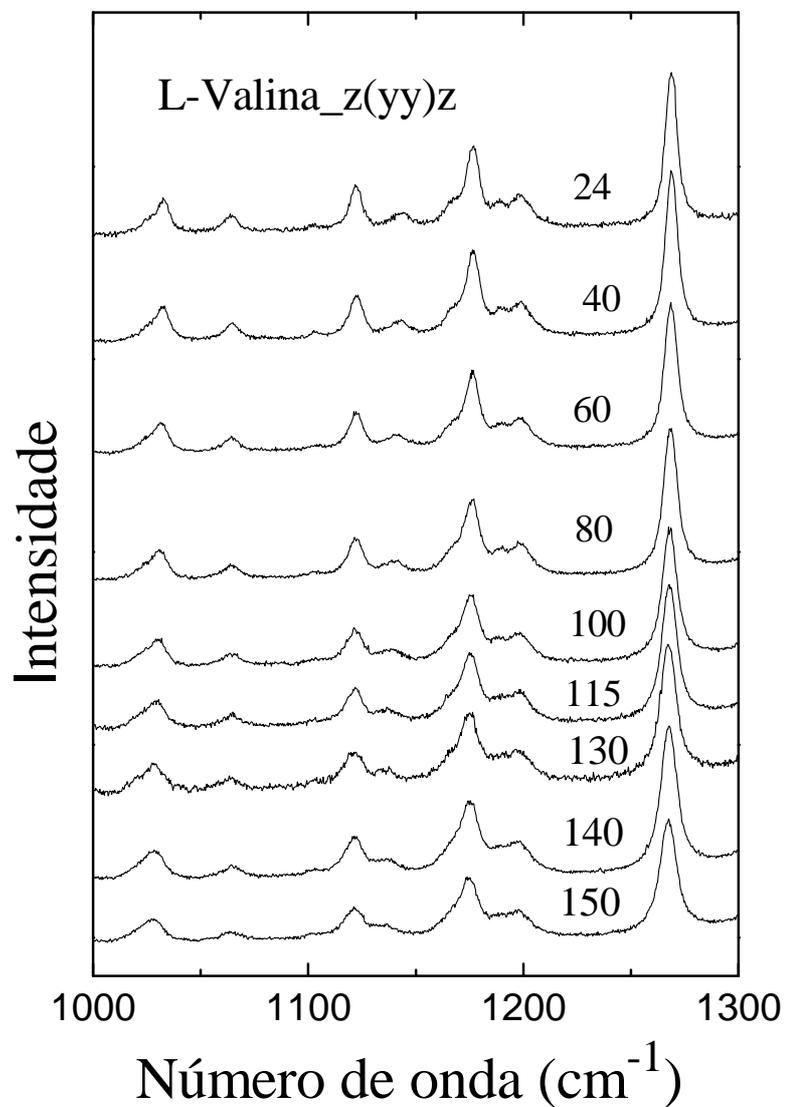


Figura 4.7: Espectros Raman do cristal de L-valina na região espectral entre 1000 e 1300 cm^{-1} em diversas temperaturas (em $^{\circ}\text{C}$) na geometria de espalhamento z(yy)z.

A Fig. 4.8 mostra a evolução com a temperatura das bandas Raman do cristal de L-valina na pequena região espectral entre 1300 e 1375 cm^{-1} . Nesta região são esperados serem observadas as bandas associadas a vibrações do tipo deformação (bending) do CH e do CH_3 , conforme classificação tentativa da Ref. [13]. Um fato curioso é que as duas bandas de mais alta

energia no espectro da temperatura ambiente possuem uma intensidade que representa quase o dobro da intensidade da banda observada em aproximadamente 1333 cm^{-1} . Quando a temperatura chega a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a intensidade das duas bandas de mais alta energia e aquela em $\sim 1333\text{ cm}^{-1}$ é praticamente a mesma.

Esta mudança nas intensidades relativas merece uma discussão adicional. Mudanças em intensidades de bandas ativas no Raman podem ser interpretadas de diversas maneiras, conforme sugerem vários trabalhos da literatura [29 – 30]. Para o próprio cristal de L-valina foi observado a baixas temperaturas mudanças nas intensidades de duas bandas de baixas energias (entre 75 e 100 cm^{-1}) que foram associadas, juntamente com outras características espectrais, a uma transição de fase em torno de 100 K [13]. Mudanças estruturais também foram acompanhadas de variações nas intensidades relativas de algumas bandas associadas a modos de vibrações internas em cristais de L-histidina.HCl.H₂O [11] e em cristais de taurina [8] quando submetidos a baixas temperaturas. Por outro lado, quando se submete o cristal de L-treonina à variação de pressão, observa-se que as intensidades relativas de algumas bandas associadas a modos internos também são modificadas durante uma transição estrutural [5]. Mudanças de intensidades relativas com a variação de pressão também foram verificadas para as bandas associadas ao estiramento do CC e ao *rocking* do CH₂, para o cristal de β-glicina [29]. Para o cristal de DL-serina também foram observadas variações nas intensidades relativas de algumas bandas ativas no Raman como entre o *rocking* do CO₂ e a deformação do CCO e entre bandas associadas a estiramentos CC [30]. Tais mudanças nas intensidades relativas podem ser parcialmente associadas ao rearranjo de algumas subunidades moleculares, sem implicar necessariamente em mudanças completas da estrutura cristalina [30].

A Fig. 4.9 mostra a evolução com a temperatura dos espectros Raman da L-valina no intervalo de frequência entre 1375 e 1700 cm^{-1} . Destaca-se na figura as bandas em 1393 cm^{-1} e 1399 cm^{-1} , esta última identificada como uma vibração do tipo deformação (*bending*) simétrico do CH₃, $\delta_s(\text{CH}_3)$ [13]. Em $T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ a banda em 1399 cm^{-1} possui uma intensidade quase quatro vezes superior à banda em 1393 cm^{-1} e em $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ as intensidades são quase as mesmas.

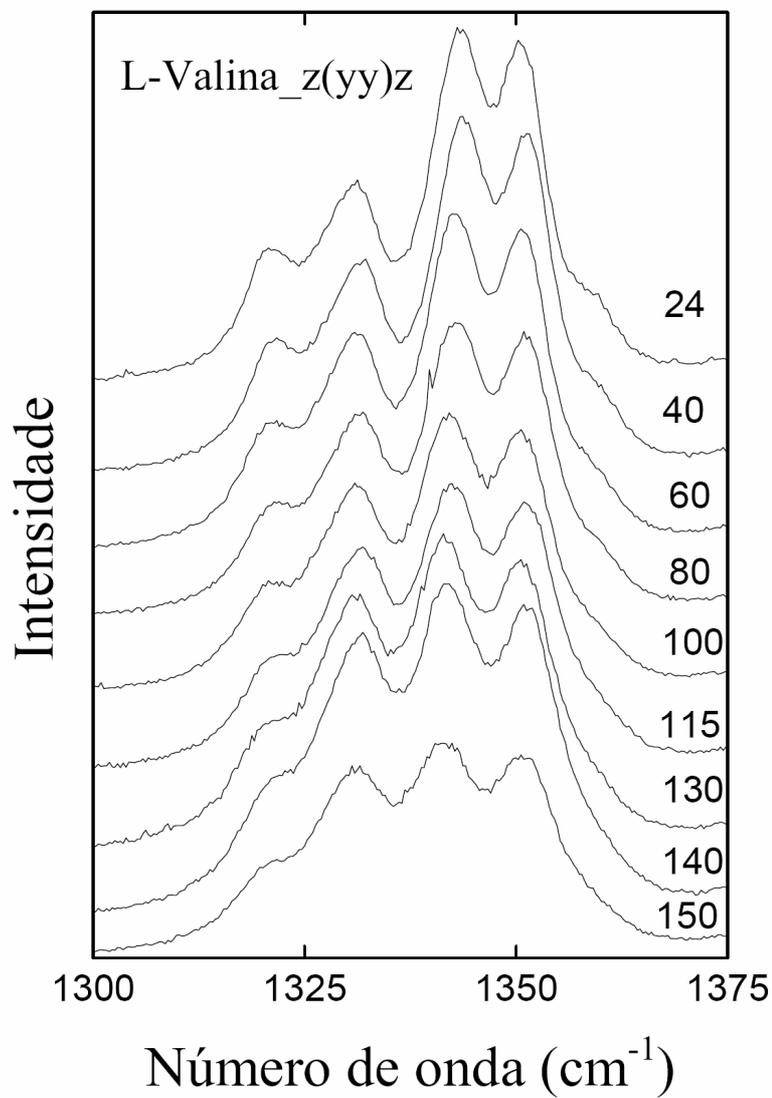


Figura 4.8: Espectros Raman do cristal de L-valina na região espectral entre 1300 e 1375 cm^{-1} em diversas temperaturas (em $^{\circ}\text{C}$) na geometria de espalhamento $z(yy)z$.

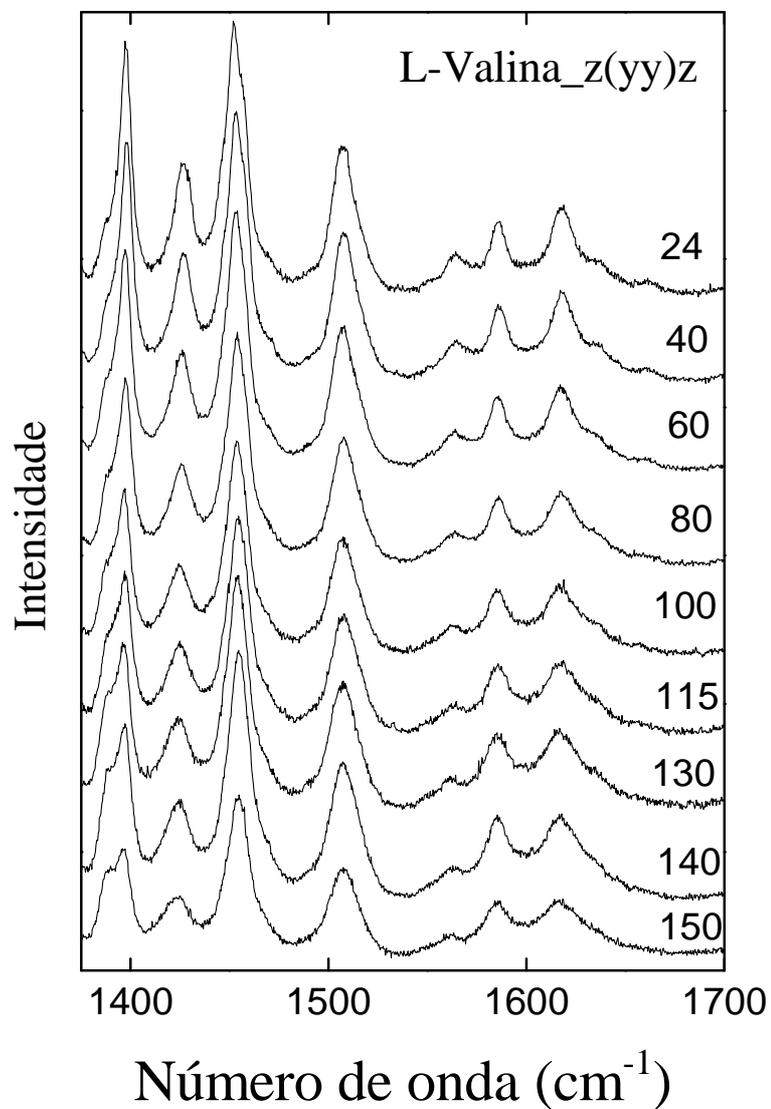


Figura 4.9: Espectros Raman do cristal de L-valina na região espectral entre 1370 e 1700 cm^{-1} em diversas temperaturas (em $^{\circ}\text{C}$) na geometria de espalhamento z(yy)z.

