



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

ROCICLER OLIVEIRA HOLANDA

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DE L-TREONINA E D-
TREONINA SOB ALTAS PRESSÕES**

FORTALEZA-CE

JULHO DE 2014

Rocicler Oliveira Holanda

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DE L-TREONINA E D-
TREONINA SOB ALTAS PRESSÕES**

Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. José Alves de Lima Junior

DOUTORADO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA-CE

JULHO DE 2014

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

H669p Holanda, Rocieler Oliveira
Propriedades vibracionais de L-treonina e D-treonina sob altas pressões / Rocieler Oliveira
Holanda. – Fortaleza, 2014.
117 f.: il. color. enc.: 30 cm.

Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2014.
Orientação: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior.
Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

1. Aminoácidos. 2. Transição de fase. 3. Espectroscopia Raman. I. Lima Júnior, José
Alves de. II. Título.

Tese de Doutorado sob o título de Propriedades Vibracionais de L-Treonina e D-Treonina Sob Altas Pressões, defendida por Rocicler Oliveira Holanda em 22 de Julho de 2014 em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. José Alves de Lima Junior

Universidade Federal do Ceará

Orientador

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Josué Mendes Filho

Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva

Universidade Estadual do Ceará

Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira

Universidade Regional do Cariri

Dedicatória

Ao meu Deus, Senhor da minha vida.

Agradecimentos

- Ao meu Deus, por ter sido e ser a fonte de minha força tanto física quanto emocional, por todo seu imenso amparo e amor;
- À minha amada mãe, Noeme da Silva Oliveira Holanda, pelo seu amor incondicional, por toda compreensão, pelas palavras de força e sabedoria que sempre me concedeu, pelos valores que formam meu caráter como humildade e benevolência pelo próximo, tão indispensáveis nesta jornada da física;
- Ao meu marido Leandro Lopes Dias, por seu amor, compreensão e companherismo. Suas palavras sempre sábias edicaram mais ainda minha fé em Cristo, lembrando-me de que Ele está no controle de todas as coisas e é por Ele quem devo fazer sempre o meu melhor como profissional, para glorificar o nome Dele;
- Aos meus irmãos: Rogério Holanda, José Oséias e Marcos Holanda por todo apoio, sejam por conversas ou através de orações;
- Ao meu orientador Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior por sua compreensão nos momentos em que não podia está presente no departamento de física em virtude do meu trabalho como professora do estado do Ceará, pela confiança e disposição a ajudar no esclarecimento de dúvidas pertinentes a tese;
- Aos professores que compõem a banca examinadora por aceitar participar da avaliação e correção deste trabalho: Prof. Dr. Josué Mendes Filho, Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva, Prof. Dr. Alexandre Magno;
- Ao professor Dr. José de Arimatéia Freitas por ter crescido os cristais da forma D da treonina;
- À minha querida amiga Alcemira Conceição Oliveira, por tornar a jornada da física mais suave e por ser um exemplo de dignidade admirável e à minha amiga GraceKelly Saraiva por todo amor e incentivo que me prestou;

- Ao meu primo Emanuel Veras pelo companheirismo prestado à minha pessoa desde que iniciei a graduação em física;

- Aos queridos: José Robson Maia, Nádia Ferreira de Andrade, Janaína Sobreira, Diego Araújo Frota, Gardenia de Sousa Pinheiro, Cleânio Luz Lima, Eufrázio Júnior, Priscilla Noronha pela convivência, boas conversas e apoio mútuo;

- Às queridas Sandra de Oliveira e Soraya Lavor pelo apoio, cuidado e atenção prestados à minha pessoa,

- Finalmente, a CAPES pelo apoio financeiro.

“Tudo o que fizerem, façam de todo o coração, como para o Senhor, e não para os homens.” Colossenses 3:23

Resumo

Neste trabalho, cristais de treonina ($C_4H_9NO_3$) nas formas L e D foram submetidos à análises através da técnica de espectroscopia Raman. Inicialmente realizou-se uma identificação de todas as bandas Raman para as duas amostras por comparação com dados de outros trabalhos de espectroscopia Raman em aminoácidos. Em uma segunda etapa obteve-se os espectros do material variando o parâmetro termodinâmico de pressão hidrostática. Para a D-treonina a região espectral para os experimentos realizados em função da pressão hidrostática esteve no intervalo de frequência entre aproximadamente 30 cm^{-1} e 600 cm^{-1} e a variação da pressão entre $0,0\text{ GPa}$ e $8,5\text{ GPa}$. Os resultados mostram que o cristal de D-treonina sofreu duas transições de fase estruturais, primeiro no intervalo de pressão entre $1,9$ e $2,4\text{ GPa}$ e a segunda no intervalo de pressão entre $5,1$ e $6,0\text{ GPa}$. Os cristais da forma L foram revistos até a pressão de $27,0\text{ GPa}$ no intervalo de frequência entre aproximadamente 50 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} . Modificações associadas aos modos externos indicam que o material sofreu três transições de fase reversíveis: a primeira em $1,6\text{ GPa}$, a segunda em $9,2\text{ GPa}$ e uma terceira em $15,5\text{ GPa}$. A comparação com um trabalho anterior sobre o L-confórmero também é fornecida.

PALAVRAS-CHAVE: Treonina. Espectroscopia Raman. Pressão Hidrostática. Transição de Fase.

Abstract

In this work, crystals threonine ($C_4H_9NO_3$) in the forms L and D were subjected to analysis by Raman spectroscopy. Initially there was an attempt to identify all of the Raman bands for the two samples by comparison with data from other work Raman spectroscopy of amino acids. In a second step we obtained the spectra of the material by varying the thermodynamic parameter hydrostatic pressure. For the D-threonine spectral experiments for the hydrostatic pressure due region was in the range of frequencies between approximately 30 cm^{-1} and 600 cm^{-1} and the change in pressure between 0.0 GPa and 8.5 GPa. The results show that the crystal D-threonine undergone two structural phase transitions, the first pressure range between 1.9 and 2.4 GPa and the second pressure range between 5.1 and 6.0 GPa. The crystals of the L-form were reviewed by the pressure of 27.0 GPa in the frequency range between approximately 50 cm^{-1} and 3300 cm^{-1} . Changes associated with the external modes indicate that the material suffered three reversible phase transitions: the first at 1.6 GPa, 9.2 GPa in the second and a third at 15.5 GPa. A compared with a previous work on L-conformer is also provided.

KEY-WORDS: Threonine. Raman Spectroscopy. Hydrostatic Pressure. Phase Transition.

Sumário

Lista de Figuras.	i
Lista de Tabelas.	iv
INTRODUÇÃO.1
1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.7
1.1 Vibrações em cristais.7
1.2 Espectroscopia Raman.	14
1.3 Os aminoácidos.	20
1.4 Efeitos da aplicação de altas pressões hidrostáticas nos materiais.24
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	26
2.1 As amostras de D-treonina.	26
2.2 As amostras de L-treonina.	28
2.3 Experimentos de Espectroscopia Raman.	29
2.4 Espectroscopia Raman a Altas Pressões Hidrostáticas.31
3 CLASSIFICAÇÃO DOS MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DOS CRISTAIS L e D DA TREONINA.34
3.1 Estrutura Cristalina.35
3.2 Espectros Raman dos confórmeros L e D da treonina à temperatura e pressão ambiente.	36
3.2.1 Região espectral entre 40 cm⁻¹ e 650 cm⁻¹.	36
3.2.2 Região espectral entre 650 cm⁻¹ e 1220 cm⁻¹.	38
3.2.3 Região espectral entre 1320 cm⁻¹ e 1670 cm⁻¹.	40
3.2.4 Região espectral entre 2840 cm⁻¹ e 3240 cm⁻¹.	41

4 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO CRISTAL DE D-TREONINA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO HIDROSTÁTICA.	46
4.1 Região espectral entre 40 cm^{-1} e 210 cm^{-1}	46
4.2 Região espectral entre 120 cm^{-1} e 650 cm^{-1}	49
4.3 Considerações gerais sobre as transições de fase e reversibilidade.	56
4.4 Conclusões.	58
5 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO CRISTAL DE L-TREONINA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO HIDROSTÁTICA.	59
5.1 Região espectral entre 50 cm^{-1} e 250 cm^{-1}	59
5.2 Região espectral entre 120 cm^{-1} e 600 cm^{-1}	64
5.3 Região espectral entre 650 cm^{-1} e 1200 cm^{-1}	72
5.4 Região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1}	77
5.5 Região espectral entre 2840 cm^{-1} e 3240 cm^{-1}	81
5.6 Considerações gerais sobre as transições de fase e reversibilidade.	86
5.7 Comparação entre os resultados obtidos das duas formas estudadas da treonina.	88
5.8 Conclusões.	89
6 CONCLUSÕES.	90
7 PERSPECTIVAS.	91
APÊNDICE.	92
REFERÊNCIAS.	96