A Fig. 4.10 mostra o gráfico de número de onda em função da temperatura dos modos da L-valina ativos no Raman que aparecem na região de espectral entre 1300 e 1700 cm^{-1} . Os pontos correspondem a dados experimentais e as retas são ajustes lineares aos pontos experimentais; os coeficientes dos ajustes, $d\omega/dT$, são fornecidos novamente na Tabela 4.1.

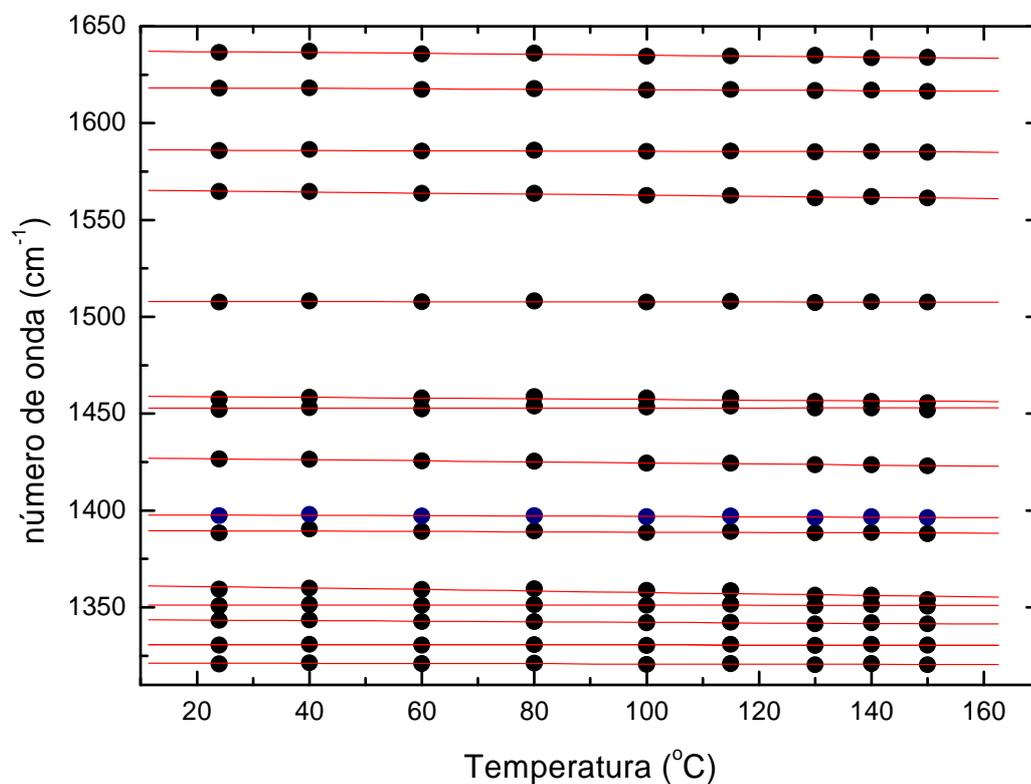


Figura 4.10: Número de ondas em função da temperatura na região 700 a 950 cm^{-1} de um cristal de L-valina para a geometria de espalhamento $z(yy)z$.

A Fig. 4.11 mostra a evolução com a temperatura dos espectros Raman da L-valina no intervalo de número de onda entre 2700 e 3100 cm^{-1} . Esta região é caracterizada como o intervalo espectral onde estão as mais intensas bandas ativas no espectro Raman de um composto orgânico [16]. Em determinadas transições de fase estruturais esta região também pode ser um bom sensor, como acontece com o próprio cristal de L-valina submetido à pressão e cuja discussão encontra-se no próximo capítulo.

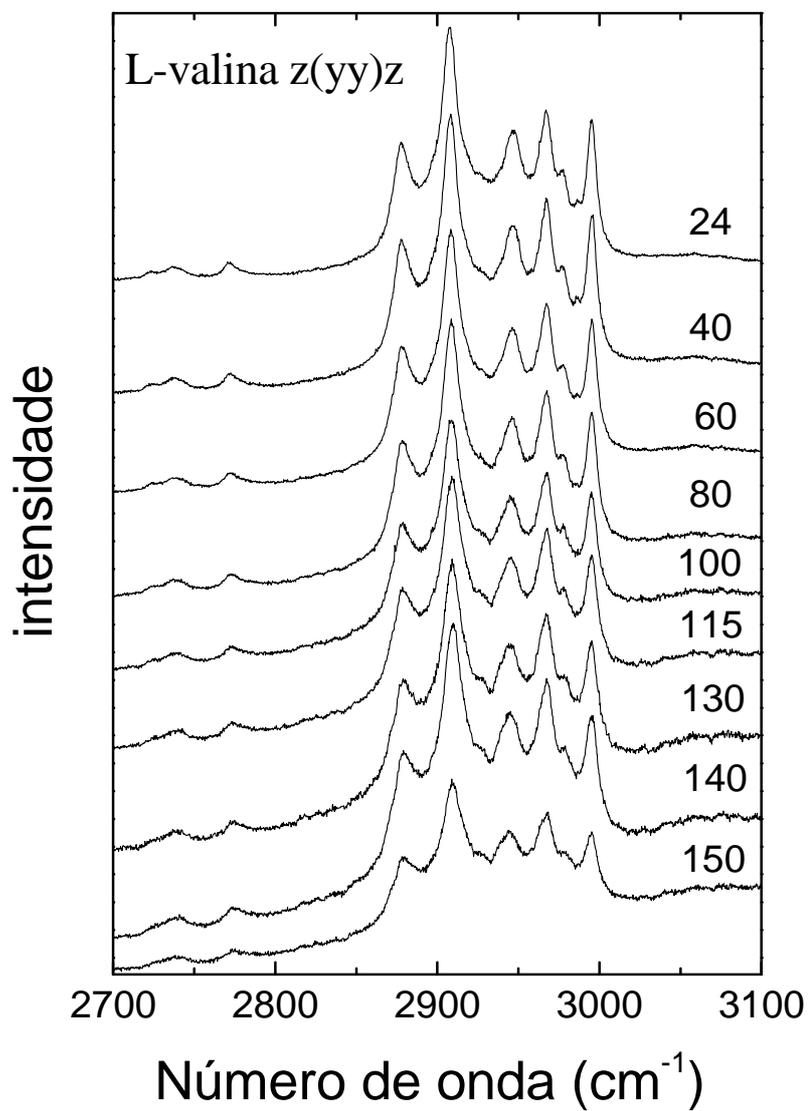


Figura 4.11: Espectros Raman do cristal de L-valina na região espectral entre 2700 e 3100 cm⁻¹ em diversas temperaturas (em °C) na geometria de espalhamento z(yy)z.

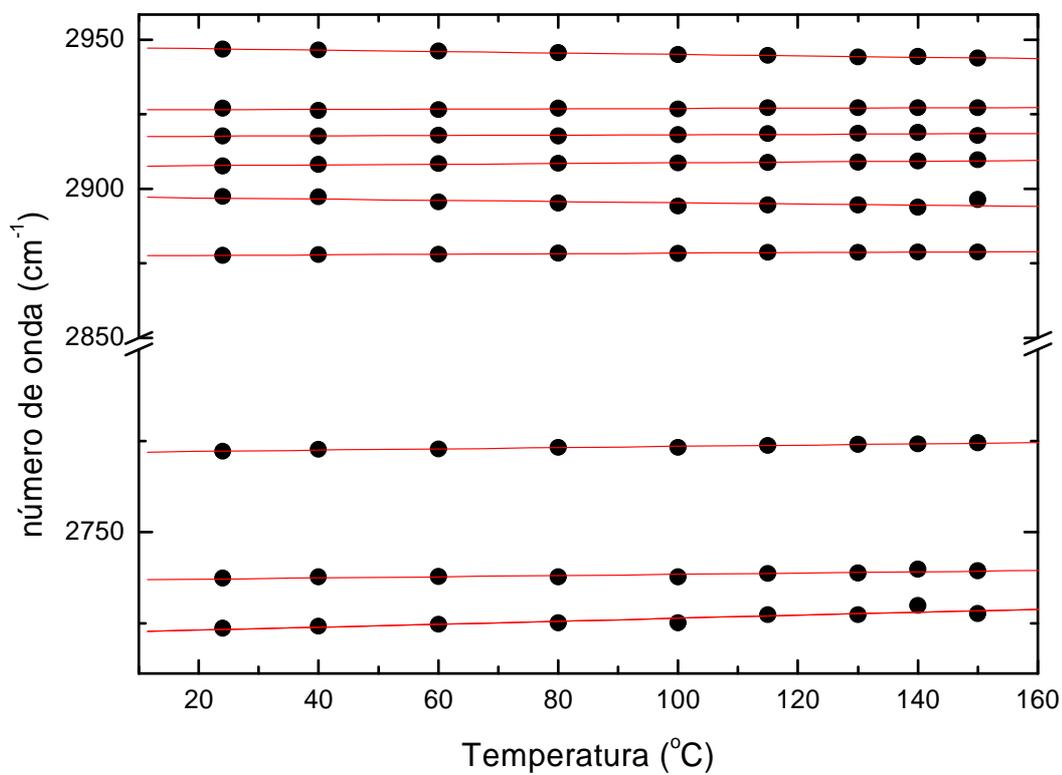


Figura 4.12: Número de onda em função da temperatura na região 700 a 950 cm^{-1} de um cristal de L-valina para a geometria de espalhamento $z(yy)z$.

Tabela 4.1: Parâmetros ω_0 e $\alpha = d\omega/dT$ dos ajustes lineares das frequências das bandas Raman da L-valina obtidos no intervalo de temperatura entre 24 e 150 °C para a geometria de espalhamento z(yy)z.