Lista de Figuras

Figura 1.1 Rede Monoatômica Unidimensional. A rede possui em sua célula unitária dois átomos de massas iguais a $m_1 = m_2 = m$. A constante de força entre cada átomo é considerada a mesma...	10
Figura 1.2 Relação de dispersão para rede linear infinita para átomos iguais...	11
Figura 1.3 Rede linear diatômica com átomos de massa M e m. A constante de força entre cada átomo é considerada a mesma...	12
Figura 1.4 Relação de dispersão para rede linear com dois átomos diferentes...	13
Figura 1.5 Ilustração de espectro Raman típico. As diferenças de intensidade entre as linhas anti-Stokes, Rayleigh e Stokes são expostas...	17
Figura 1.6 Espalhamento Raman. Interação da luz incidente, de energia $h\nu_0$, com a amostra e seu conseqüente espalhamento nas energias $h\nu_0 - h\nu_m$, $h\nu_0$ e $h\nu_0 + h\nu_m$...	19
Figura 1.7 Estrutura geral de um aminoácido com um radical R qualquer...	21
Figura 1.8 Estrutura zwitteriônica de um aminoácido com radical R qualquer...	22
Figura 1.9 Forma estereoquímica da valina...	23
Figura 2.1 Cristal de D-treonina...	26
Figura 2.2 Difrátograma obtido após o refinamento para a amostra de D-treonina...	28
Figura 2.3 Cristal de L-treonina...	28
Figura 2.4 Difrátograma, após o refinamento, para a L-Treonina...	29
Figura 2.5 Espectrômetro Jobin Yvon Triplemate T-64000 utilizado nas medidas Raman...	30
Figura 2.6 Representação ilustrada da montagem do experimento Raman na geometria de retroespalhamento...	30

Figura 2.7 Esquema representativo das partes que compõem a MDAC...	32
Figura 2.8 Representação esquemática da célula de pressão montada...	32
Figura 3.1 Estrutura química da L e D-treonina...	35
Figura 3.2 Espectros Raman dos cristais de D-treonina e L-treonina à temperatura e pressão ambiente na região espectral entre 40 cm^{-1} a 650 cm^{-1} ...	37
Figura 3.3 Espectros Raman dos cristais de D-treonina e L-treonina à temperatura e pressão ambiente na região espectral entre 650 cm^{-1} a 1220 cm^{-1} ...	39
Figura 3.4 Espectros Raman dos cristais de D-treonina e L-treonina à temperatura e pressão ambiente na região espectral entre 1320 cm^{-1} a 1670 cm^{-1} ...	40
Figura 3.5 Espectros Raman dos cristais de D-treonina e L-treonina à temperatura e pressão ambiente na região espectral entre 2840 cm^{-1} a 3240 cm^{-1} ...	42
Figura 4.1 Espectros Raman do cristal de D-treonina para diversos valores de pressão na região espectral entre 40 cm^{-1} e 210 cm^{-1} ...	48
Figura 4.2 Gráfico do número de onda versus pressão para o cristal de D-treonina na região espectral entre 40 cm^{-1} e 210 cm^{-1} ...	49
Figura 4.3 Espectros Raman do cristal de D-treonina para diversos valores de pressão na região espectral entre 120 cm^{-1} e 500 cm^{-1} ...	51
Figura 4.4 Espectros Raman do cristal de D-treonina para diversos valores de pressão na região espectral entre 500 cm^{-1} e 650 cm^{-1} ...	52
Figura 4.5 Gráfico do número de onda versus pressão para o cristal de D-treonina na região espectral entre 120 cm^{-1} e 650 cm^{-1} ...	53
Figura 4.6 Comparação entre compressão e a descompressão dos espectros Raman do cristal de D-treonina...	57
Figura 5.1 Espectros Raman do cristal de L-treonina para diversos valores de pressão na região espectral entre 50 cm^{-1} e 250 cm^{-1} ...	61
Figura 5.2 Gráfico do número de onda versus pressão para o cristal de L-treonina na região espectral entre 50 cm^{-1} e 250 cm^{-1} ...	62

Figura 5.3 Espectros Raman do cristal de L-treonina para diversos valores de pressão na região espectral entre 120 cm^{-1} e 600 cm^{-1} ...	65
Figura 5.4a Gráfico do número de onda versus pressão para o cristal de L-treonina na região espectral entre 120 cm^{-1} e 600 cm^{-1} ...	69
Figura 5.4b Gráfico do número de onda versus pressão para o cristal de L-treonina na região espectral entre 120 cm^{-1} e 600 cm^{-1} ...	69
Figura 5.5 Espectros Raman do cristal de L-treonina para diversos valores de pressão na região espectral entre 650 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} ...	74
Figura 5.6 Gráfico do número de onda versus pressão para o cristal de L-treonina na região espectral entre 650 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} ...	75
Figura 5.7 Espectros Raman do cristal de L-treonina para diversos valores de pressão na região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} ...	78
Figura 5.8 Gráfico do número de onda versus pressão para o cristal de L-treonina na região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} ...	79
Figura 5.9 Espectros Raman do cristal de L-treonina para diversos valores de pressão na região espectral entre 2840 cm^{-1} e 3240 cm^{-1} ...	83
Figura 5.10 Gráfico do número de onda versus pressão para o cristal de L-treonina na região espectral entre 2840 cm^{-1} e 3840 cm^{-1} ...	84
Figura 5.11 Espectros Raman do cristal de L-treonina variando-se a pressão de 27,0 GPa até 0,0 GPa (descompressão)...	87
Figura 5.12 Gráfico comparativo com os espectros Raman para as formas D e L da treonina com o primeiro valor de pressão ligeiramente acima do valor de pressão onde ocorreu a primeira transição de fase estrutural....	88

Lista de tabelas

Tabela 3.1 Dados comparativos entre as frequências bem como a classificação dos modos vibracionais da D-treonina, da L-treonina e do primeiro trabalho do confórmero L segundo a referência [43]..43
Tabela 4.1 Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal de D-treonina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 40 cm^{-1} e 650 cm^{-1}	55
Tabela 5.1 Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal de L-treonina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 40 cm^{-1} e 250 cm^{-1}	63
Tabela 5.2a Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal de L-treonina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 100 cm^{-1} e 600 cm^{-1}	70
Tabela 5.2b Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal de L-treonina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 100 cm^{-1} e 600 cm^{-1}	71
Tabela 5.3 Coeficientes dos ajustes ($\omega = \omega_0 + \beta P + \alpha P^2$) para os modos Raman do cristal de L-treonina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 650 cm^{-1} e 1200 cm^{-1}	76
Tabela 5.4 Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal de L-treonina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1}80
Tabela 5.5 Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal de L-treonina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 2840 cm^{-1} e 3240 cm^{-1}85

INTRODUÇÃO

Os aminoácidos são moléculas orgânicas que representam a menor unidade elementar na constituição de uma proteína e, portanto, formam as bases moleculares dos organismos vivos. Nos últimos anos, um crescente interesse nas propriedades vibracionais e estruturais de cristais de aminoácidos tem sido observado [1]. Um dos motivos se deve ao fato destes constituírem sistemas moleculares em que as interações de forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio (sendo as mais comuns da forma $N^+ - H \cdots O$, que é estabelecida entre um grupo amina de uma molécula com um grupo carboxílico de outra) desempenham papéis importantes na estabilidade de sua estrutura cristalina; neste caso, o aminoácido assume uma conformação de estrutura bipolar zwitteriônica [2]. Outro ponto importante diz respeito a possibilidade de produção de polimorfos sob altas pressões, que tem sido muito relevante nas ciências farmacêuticas [3]. Dentre os diversos aspectos relacionados ao polimorfismo podemos mencionar a tentativa de se encontrar experimentalmente ou prever teoricamente todos os possíveis polimorfos de determinado composto ou até mesmo de ainda se descobrir experimentalmente ou prever quais os polimorfos que serão desenvolvidos sob condições experimentais especiais. E ainda, os espectros vibracionais das moléculas dos aminoácidos servem para obter informações sobre a conformação molecular e fornecer percepções para a topologia de moléculas mais complexas [1].

Os primeiros trabalhos sobre a estabilidade de cristais de aminoácidos sob condições de altas pressões apareceram no final da década de 90 [4] como resultados de estudos realizados pelo grupo de espalhamento Raman do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. Desde então, vários outros laboratórios, notadamente na Rússia e na Índia também se dedicam a pesquisas sobre o assunto. Com isto observa-se que nos últimos anos, muitos estudos com cristais de aminoácidos submetidos à variação de pressão hidrostática, como objeto de pesquisa, foram realizados e em virtude disto uma série de resultados já é conhecido [3-19].

Dentre estas pesquisas podemos citar a glicina, considerado o mais simples aminoácido por possuir a menor quantidade de átomos em sua forma molecular e não possuir quiralidade. A forma α da glicina cristaliza-se em uma estrutura monoclinica pertencendo ao grupo espacial ($P2_1/n$) [20]; a forma β também se cristaliza numa estrutura monoclinica e pertence ao grupo espacial ($P2_1$) [21], no entanto a forma γ é encontrada numa estrutura

trigonal e pertence ao grupo espacial ($P3_1$) [22]. Quando estes polimorfos da glicina são submetidos a altas pressões, com exceção da forma α , uma série de diferentes polimorfos é observada. A α -glicina mostrou-se estável até pressões de 23 GPa [23], visto que não foi observada nenhuma modificação estrutural quando esta foi submetida até a este valor de pressão de 23 GPa, sendo portanto a justificativa fornecida para esta estabilidade pelos autores da pesquisa de que para este composto existe uma dificuldade de rearranjo de camadas duplas de ligações de hidrogênio presentes na estrutura cristalina do mesmo.