$\omega_{RT \text{ exper.}}$	$\omega(\text{cm}^{-1})$	$\alpha (\text{cm}^{-1}/\text{K})$
43	43,43	-0,024
52	52,14	-0,016
60	60,89	-0,09
89	89,95	-0,023
96	96,82	-0,027
134	133,86	-0,084
145	145,56	-0,047
184	184,99	-0,052
214	214,66	-4,99149E-4
283	284,14	0,001
296	296,61	-0,012
333	333,62	-0,050
358	357,30	0,012
377	376,55	-0,007
395	395,33	-0,005
415	416,54	-0,080
489	490,04	-0,063
540	540,26	-0,013
662	662,32	-0,006
714	714,53	-0,006
751	751,69	-0,005
775	774,81	-0,002
823	822,79	-0,002
848	848,02	-0,006
889	889,64	-0,017
900	900,56	-0,019
930	930,03	0,018
942	942,88	-0,013
947	947,44	-0,005
962	962,60	0,002
1026	1026,94	-0,033
1033	1033,69	-0,033
1064	1064,35	-0,002
1102	1103,11	-0,006
1122	1122,58	-0,010
1143	1144,62	-0,059
1167	1167,24	-0,008
1177	1177,06	-0,014
1189	1189,31	-0,002
1199	1198,96	-0,003
1269	1269,24	-0,013
1320	1321,21	-0,004
1330	1330,65	-6,0458E-4
1343	1343,70	-0,014
1351	1351,18	-8,39191E-4
1360	1361,49	-0,038
1389	1389,70	-0,008
1398	1397,94	-0,009
1427	1427,36	-0,027
1452	1452,83	8,34043E-4

Tabela 4.1: Continuação.

1458	1459,12	-0,018
1508	1507,98	-0,002
1565	1565,54	-0,027
1586	1586,20	-0,007
1618	1618,38	-0,011
1636	1637,42	-0,023
2723	2722,24	0,0411
2737	2736,71	0,0167
2772	2771,74	0,0170
2877	2877,48	0,0092
2897	2897,30	-0,020
2907	2907,45	0,0125
2917	2917,44	0,0064
2926	2926,35	0,0050
2966	2967,09	-0,001
2978	2977,71	0,006
2995	2995,43	-0,003

REFERÊNCIAS:

- [1] FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., *J. Raman Spectrosc.* **27**, 507 (1996).
- [2] MORENO, A.J.D., FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A. SILVA, M.A.A., GUEDES, I., MENDES FILHO, J., *Solid State Commun.* **103**, 655 (1997).
- [3] SILVA, B.L., FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A., GUEDES, I., SILVA, M.A.A., MENDES FILHO, J., MORENO, A.J.D. *Braz. J. Phys.* **28**, 19 (1998).
- [4] MORENO, A.J.D., FREIRE, P.T.C., GUEDES, I., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., SANJURJO, J.A., *Braz. J. Phys.* **29**, 380 (1999).
- [5] SILVA, B. L., FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., PIMENTA, M.A., DANTAS, M.S.S., *J. Raman Spectrosc.* **31**, 519 (2000).
- [6] TEIXEIRA, A.M.R., FREIRE, P.T.C., MORENO, A.J.D., SASAKI, J.M., AYALA, A.P., MENDES FILHO, J., MELO, F.E.A., *Solid State Commun.* **116**, 405 (2000).
- [7] LIMA, R.J.C., TEIXEIRA, A.M.R., FREIRE, P.T.C., SASAKI, J. M., AYALA, A.P., MELO, F. E. A., MENDES FILHO, J., *J. Raman Spectrosc.* **32**, 27 (2001).
- [8] LIMA, R.J.C., FREIRE, P.T.C., SASAKI, J.M., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., MOREIRA, R.L., *J. Raman Spectrosc.* **32**, 751 (2001).

- [9] LIMA, R.J.C., FREIRE, P.T.C., SASAKI, J.M., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., *J. Raman Spectrosc.* **33**, 625 (2002).
- [10] MORENO, A.J.D., FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., NOGUEIRA, M.A.M., ALMEIDA, J.M.A., MIRANDA, M.A.R., REMÉDIOS, C.M.R., SASAKI, J.M. SASAKI *J. Raman Spectrosc.* **35**, 236 (2004).
- [11] FARIA, J.L.B., ALMEIDA, F.M., PILLA, O., ROSSI, F., SASAKI, J.M., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., FREIRE, P.T.C., *J. Raman Spectrosc.* **35**, 242 (2004).
- [12] DE SOUZA, J.M., LIMA, R.J.C., FREIRE, P.T.C., SASAKI, J.M., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., JONES, D.W., *Spectroch. Acta A* **61**, 1525 (2005).
- [13] LIMA JR., J.A., FREIRE, P.T.C., LIMA, R.J.C., MORENO, A.J.D., MENDES FILHO, J., MELO, F.E.A., *J. Raman Spectrosc.* **36**, 1076 (2005).
- [14] ALMEIDA, F.M., FREIRE, P.T.C., LIMA, R.J.C., REMÉDIOS, C.M.R., MENDES FILHO, J., MELO, F.E.A., *J. Raman Spectrosc.* **37**, 1296 (2006).
- [15] BENTO, I.C.V., FREIRE, P.T.C., BENTO, R.R.F., LEMOS, V., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., PIZANI, P.S., MORENO, A.J.D., *J. Raman Spectrosc.* **37**, 1393 (2006).
- [16] JENKINS, A.L., LARSEN, R.A., WILLIAMS, T.B., *Spectroch. Acta A* **61**, 1585 (2005).
- [17] MATEI, A., DRICHKO, N., GOMPF, B., DRESSEL, M., *Chem. Phys.* **316**, 61 (2005).
- [18] ZALLEN, R., SLADE, M., *Phys. Rev. B* **7**, 1131 (1973).
- [19] DESTRO, R., MARSH, R.E., BIANCHI, R., *J. Phys. Chem.* **92**, 966 (1988).
- [20] BANDEKAR, J., GENZEL, L., KREMER, F. SANTO, L., *Spectroch. Acta A* **39**, 357 (1983).
- [21] MICU, A., DURAND, D., QUILICHINI, M., FIELD, M.J., SMITH, J.C., *J. Phys. Chem.* **99**, 5645 (1995).
- [22] BEATHES, M., VIK, A.F., SPIRE, A., BORDALLO, H.N., ECKERT, J., *J. Phys. Chem.* **106**, 5230 (2002).
- [23] SIMPSON JR., H.J., MARSH, R.E., *Acta Cryst.* **20**, 550 (1966).
- [24] LEHMAN, M.S., KOETZLE, T.F., HAMILTON, W.C., *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2657 (1972).
- [25] SILVA, B.L., *Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza: 1997.*

- [26] FAÇANHA FILHO, P.S., FREIRE, P.T.C., LIMA, K.C.V., MENDES FILHO, J., MELO, F.E.A., PIZANI, P.S., arXiv: 0704.2792.
- [27] MARECHAL, Y., WITKOWSKI, J., *J. Chem. Phys.* **48**, 3697 (1968).
- [28] VIK, A., YUZYUK, Y.I., BARTHES, M., SAUVAJOL, J.L., *J. Raman Spectrosc.* **36**, 749 (2005).
- [29] GORYAINOV, S.V., KOLESNIK, E.N., BOLDYREVA, E.V., *Physica B* **357**, 340 (2005).
- [30] MURLI, C., VASANTHI, R., SHARMA, S.M., *Chem. Phys.* **331**, 77 (2005).

Capítulo 5

Espalhamento Raman em cristais de L-valina a altas pressões

5.1 Introdução

Mudanças nas interações das ligações de hidrogênio desempenham um papel significativo na conformação estrutural de compostos biológicos, nem sempre produzindo transições de fase estruturais quando estas substâncias estão no estado sólido. Estudos de difração de nêutrons podem ser úteis na investigação do efeito de pressão nos materiais biológicos, mas nos últimos tempos a técnica de espectroscopia Raman tem se revelado popular como atestam estudos realizados em cristais de glicina [1, 2], L-alanina [3], L-asparagina [4] e L-serina [5].

A glicina é, entre os aminoácidos, o que tem o maior número de polimorfos. A forma α -glicina é estável até a pressão de 23 GPa. A forma β -glicina transforma-se reversivelmente a 0,76 GPa indo para uma nova fase chamada de fase β' (ou fase δ). A forma γ -glicina sofre uma transição de fase irreversível num largo intervalo de pressão (2,7 a 7,6 GPa) de acordo com a trabalho da ref. [6]. Por descompressão da nova fase observa-se que abaixo de 0,62 GPa uma outra fase é atingida, a fase ξ -glicina. Deste quadro observa-se o quão complexo pode ser o diagrama de fase de um material relativamente simples como é o caso da glicina.

Um segundo cristal de aminoácido em que ocorrem novas fases a altas pressões é a L-alanina. De fato, submetendo-se este cristal a altas condições de pressão observa-se que o mesmo sofre uma transição de fase bastante clara em torno de 2,2 GPa [3]. Esta transição é acompanhada pelo aparecimento de um novo modo normal de vibração de baixa energia, além de modificações em alguns modos internos.

Da mesma forma que para a L-alanina, na L-asparagina monohidratada ocorrem novas fases a altas pressões [4]. Neste caso são observadas três novas fases ao invés de uma única como ocorre com a L-alanina. Aumentando-se a pressão verifica-se que a L-asparagina

monohidratada sofre uma primeira transição de fase entre 0 e 0,1 GPa; a seguir, entre 0,2 e 0,6 GPa o cristal sofre uma segunda transição de fase e, finalmente, entre 0,9 e 1,3 GPa a L-asparagina monohidratada experimenta uma terceira modificação estrutural. Estas transições de fase são explicadas em termos de encurtamento das ligações de hidrogênio da estrutura. Este encurtamento obriga a estrutura cristalina a adaptar-se a uma nova configuração e nisto alguma simetria é modificada. No trabalho da ref. [4] não foi possível determinar as novas fases atingidas, isto é, os novos grupos espaciais.

Um quarto cristal de aminoácido investigado sob altas pressões foi a taurina, $\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3$, que não é um aminoácido protéico, mas é encontrado em vários órgãos do corpo humano e desempenha um papel fundamental em diversos mecanismos neuronais [7]. Da análise dos resultados de espectroscopia Raman conclui-se que o cristal de taurina sofre uma transição de fase em aproximadamente 0,7 GPa. A primeira transição é acompanhada pelo aparecimento de um fônon na região dos modos externos do espectro Raman e por mudanças do número de onda do “bending” CCN e da torção do CSH.

Do exposto nesta introdução observa-se a riqueza de novas estruturas existentes em cristais de aminoácidos quando os mesmos são submetidos a altas pressões. O objetivo deste capítulo será discutir o efeito de aplicação da pressão hidrostática nos cristais de L-valina até valores de cerca de 6,9 GPa.

5.2 Modos Externos de L-valina Sob Altas Pressões:

A Fig. 1 mostra a evolução dos espectros Raman de um cristal de L-valina para a pressão variando entre 0 e 6,6 GPa no intervalo de frequência entre 60 e 270 cm^{-1} . Esta região é de grande relevância para se obter informação sobre a simetria do cristal. Foi por meio de observação de mudanças no número de modos nesta região num experimento a baixas temperaturas, que se inferiu que a L-valina monocristalina sofria uma transição de fase em torno de 100 K [8].