Para a forma β da glicina, analisada por espectroscopia Raman, foi observada uma transição de fase reversível em 0,76 GPa sem a presença de histerese [24]. Esta transição foi caracterizada principalmente por descontinuidades nos gráficos número de onda *versus* pressão ($d\omega/dp$) relacionadas ao modo de vibração do *rocking* do grupo NH_3^+ . No caso da glicina na forma γ observou-se através de experimentos de difração de raios-X uma transição de fase em 2,7 GPa caracterizada por uma abrupta modificação de volume da célula unitária, no entanto tal transição não é completa até 7,8 GPa [25]. É interessante comentar que a partir do valor da transição de fase, 2,7 GPa, uma nova fase foi observada, denominada fase δ . Porém, esta não desaparece por completo ao ser realizada a descompressão na amostra; ou seja, a transição da fase γ da glicina para a fase δ não é totalmente reversível [26]. Posteriormente, através de medidas de espalhamento Raman sob altas pressões, foi observado o aparecimento de uma nova fase para a glicina em 0,62 GPa, denominada fase ζ , durante a descompressão das fases γ e δ [6].

Dentre os aminoácidos quirais (levógiros e dextrógiros), a alanina é considerado o mais simples e já foi amplamente estudado. Quando no estado sólido, tanto a L-alanina quanto a D-alanina cristalizam-se numa estrutura ortorrômbica, pertencendo ao grupo espacial $P2_12_12_1$ (D_2^4) [27, 28]. Sob altas pressões com experimentos de espectroscopia Raman se observou para a l-alanina uma transição de fase estrutural em torno de 2,3 GPa [29]. Esta foi caracterizada por mudanças principalmente na região de baixa frequência, associada aos modos da rede como: o aparecimento de uma nova banda em torno de 120 cm^{-1} , o aumento da intensidade de uma banda associada ao modo da rede posicionada em 41 cm^{-1} e a perda de intensidade de outra banda, também identificada como modo da rede, situada em torno de 49 cm^{-1} . Entretanto, resultados de difração de raios-X bastante recentes, ano de 2010 [30], correlacionam os resultados obtidos no experimento como mudanças conformacionais do grupo amina. Adicionalmente, os resultados obtidos para o cristal de L-alanina por espectroscopia Raman sob altas pressões, até 12,3 GPa, implicaram em uma mudança contínua nas interações intermoleculares, e não exatamente numa transição de fase estrutural.

Em torno de 2,0 GPa, Tumanov et al. [30] observaram que os parâmetros de rede a e b se tornaram acidentalmente iguais entre si, porém permanecendo numa estrutura ortorrômbica com o mesmo grupo espacial $P2_12_12_1$. Estes resultados contradizem com os obtidos por Olsen et al [31] que interpretaram os resultados de difração de raios-X como consequência de uma transição de fase em torno de 2,0 GPa, da fase ortorrômbica para a fase tetragonal; sugeriram ainda uma possível segunda transição de fase entre 8,6 GPa e 10 GPa, como sendo uma transição estrutural que leva o cristal de L-alanina da fase tetragonal para a fase monoclinica.

É interessante mencionar que o cristal de D-alanina possui um comportamento diferente do que foi reportado para L-alanina sob condições de altas pressões. Um estudo por espectroscopia Raman sob altas pressões, até 14 GPa, para a forma D do aminoácido alanina, revelou dentre as várias regiões espectrais analisadas duas transições de fase nas faixas de pressão: de 1,5 a 1,8 GPa e de 3,6 a 4,4 GPa [32] uma vez que para a L-alanina, de acordo com a literatura, sofre transições de fase induzidas por pressão acima de 2 GPa [29] e para alguns autores a L-alanina é estável a esta pressão [30,33]. Segundo a referência [32] a primeira transição de fase no cristal de D-alanina foi caracterizada por alterações nos modos da rede dentre elas: o *splitting* de uma banda centrada em 130 cm^{-1} em 1,8 GPa, outra banda em 160 cm^{-1} que duplica no mesmo valor de pressão e o dobramento do modo em 320 cm^{-1} devido a deformações no esqueleto do aminoácido também em 1,8 GPa. Já a segunda transição de fase foi caracterizada principalmente pelo aparecimento de uma banda em 70 cm^{-1} e o *splitting* de uma banda centrada em 1230 cm^{-1} acima de 3 GPa.