O espectro obtido à pressão ambiente, para a amostra dentro da célula de pressão, é aquele marcado como 0,0 GPa. Observa-se a ocorrência de uma série de bandas. Todas as bandas com frequências menores que 180 cm^{-1} são classificadas como bandas relacionadas a

modos de rede [8]. A banda em torno de 185 cm^{-1} , que é de baixa intensidade no espectro de $P = 0,0\text{ GPa}$ e aparece de uma forma mais nítida em $1,3\text{ GPa}$, está associada a uma vibração do tipo "torção" do CO_2^- . Para este modo em particular, observa-se a sua presença até o espectro de $2,8\text{ GPa}$. No espectro de $4,0\text{ GPa}$ ele não é mais visível. O pico que está marcado originalmente com o número 9 foi associado a uma torção do CH; ele também é visível até o espectro de $2,8\text{ GPa}$.

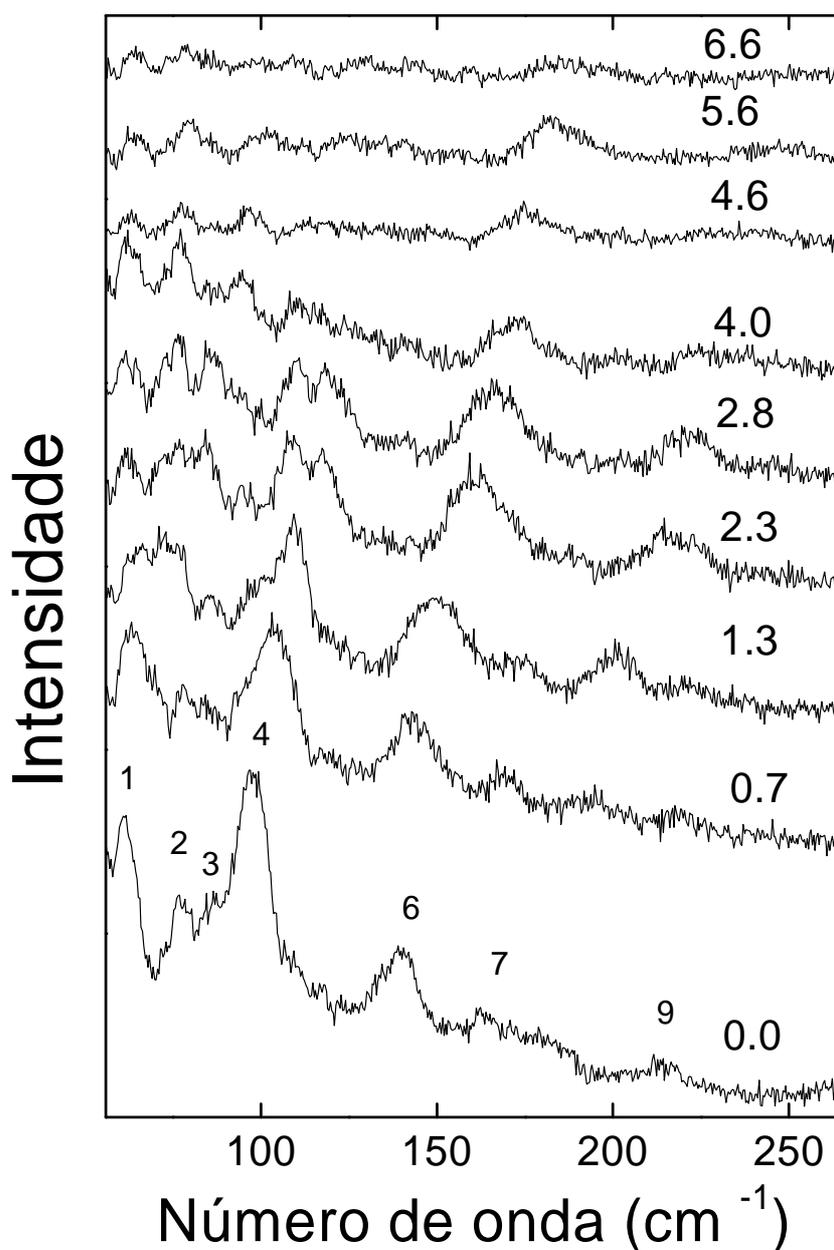


Figura 5.1: Evolução do espectro Raman de um cristal de L-valina para a pressão entre 0 e 6,6 GPa no intervalo entre 60 e 270 cm^{-1} .

A Fig. 5.2 mostra o comportamento dos valores da frequência dos modos de baixa energia em função da pressão. Dela se percebe claramente que as curvas ω vs P referentes aos picos 8 e 9 se fundem em torno de 3 GPa e a partir daí não são mais observados.

O pico marcado originalmente com o número 7 é visível apenas até o espectro de pressão de 1,3 GPa. Este pico está associado a um modo de rede, mas, o seu desaparecimento, devido a sua baixa intensidade, não pode ser associado diretamente a uma mudança estrutural do cristal de L-valina. Destaca-se entre as bandas associadas a modos de rede aquele de número 6 que à pressão atmosférica aparece em torno de 134 cm^{-1} e fica visível até a mais alta pressão atingida nos experimentos, ou seja, 6,6 GPa.

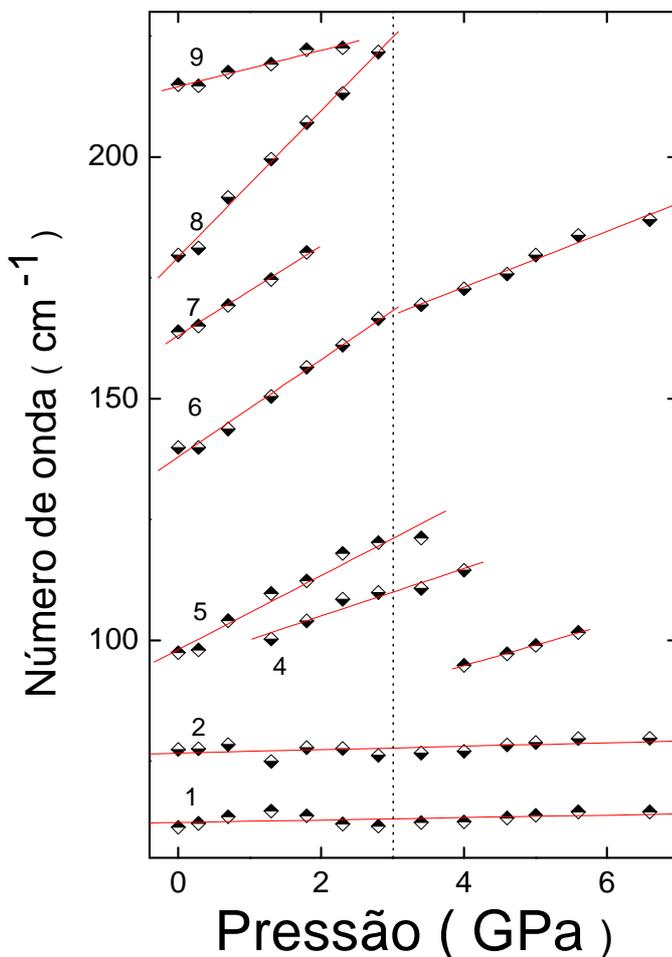


Figura 5.2: Dependência do número de onda com a pressão para um cristal de L-valina no intervalo entre 60 e 270 cm^{-1} .

Além destas mudanças, o espectro muda qualitativamente para pressões superiores a 3 GPa. Este fato sugere a ocorrência de uma instabilidade estrutural no cristal de L-valina quando a pressão atinge cerca de 3 GPa. Tal instabilidade, eventualmente poderia estar associada a uma transição de fase estrutural e tal possibilidade será discutida ao longo desta seção.

5.3 Modos Internos da L-valina Sob Altas Pressões:

A Fig. 5.3 mostra a evolução dos espectros Raman de L-valina entre 0 e 6,6 GPa no intervalo entre 320 e 600 cm^{-1} . Esta região contém bandas associadas a modos de vibração classificados como $\delta(\text{NCC})$, $\delta(\text{esqueletos})$ e $\tau(\text{NH}_3)$ além da banda intensa em 542 cm^{-1} , que está associada a uma vibração do tipo “rocking” do CO_2^- [9].

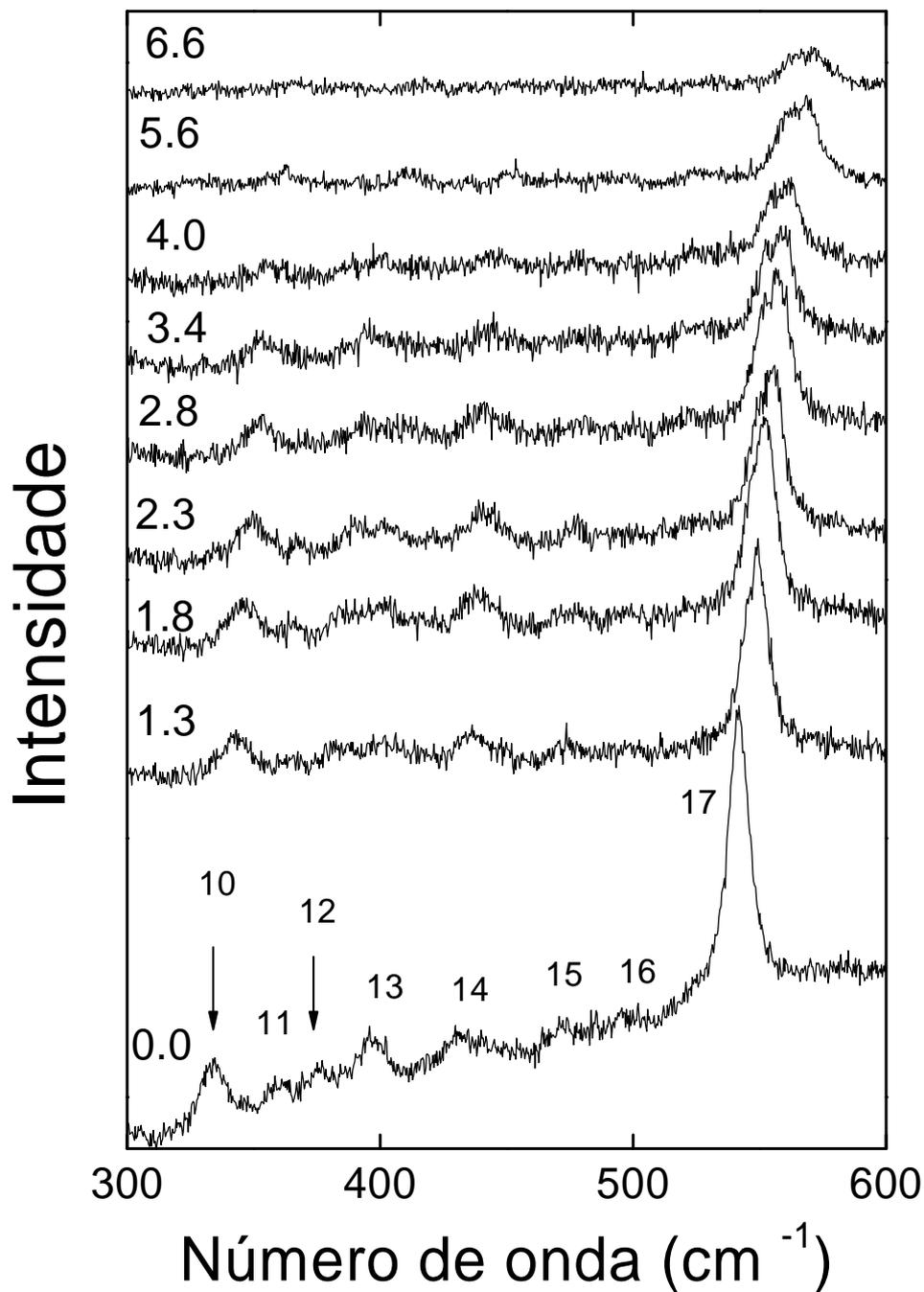


Figura 5.3 - Evolução do espectro Raman com a pressão (em unidades GaPa) para um cristal de L-valina, no intervalo entre 300 e 600 cm^{-1}

A banda 16, em particular, que está associada a uma vibração de torção do NH_3 , possui uma baixíssima intensidade e não pode ser estudada. Tal estudo poderia fornecer

informações importantes sobre o efeito da pressão nas ligações de hidrogênio do cristal de L-valina. De fato, num estudo recente realizado em cristais de L-alanina, L-treonina e taurina submetidos a altas pressões hidrostáticas verificou-se que ao aumentar-se a pressão sobre o material a banda de torção do NH_3 tem a sua frequência aumentada para os dois últimos materiais, enquanto que a frequência vai para mais baixos valores quando se trata da L-alanina [10]. Isto foi interpretado da seguinte forma: as ligações de hidrogênio intermoleculares no cristal de L-treonina possui uma dimensão média de 2,86 Å, enquanto que no cristal de taurina esta dimensão média é de 2,90 Å. Já para o cristal de L-alanina a dimensão média é de 2,83 Å. Isto significa que quando a pressão é imposta aos cristais de L-treonina e taurina, o efeito é diminuir as ligações de hidrogênio. Como consequência, ao aumentar-se a pressão a frequência de vibração da banda associada ao modo $\tau(\text{NH}_3)$ aumenta. Já para o caso do cristal de L-alanina as dimensões das ligações de hidrogênio já se encontram bastante pequenas e o efeito da pressão, ao invés de encurtar as ligações, será distorcê-las. Como consequência é observado uma diminuição da frequência da banda associada ao modo $\tau(\text{NH}_3)$ da L-alanina. Estudos posteriores deverão ser realizados com o cristal de L-valina a altas pressões para se investigar o comportamento do modo de torção da amônia do referido material.

As bandas 12, 13 e 14 estão associadas ao dobramento do esqueleto da estrutura e também possuem baixas intensidades, não permitindo o seu acompanhamento com o aumento da pressão.

A banda de número 17, associada ao “rocking” do CO_2^- , $\nu(\text{CO}_2^-)$, tem intensidade suficiente para que seja acompanhada. À pressão atmosférica a banda é estreita e à medida que se aumenta a pressão ela vai se alargando. Em aproximadamente 1,3 GPa ela já pode ser ajustada por dois picos e o resultado é mostrado na Fig. 5.4.

Nos espectros de mais altas pressões observa-se claramente a existência de duas bandas resultado do “splitting” da banda original. Como entender este “splitting”?

A separação de bandas associadas a modos internos pode ter diversas explicações:

(i) Aumento da intensidade das interações intermoleculares devido a uma diminuição do espaçamento da rede [11]. Isto acontece, por exemplo, com a taurina, onde o “splitting” de duas bandas associadas a modos internos ocorre isoladamente sem qualquer mudança simultânea no comportamento de modos da rede e, portanto, não deveriam estar associadas a modificações estruturais [12].

(ii) Acoplamento de moléculas adjacentes [13];
(iii) Ocorrência de uma transição de fase estrutural. O caso que está sendo discutido é de um “rocking” do CO_2^- . As unidades CO_2^- , formam ligações de hidrogênio com unidades de NH_3^+ de moléculas adjacentes e mudanças nas ligações de hidrogênio podem, eventualmente, ser identificadas analisando-se modos associados a estas unidades, em particular, à torção do grupo amônia.

(iv) Rearranjo molecular, sem envolver transição de fase estrutural [14].

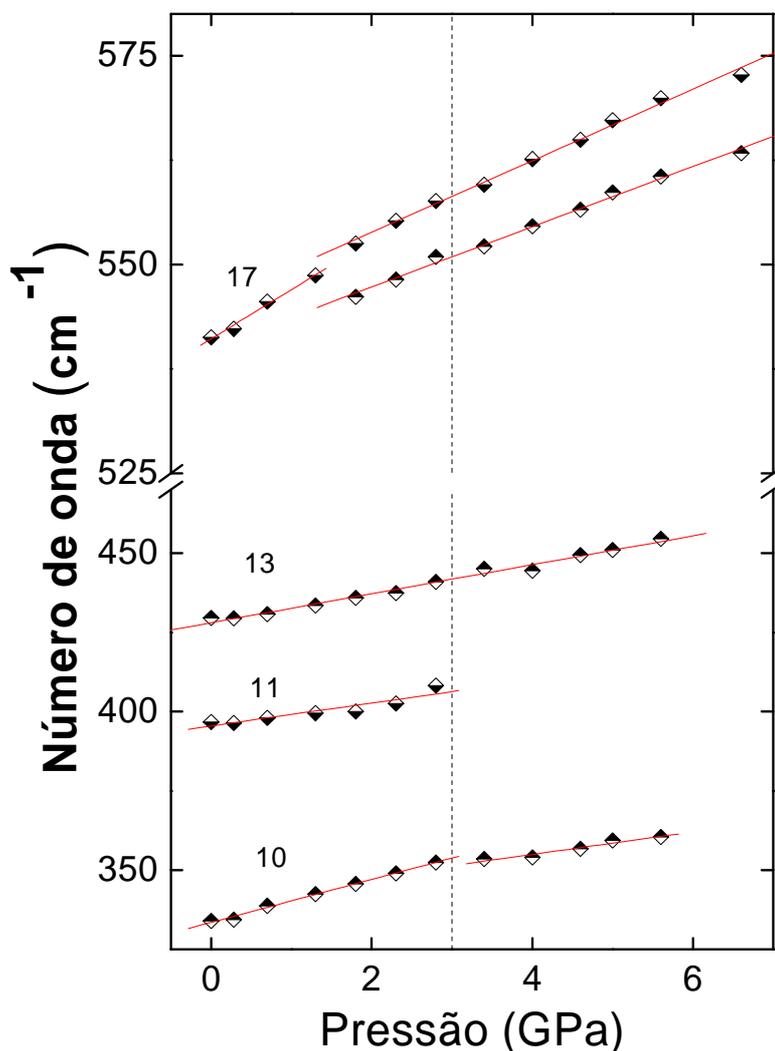


Figura 5.4: Dependência do número de onda com a pressão para um cristal de L-valina no intervalo entre 320 e 600 cm^{-1}

Neste sentido, vale destacar um resultado anteriormente obtido com a investigação com a temperatura do modo de torção do NH_3 no cristal de um outro aminoácido cristalino, a L-alanina. Através de um estudo por meio de espectroscopia vibracional associou-se um “splitting” a baixas temperaturas a um mecanismo de acoplamento carga-rede (carga oriunda do zwitterion) semelhante a um efeito Jahn-Teller. Retornando ao caso da valina, não se observa outras modificações, mesmo nos espectros de baixas frequências nos valores de pressão onde começa a aparecer o “splitting” da banda $\nu(\text{CO}^-)$. Assim, muito provavelmente, esta separação deve ser o resultado de algum mecanismo de acoplamento ou a um rearranjo molecular, sem estar ligado a nenhuma mudança de simetria da célula unitária do cristal.

A Fig. 5.5 mostra a evolução dos modos Raman de L-valina em função da pressão na região espectral entre 600 e 1200 cm^{-1} . Nesta região as bandas são, de uma maneira geral, de baixa intensidade. Esta região espectral contém bandas associadas a estiramentos C – C e “wagging” e “bending” das unidades CO_2^- . O pico fino em 1123 cm^{-1} , marcado com um asterisco na figura, é uma emissão da lâmpada fluorescente (do laboratório) utilizada apenas com o objetivo de calibração dos espectros. À medida que a pressão é aumentada observa-se uma diminuição da intensidade das bandas, embora não seja detectado nenhum “splitting” como verificado com a banda relacionada ao “rocking” do grupo carboxila.

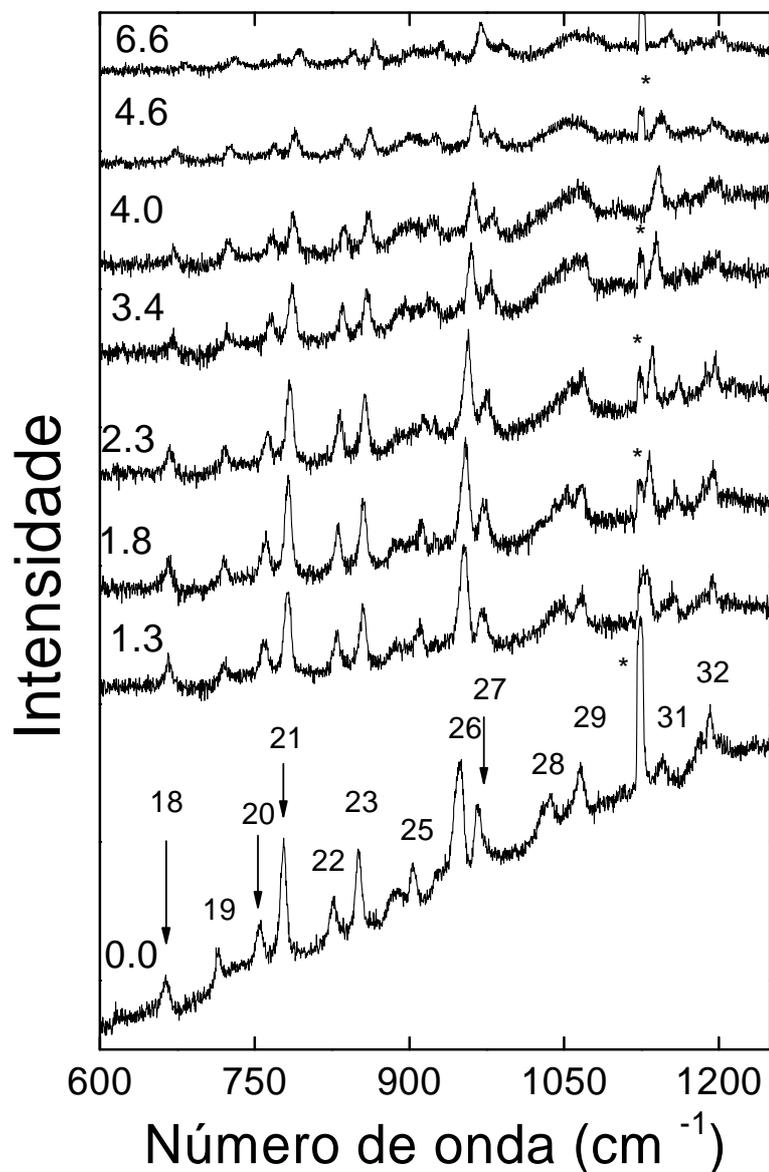


Figura 5.5: Evolução dos espectros Raman com a variação de pressão (em unidades GPa) para um cristal de L-valina no intervalo espectral entre 600 e 1200 cm^{-1} .