Outra situação interessante acontece com o aminoácido metionina, que possui enxofre em sua composição, quando submetido a altas pressões. Quando no estado sólido, tanto a L-metionina quanto a D-metionina cristalizam-se numa estrutura monoclinica, pertencendo ao grupo espacial $P2_1$ (C_2^2). Porém a forma L apresenta 4 moléculas por célula unitária enquanto que a forma D apresenta 8 moléculas por célula unitária [34, 35]. A forma L da metionina foi analisada por espectroscopia Raman até pressões de 4,7 GPa, de modo que neste estudo foi observada apenas uma transição de fase: em 2,1 GPa com a presença de uma histerese de 0,8 GPa. Tal transição foi caracterizada principalmente pelo surgimento de um pico bastante intenso em aproximadamente 670 cm^{-1} , ou seja, na região espectral entre uma banda característica da vibração de estiramento CS e uma banda característica da vibração do tipo *wagging* do CO_2^- [34].

A forma D do aminoácido metionina quando submetida a altas pressões, até 7 GPa, através da técnica de espectroscopia Raman revelou dentre as várias regiões espectrais analisadas a ocorrência de duas transições de fase: uma, em aproximadamente 2 GPa, e uma

segunda em aproximadamente 2,5 GPa, onde a segunda transição apresentou uma histerese de 1,06 GPa [35]. Observe que os valores de pressão onde ocorreram as transições de fase para o cristal de D-metionina estão dentro do limite de pressão estudado para a L-metionina. Porém ao contrário desta, foram observadas duas transições de fase ao invés de uma transição de fase. Segundo Melo [35] tal fato ocorreu porque a D-metionina apresenta um empacotamento maior em relação à L-metionina refletindo diretamente em ligações intermoleculares de hidrogênio mais curtas do que as do monocristal de L-metionina e conseqüentemente numa sensibilidade maior aos efeitos da pressão.

Em relação ao estudo de cristais de aminoácidos racêmicos sob altas pressões poucas pesquisas foram realizadas quando comparada à pesquisa de aminoácidos quirais. Dentre estas podemos mencionar a DL-alanina, que se cristaliza em uma estrutura ortorrômbica e pertence ao grupo espacial $Pna2_1(C_{2v}^9)$ [36]. As propriedades vibracionais do cristal de dl-alanina foram investigadas para pressões superiores a 10 GPa. Os autores do estudo relataram que este cristal sofreu quatro transições de fase em: 1,0 GPa e entre 1,7 e 2,3 GPa, outra entre 6,0 e 7,3 GPa e a última no intervalo entre 11,6 e 13,2 GPa. Nesta última transição de fase foram observadas modificações nos modos da rede, deslocamento para menor número de onda de bandas associadas com o estiramento do grupo CCH_3 e um aumento da largura de linha das bandas associadas com o *wagging* do grupo CO_2 . Todas essas transições se mostraram reversíveis [37].

Outro exemplo é a leucina. O cristal de DL-leucina, foi estudado por medidas de espalhamento Raman em função da pressão hidrostática até 4,9 GPa [38]. O estudo mostrou a presença de apenas uma transição de fase em torno de 2,4 GPa, caracterizada principalmente pelo surgimento e a separação de bandas na região dos modos externos e descontinuidades das curvas de número de onda *versus* pressão de quase todas as bandas observadas. Diferentemente do comportamento do cristal de L-leucina [39], que também foi investigado sob altas pressões por espectroscopia Raman até cerca de 6,0 GPa, em que este apresentou duas transições de fase: a primeira entre 0,0 e 0,5 GPa e a segunda entre 0,8 e 1,5 GPa. Elas são caracterizadas pelo desaparecimento de modos da rede, desaparecimento de bandas na região dos modos internos e separação de algumas bandas na região de alta frequência. Com isso, o cristal de DL-leucina mostrou-se mais estável que o cristal de L-leucina.

O comportamento dos cristais de L-valina [40] e DL-valina [41] também foram investigados em experimentos de espalhamento Raman sob altas pressões. Uma transição de fase em torno de 3,0 GPa foi observada em ambos confórmeros e uma segunda, aproximadamente em 5 GPa, só está presente no cristal de L-valina. É válido mencionar que

apesar de ser o mesmo valor de pressão onde ocorre a transição de fase para ambos os confôrmeros, as modificações nos espectros Raman induzidos pela variação de pressão hidrostática são diferentes. Na forma de DL-valina observou-se descontinuidades no gráfico $\omega \times P$ para alguns modos, alterações na intensidade das bandas associadas ao modo libracional das ligações $N^+ - H \cdots O$ em comparação com a intensidade do *rocking* do grupo COO, e da separação das bandas associadas aos modos de deformações do esqueleto. No cristal de L-valina também foram observadas descontinuidades no gráfico $\omega \times P$ na frequência de bandas associadas aos modos da rede, porém a principal alteração está na intensidade das bandas relacionadas com os modos de estiramento dos grupos CH e CH₂, e a banda em que houve separação estava associada ao *rocking* do grupo do COO.