Neste ponto vale destacar que um estudo bastante recente realizado no cristal de DL-serina [14] mostrou que entre 0 e 1,8 GPa a intensidade da banda associada ao “rocking” do CO_2^- aumenta e que acima daquela pressão a intensidade começa a diminuir e ainda ocorre um “splitting” da banda. Tal “splitting” do $\nu(\text{CO}_2^-)$ é acompanhada por outros efeitos como mudança com descontinuidade na inclinação das curvas de frequência versus pressão dos modos “wagging” do CO_2^- e torção do NH_3 . Este conjunto de modificações e mais o fato de que não há qualquer forma de descontinuidade para os modos de baixa frequência (modos da rede), foi

interpretado como devido a uma espécie de rearranjo molecular no composto. É o que também deve estar associado ao “splitting” do rocking do CO_2^- na L-valina aqui estudado, como relatado no parágrafo anterior.

A Figura 5.6 mostra curvas ω vs P para os modos vistos na figura anterior. Observa-se um comportamento linear para as curvas ω vs P para todos os modos.

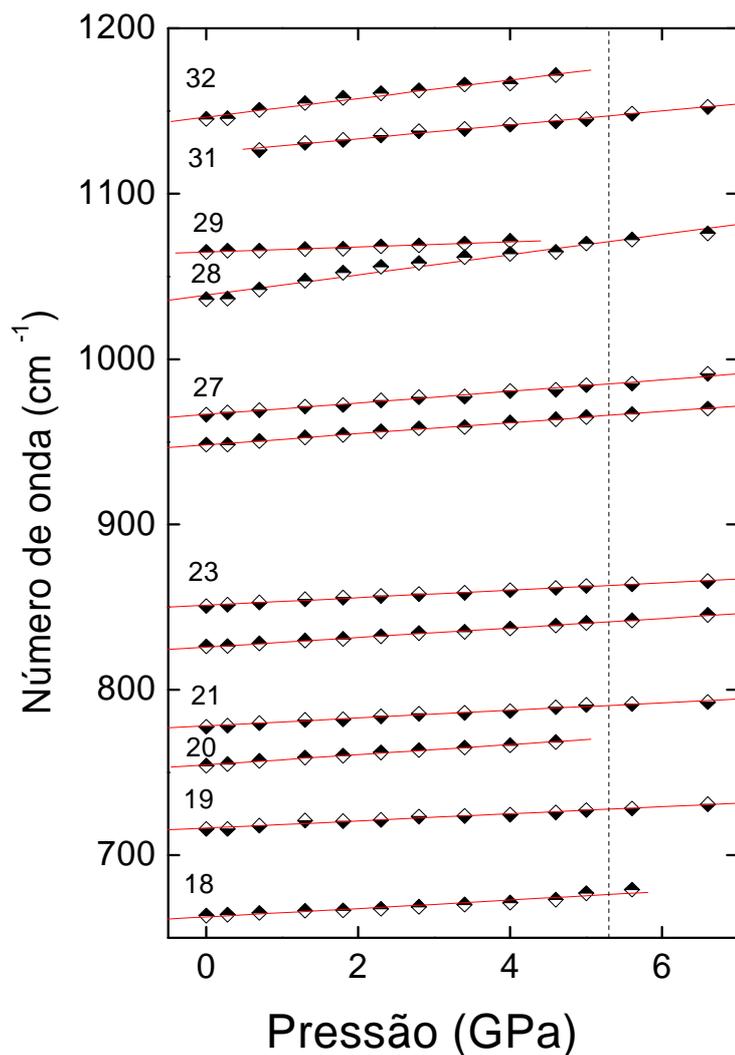


Figura 5.6: Dependência do número de onda com a pressão para um cristal de L-valina no intervalo espectral entre 600 e 1200 cm^{-1}

A Figura 5.7 mostra os espectros Raman da L-valina na região espectral entre 1375 e 1700 cm^{-1} para diversos valores da pressão. As bandas nesta região estão associadas a vibrações do tipo deformação simétrica do CH_3 , $\delta_s(\text{CH}_3)$ em 1399 e 1428 cm^{-1} ; deformação assimétrica do CH_3 , $\delta_a(\text{CH}_3)$ em 1449 e 1454 cm^{-1} ; estiramento de CN, $\nu(\text{CN})$, em aproximadamente 1510 cm^{-1}

¹; além de conter duas bandas entre 1620 e 1639 cm^{-1} , a última delas estando associada a uma deformação assimétrica da unidade NH_3 , $\delta_a(\text{NH}_3)$ [8]. Destaca-se nesta figura, além de usual diminuição de intensidade de todas as bandas, um aumento dos números de onda correspondentes com o aumento da pressão.

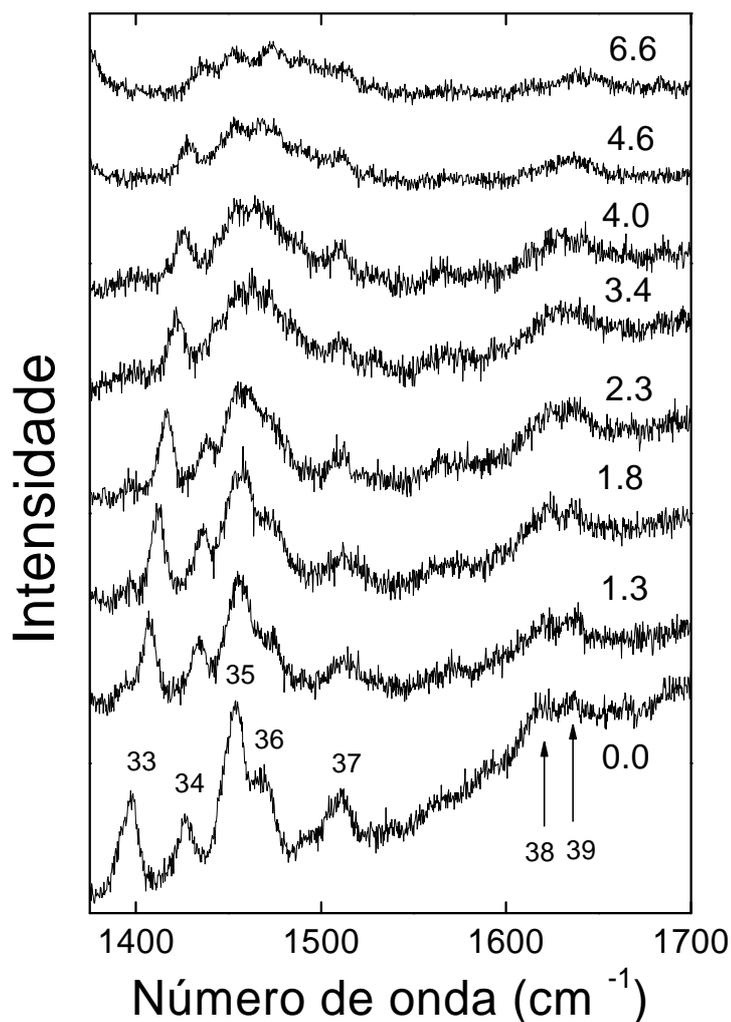


Figura 5.7: Evolução do espectro Raman de um cristal de L-valina no intervalo espectral entre 1375 e 1700 cm^{-1} para a pressão variando entre 0 GPa e 6,6 GPa.

É possível ter uma visão geral por análise do gráfico da Figura 5.8. Com efeito, note-se que entre 3 e 3,5 GPa ocorre uma separação das bandas inicialmente localizadas em cerca de 1450 cm^{-1} . Além disso, um dos picos intensos em $P = 0$ desaparece para a pressão atingindo aproximadamente 3 GPa (pico de número 34 nas Figuras 5.7 e 5.8). Também a esta pressão

desaparece um pico que tinha baixa intensidade em $P = 0$ (pico de número 39 nas Figuras 5.7 e 5.8). Na figura 5.8 as linhas pontilhadas foram introduzidas para melhor visualização das discontinuidades nas curvas ω vs P . A primeira linha, destaca a discontinuidade em $P \sim 3$ GPa claramente observada na figura. A segunda linha, marca o ponto em pressão para o qual o número de onda do pico de número 34 coincide com aquele para o pico vizinho, imediatamente acima dele na figura. Esta é praticamente a única mudança digna de nota ocorrendo em $P \sim 5.3$ GPa. Porém, ela é destacada aqui, pois serve de suporte a conclusões que serão tecidas com base em observações adicionais conforme descrito a seguir.

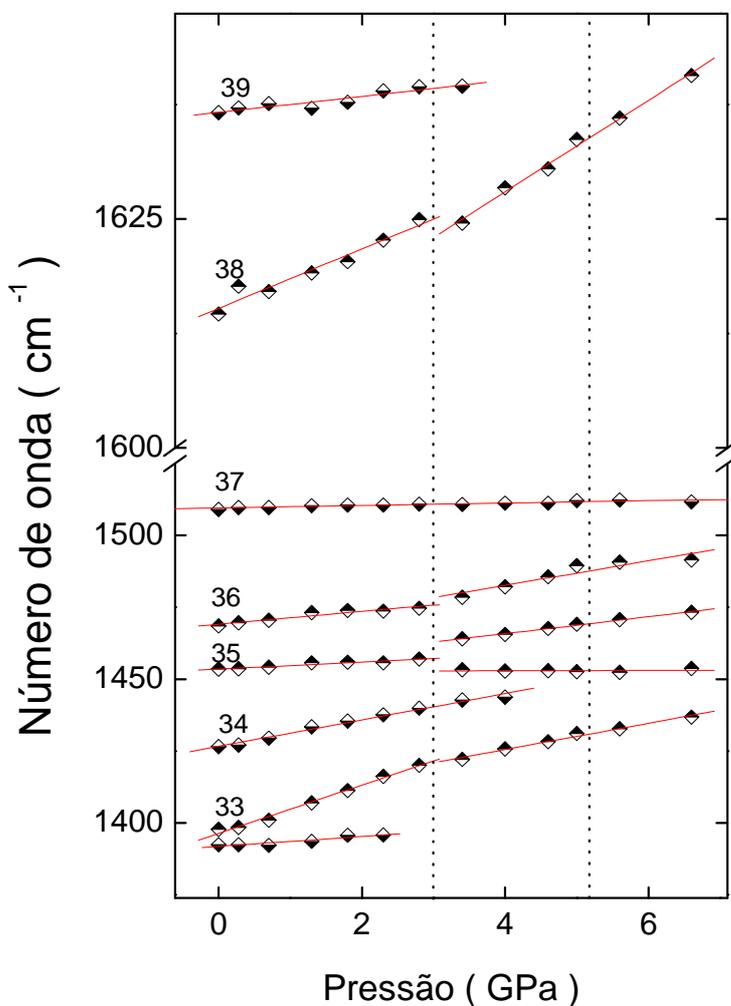


Figura 5.8: Dependência do número de onda com a pressão aplicada a um cristal de L-valina no intervalo espectral entre 1375 e 1700 cm^{-1} .

A Figura 5.9 mostra os espectros Raman da L-valina na região espectral entre 2850 e 3100 cm^{-1} para diversos valores de pressão. As bandas nesta região estão associadas a vibrações de estiramento do CH e do CH_3 . Nesta região, em que os picos são bastante intensos, interessantes modificações são observadas. A banda de mais alta intensidade é aquela observada em aproximadamente 2910 cm^{-1} e que está associada a um estiramento simétrico do CH_3 . A primeira modificação qualitativa do espectro ocorre para $P \sim 3$ GPa quando a intensidade deste pico cresce bruscamente. As estruturas marcadas com os números 42 a 46 nesta figura também aumentam subitamente de intensidade. As intensidades em geral sofrem uma subta diminuição quando a pressão ultrapassa 5,6 GPa.

Outras particularidades chamam a atenção: Observa-se que até a pressão de 4,7 GPa o pico marcado com o número 41 é bem fino, mas quando a pressão atinge 5,6 GPa o pico é separado em dois. Esta separação continua aumentando conforme se verifica nos espectros das pressões de 6,3 e 6,9 GPa. Aparentemente a banda originalmente em 2990 cm^{-1} (marcada com o número 46 na figura) também é acompanhada de uma anomalia, com o aparecimento de um vizinho no lado de altas energias quando a pressão atinge ~ 3 GPa que desaparece para a pressão de $\sim 5,6$ GPa. Estas estruturas são características de estiramentos assimétricos do CH_3 . Portanto é possível inferir que as modificações estruturais induzidas por pressão afetam provavelmente as ligações associadas ao CH_3 , ou causam torções em torno destas ligações.

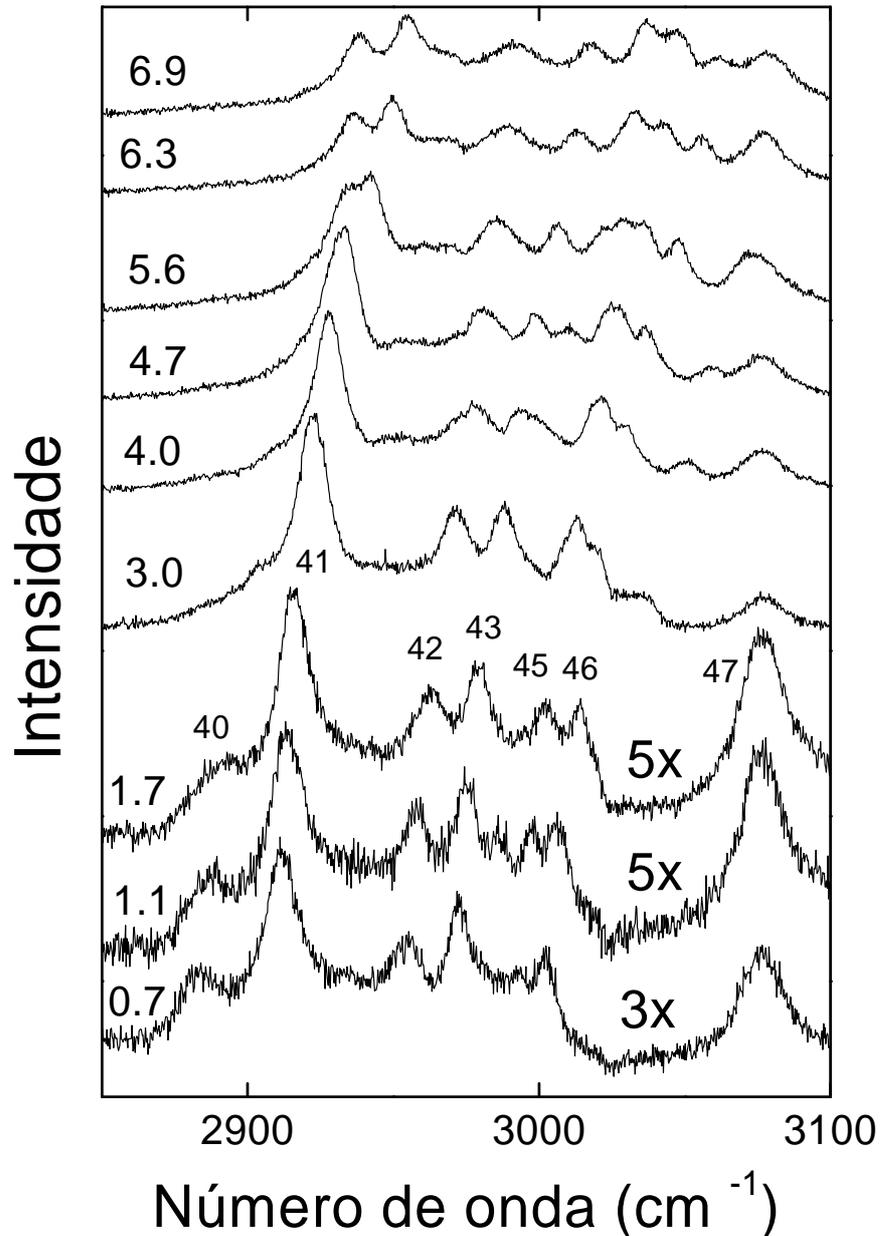


Figura 5.9: Evolução do espectro Raman de um cristal de L-valina para várias pressões aplicadas (em unidades de GPa) no intervalo espectral entre 2850 e 3100 cm^{-1} .

Uma visão global das anomalias é obtida com a análise do gráfico ω vs P para esta região espectral, visto na Figura 5.10. Nesta figura, as curvas ω vs P sofrem uma descontinuidade muito marcante para $P \sim 3$ GPa. Neste valor de P vários picos desaparecem dando lugar a novas estruturas. Uma segunda descontinuidade das curvas ocorre para $P \sim 5.3$ GPa. Nesta figura a separação do pico de número 41 fica bastante evidente. Além disto, surgem

dois novos picos que não eram observados na região de pressão entre 3 GPa e 5.3 GPa. O pico de número 47 desaparece neste valor de pressão. Quanto às bandas localizadas originalmente em 2952 e 2971 cm^{-1} , ambas associadas a vibrações de estiramento do CH, $\nu(\text{CH})$, são caracterizadas por uma evolução linear e contínua de ω vs P até o valor de pressão máximo atingido nestes experimentos, de 6,9 GPa.

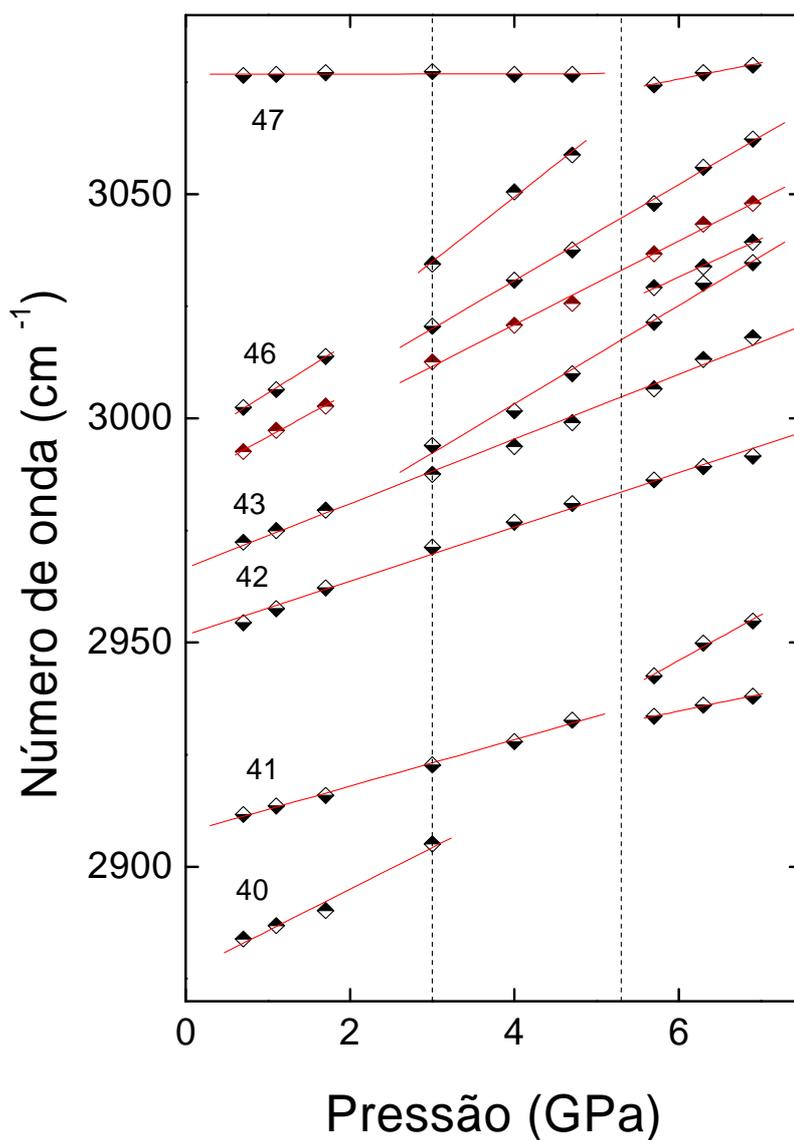


Figura 5.10: Dependência do número de onda com a pressão aplicada a um cristal de L-valina no intervalo espectral entre 2870 e 3100 cm^{-1} .

Para reforçar a proposta de ocorrência de uma transição estrutural a pressões da ordem de 5,3 GPa, a comparação detalhada entre dois espectros registrados para pressões justo abaixo e justo acima deste valor é mostrada na Figura 5.11, para a região espectral de 2870 a 3100 cm^{-1} .

Nesta figura é mostrado que a intensidade do espectro cai um fator 2x ao passar de 4,7 GPa a 5,6 GPa. Além disso, o pico mais intenso se divide em dois. As estruturas posicionadas em torno de 3025 cm^{-1} tem intensidades relativas muito diferentes nos dois espectros da figura.

Finalmente, o pico localizado em 3059 cm^{-1} no espectro inferior não aparece no superior. Todas estas mudanças ocorrem num intervalo de pressão muito pequeno, menor que 1 GPa. Este conjunto de modificações constitui evidência suficiente para uma modificação estrutural. Uma possibilidade é que apenas a conformação molecular ao redor das ligações C-H esteja mudando. Porém, como ocorre modificação também na região espectral entre 1375 e 1345 cm^{-1} , é mais plausível considerar que a estrutura cristalina foi afetada.