Pelas informações referidas percebemos que não há uma norma ou regra a seguir para deduzir resultados de alguns confôrmeros, por isso é muito importante comparar o comportamento das formas (L-aminoácido, D-aminoácido e DL-aminoácido) de cada aminoácido para tentar compreender melhor os mecanismos que regulam a estabilidade de um determinado cristal.

O aminoácido estudado nesta tese é a treonina. Este é considerado um aminoácido essencial, ou seja, não pode ser produzido pelo corpo humano, sendo apenas adquirido pela ingestão de alimentos de origem vegetal ou animal. Além disso, a treonina auxilia no equilíbrio do sistema nervoso central, do sistema imunológico, bem como no fortalecimento dos ossos e esmalte dentário e ainda pode acelerar a cicatrização de uma ferida ou a recuperação de uma lesão [42]. O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades vibracionais dos cristais de L-treonina e D-treonina quando submetidos a altas pressões através da espectroscopia Raman, bem como realizar uma comparação entre as propriedades vibracionais dos mesmos. Dessa forma a presente tese se destina a contribuir para ampliar o rico quadro de fases apresentado pelos aminoácidos cristalinos em função da pressão. É válido ressaltar que as propriedades vibracionais da forma L do cristal de treonina foram estudadas na década de 90 [43] em um experimento de espectroscopia Raman para pressões de até 4,24 GPa, onde se utilizou uma mistura de alcoóis (metanol e etanol) como meio compressor. Silva et al. [43] observaram duas transições de fase estruturais: entre 2,03 e 2,24 GPa e entre 2,69 e 2,88 GPa; caracterizadas principalmente por mudanças na região dos modos da rede. No presente trabalho se obtiveram pressões de até 27 GPa para a forma L e se utilizou um meio compressor diferente do que foi utilizado na primeira pesquisa; e para a forma D do cristal de treonina foram registradas pressões de até 8,5 GPa.

No capítulo 1 desta tese será apresentada uma discussão teórica sobre vibrações em cristais, espalhamento Raman e aminoácidos e no capítulo 2 se apresenta o método pelo qual se obtiveram as amostras analisadas nesta tese bem como uma breve descrição do aparato experimental utilizado nas medidas de espectroscopia Raman sob altas pressões. As propriedades estruturais e vibracionais, bem como a classificação dos modos normais de vibração para a D-treonina e para a L-treonina se encontram no capítulo 3 desta tese. Os resultados obtidos em função da variação de pressão hidrostática para o cristal de D-treonina encontram-se no capítulo 4 e no capítulo 5 encontram-se os resultados obtidos em função da variação de pressão hidrostática para o cristal de L-treonina. Finalmente, após o capítulo 5 se apresentam as conclusões e perspectivas futuras deste trabalho.

1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos que guiarão o entendimento dos resultados experimentais que serão propostos no decorrer desta tese.

1.1 Vibrações em cristais

Quando um fóton incide sobre um cristal ele pode criar ou destruir um fônon, sendo este considerado como o quantum de energia que separa os níveis vibracionais de energia da rede cristalina. De maneira que se compreende por vibração da rede tanto os modos internos, característicos de um agrupamento molecular, quanto os modos externos, movimentos tipo translação ou rotação de íons ou de agrupamentos moleculares.

Os cristais são formados por um arranjo regular de átomos. Tal arranjo, que pode se repetir ao longo do cristal, compõe uma célula unitária. Quando esta célula unitária possui um volume mínimo, esta é denominada de célula primitiva. No entanto nem sempre a célula primitiva contém a simetria completa de uma rede cristalina por isso é necessário definir uma célula unitária que apresente a simetria completa da rede; tais células são conhecidas como células de Bravais ou redes de Bravais [44].

Para um cristal deve-se considerar as vibrações de cada átomo influenciando os átomos vizinhos, ou seja, os movimentos oscilatórios na rede cristalina. Em virtude da periodicidade do arranjo de átomos os modos vibracionais corresponderão à ondas de deslocamentos que percorrem o cristal, constituindo as vibrações da rede.

Estas vibrações da rede, ou seja as vibrações dos átomos, (moléculas ou íons), com certa frequência, irão acarretar uma onda que se propaga na rede e cujo comprimento de onda dependerá da diferença de fase entre uma célula e sua vizinha. Quando o deslocamento dos átomos ocorrer paralelamente à direção de propagação da onda, apresentam-se as denominadas ondas longitudinais; caso este deslocamento seja perpendicular à direção de propagação da onda ocorrerão as ondas transversais.