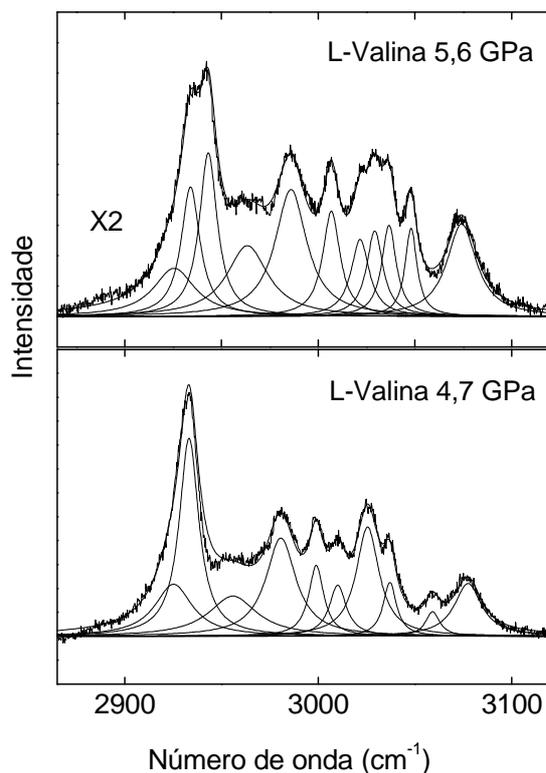


Figura 5.11: Espectros Raman na região de 2900 a 3100 cm^{-1} medidos em (acima) 5,6 GPa e (abaixo) 4,7 GPa para a L-Valina. As linhas sólidas são as curvas Lorentzianas obtidos dos ajustes.

Na tabela 5.1 apresentamos os valores de ω_0 e α para os modos da região de 0 a 3 GPa, 3 a 5,3 GPa e 5,3 a 6,6 GPa.

Tabela 5.1: Parâmetros de refinamento obtidos dos ajustes lineares das plotagens $\omega \times P$.

$\omega_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1}\text{GPa}^{-1})$	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1}\text{GPa}^{-1})$	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1}\text{GPa}^{-1})$
	0 a 3 GPa		3 a 5,3 GPa		5,3 a 6,6 GPa	
61	62	0.3	62	0.3	62	0.3
77	77	0.4	77	0.4	77	0.4
			78	4.25	78	4.25
	95	4.9	95	4.9		
97	98	7.7	98	7.7		
140	141	7.7	141	7.7	141	7.7
164	163	9.3				
180	179	15.2				
215	215	3.8				
334	334	6.8	341	3.5	341	3.5
360	359	3.6				
376	373	6.6	373	6.6	373	6.6
397	395	3.6				
430	428	4.6	428	4.6	428	4.6
472	471	2.9				
541	541	5.9	540	3.6	540	3.6
	545	4.3	545	4.3	545	4.3
663	663	2.6	663	2.6	663	2.6
716	716	2.2	716	2.2	716	2.2
754	755	3.1	755	3.1		
778	778	2.3	778	2.3	778	2.3
826	826	2.9	826	2.9	826	2.9
851	851	2.3	851	2.3	851	2.3
887	886	3.1	886	3.1	886	3.1
903	904	4.4	904	4.4	904	4.4
948	948	3.3	948	3.3	948	3.3
966	966	3.5	966	3.5	966	3.5
1028	1030	4.7	1030	4.7	1030	4.7
1036	1039	6.1	1039	6.1	1039	6.1
1065	1065	1.6	1065	1.6		
	1125	4.2	1125	4.2	1125	4.2
1145	1146	5.6	1146	5.6		
1181	1180	2.7	1180	2.7		
1192	1191	2.2	1191	2.2	1191	2.2
1272	1272	1.9				
1392	1392	1.7				
1398	1399	6.3	1399	6.3	1399	6.3
1427	1427	4.6	1427	4.6		
1454	1453	1.2	1453	0.1	1453	0.1
			1454	2.9	1454	2.9
1468	1467	3.8	1467	3.8	1467	3.8
1509	1510	0.4	1510	0.4	1510	0.4

1615	1614	3.7	1614	3.7	1614	3.7
1637	1637	0.9	1637	0.9		
2884	2876	9.8	2876	9.8	2919	1.0
2912	2908	5.2	2908	5.2	2912	3.8
2934	2930	5.7	2930	5.7	2930	5.7
2954	2967	6.0	2967	6.0	2967	6.0
2972	2967	7.2	2967	7.2	2967	7.2
			2959	11.0	2959	11.0
2993	2986	10.1	2984	9.3	2984	9.3
					2981	8.5
3002	2994	11.5	2988	10.7	2988	10.7
			2992	14.4		
3076	3077	0.0	3077	0.0	3054	3.7

REFERÊNCIAS:

- [1] MURLI, C., SHARMA, S.M., KARMAKAR, SIKKA, S.K. *Physica B* **339**, 23 (2003).
- [2] DAWSON, A., ALLAN, D.R., BELMONTE, S.A., CLARK, S.J., DAVID, W.I.F., MCGREGOR, P.A., PARSONS, S., PULHAM, C.R., SAWER, L., *Cryst. Growth Des.* **5**, 1415 (2005).
- [3] TEIXEIRA, A.M.R., FREIRE, P.T.C., MORENO, A.J.D., SASAKI, J.M., AYALA, A.P., MENDES FILHO J., MELO, F.E.A., *Solid State Commu.*, **116**, 405 (2000).
- [4] MORENO, A.J.D., FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A. SILVA, M.M.A., GUEDES, I. MENDES FILHO, J., *Solid State Commun.* **103**, 655 (1997).
- [5] MOGGACH, S.A., ALLAN, D.R., MORRISON, C.A., PARSONS, S., SAWYER, L., *Acta Crystallogr. B* **61**, 58 (2005).
- [6] BOLDIREVA, E.V., *Cryst. Engineer.* **6**, 235 (2004).
- [7] LIMA, R.J.C., TEIXEIRA, A.M.R., FREIRE, P.T.C. SASAKY, J.M., AYALA, A.P. MELO, F.E.A. MENDES FILHO, J. *J. Raman Spectrosc.* **32**, 27 (2001).
- [8] LIMA Jr, J.A., *Propriedades vibracionais de cristais de L-valina*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ceará, Fortaleza, 2004.
- [9] LIMA Jr., J.A., FREIRE, P.T.C., LIMA, R.J.C., MORENO, A.J.D., MENDES FILHO, J., MELO, F.E.A., *J. Raman Spectrosc.* **36**, 1076 (2005).
- [10] FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., LIMA, R.J.C, TEIXEIRA, A.M.R., *Vibrational Spectroscopy*, aceito (2007).
- [11] ZHOU, W.S., YENICE, K.M., LEE, S.A., ANDERSON, A. *J. Raman Spectrosc.*, **27**, 9 (1996).
- [12] LIMA, R.J.C., TEIXEIRA, A.M.R., FREIRE, P.T.C., SASAKI, J.M., AYALA, A.P., MELO, F.E.A., MENDES FILHO, J., *J. Raman Spectrosc.*, **32**, 27 (2001).
- [13] MACHIDA, K., KAGAYAMA, A., SOITO, Y., KURODA, Y., UNO, T., *Spectrochim. Acta*, **A 33**, 569 (1977).
- [14] MURLI, C., VASANTHI, R., SHARMA, S.M., *Chem. Phys.* **331**, 77 (2006).

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

A presente Tese teve como objetivo estudar um cristal de aminoácido, a L-valina – uma das moléculas formadoras das proteínas dos seres vivos, sob condições extremas de temperatura e de pressão. Assim, na primeira parte do trabalho investigou-se o comportamento dos modos normais de vibração da L-valina no intervalo de temperatura entre 24 e 150 °C. Deste estudo foi possível verificar-se que o cristal mantém-se estável em sua estrutura monoclinica em toda a região de temperatura estudada. Foi possível também obter-se os valores dos ajustes lineares $d\omega/dT$ para todos os modos normais de vibração observados. Com isto, é possível obter a contribuição explícita que fornece a mudança no número de ocupação de fônons.

Na segunda parte deste trabalho estudou-se os modos normais de vibração da L-valina no intervalo de pressão entre 0 e aproximadamente 7 GPa. Da discussão conjunta relativa ao comportamento das bandas associadas a diversos modos normais de vibração da L-valina tanto na região dos modos normais internos quanto na região dos modos externos foi possível inferir-se uma série de interessantes resultados:

(i) Ocorrem mudanças significativas em diversas regiões dos espectros Raman quando a pressão atinge ~3 GPa;

(ii) Ocorrem mudanças relevantes em algumas regiões espectrais para a pressão de ~5.3 GPa. Como entender o que sejam estas mudanças?

Na discussão inicial desta tese mostrou-se que muitos cristais de aminoácidos sofrem modificações estruturais quando submetidos a pressões de até cerca de 8 GPa. Argumentou-se que, em parte, Isto é devido ao fato dos referidos cristais estarem constituindo uma estrutura periódica devido à atuação de ligações de hidrogênio, que são bem mais fracas do que as ligações iônicas, por exemplo.

No caso específico da L-valina observam-se claras mudanças em modos torcionais do CO₂ e CH no intervalo para pressão da ordem de 3 GPa. Isto sugere fortemente uma mudança estrutural com modificações na ligação de hidrogênio (aqui visto por modificações na unidade CO₂). Infelizmente tal mudança não pode ser confirmada pela observação do modo de torção do

NH₃, que tem uma intensidade muito pequena. Outra modificação estrutural é indicada pelas várias mudanças no espectro, particularmente fortes na região espectral entre 2850 e 3100 cm⁻¹.

Como perspectivas futuras para a continuidade deste trabalho está o estudo dos modos normais de vibração da L-valina cristalina a temperaturas superiores aquelas conseguidas nesta Tese. De fato, o ponto de fusão da L-valina ocorre a uns quarenta graus acima do máximo valor obtido nos experimentos aqui apresentados. Medidas térmicas do tipo calorimetria diferencial de varredura será de muito valia para se descartar que próximo do ponto de fusão a L-valina realmente não apresente nenhuma mudança de fase estrutural.

Outro ponto que pode ainda ser melhor explorado é o efeito da pressão sobre o cristal. Como discutido no capítulo 5, alguns cristais de aminoácidos, como a α -glicina, são estáveis até incríveis 23 GPa. Para um cristal como a L-valina, que para pressões inferiores a 5 GPa apresenta duas mudanças estruturais, qual seria o efeito de se submetê-lo a pressões superiores a 10 GPa ou mesmo maiores pressões. Este é um ponto que fica em aberto e espera-se que seja explorado num futuro próximo.

Como perspectiva existe ainda um ponto que achamos que seja interessante. Como delineado no capítulo 4, a L-valina também sofre uma transição de fase a baixas temperaturas. Qual seria, então, o efeito de se aplicar baixa temperatura e altas pressões no material simultaneamente? Novas fases seriam atingidas? Estas questões ficam também como perspectivas para trabalhos futuros.