Para que ocorra interação entre as vibrações da rede e a radiação eletromagnética é imprescindível que as vibrações da rede tenham comprimento de onda comparável ao da radiação, cujo comprimento de onda é da ordem de 10^5 \AA no infravermelho e $5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ no visível. No entanto só ocorrem interações com vibrações da rede de longo comprimento de onda, haja vista que a dimensão da célula unitária no cristal é da ordem de 10 \AA a 100 \AA [45].

Entre células adjacentes as vibrações de longo comprimento de onda estarão em fase; sendo ainda conhecidas como modos óticos por sua capacidade de interação com a radiação eletromagnética. As vibrações da rede são descritas em termos do vetor de onda \mathbf{k} , e de λ , número de onda, cujo módulo é:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (1.1)$$

sendo sua direção a da propagação do movimento ondulatório na rede cristalina.

A frequência de um modo qualquer e o comprimento de onda de sua propagação na rede estão relacionados pela relação de dispersão. A chamada curva de dispersão é uma representação gráfica da frequência do modo considerado em função de \mathbf{k} , o vetor de onda.

Se n é o número de átomos da célula unitária, onde cada átomo tem três coordenadas espaciais x , y e z , existirão $3n$ modos normais onde cada um destes está associado com um ramo da curva de dispersão. Três destes modos compõem os ramos acústicos. Quando \mathbf{k} for igual a zero, comprimento de onda infinito, os modos acústicos terão frequência nula correspondendo à translações em todo o cristal. Os $3n-6$ modos restantes compõem os ramos óticos ativos no Raman e no infravermelho.

Seja a a dimensão da célula unitária na Figura 1.1, a qual define o menor comprimento de onda para vibração da rede. Supondo que as células unitárias vibram fora de fase, de tal modo que:

$$\lambda = 2a, \quad (1.2)$$

resultará em

$$k = \frac{\pi}{a}. \quad (1.3)$$

Uma região entre $-\pi/a$ e $+\pi/a$, definida pela relação de fases entre células adjacentes, é conhecida como primeira zona de Brillouin. As vibrações com \mathbf{k} igual a zero se encontram no centro da primeira zona de Brillouin [45].

Considerando a propagação das ondas ao longo do eixo x , lembrando que tal propagação considera a diferença de fase entre modos vibracionais em células unitárias adjacentes, pode-se escrever a equação do movimento como:

$$s = A \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi x}{\lambda} - \Phi \right), \quad (1.4)$$

com

$$\Phi = 2\pi vt = \omega t, \quad (1.5)$$

sendo ω a frequência angular. A equação (1.4) pode ser reescrita como:

$$s = A \operatorname{sen}(kx - \omega t) \quad (1.4a)$$

ou em uma forma mais geral

$$s = A \exp[i(kx - \omega t)]. \quad (1.4b)$$

Considerando o caso de ondas longitudinais se propagando numa rede linear infinita composta de átomos iguais, onde estes átomos se movimentam uns contra os outros como se fossem ligados por molas. Pode-se escrever a equação do movimento como:

$$s_r = A \exp[i(kra - \omega t)]. \quad (1.6)$$

Para encontrar a relação de dispersão considere que os átomos, de massa m , são ligados por molas com constantes de força f (Figura 1.1) e que as interações aconteçam com os primeiros átomos vizinhos; de maneira que se pode aplicar as leis de Newton e de Hooke:

$$m\ddot{s}_r = -m\omega^2 s_r = -f[(s_r - s_{r-1}) - (s_{r+1} - s_r)]; \quad (1.7)$$

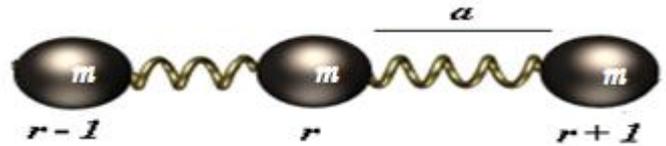


Figura 1.1 Rede Monoatômica Unidimensional. A rede possui em sua célula unitária dois átomos de massas iguais a $m_1 = m_2 = m$. A constante de força entre cada átomo é considerada a mesma.

retirando o valor de ω^2

$$\omega^2 = \frac{f}{m} \left(2 \frac{s_r}{s_r} - \frac{s_{r+1}}{s_r} - \frac{s_{r-1}}{s_r} \right). \quad (1.8)$$

Substituindo os valores de s pelos da equação (1.8):

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{f}{m} \{ 2 - \expi[k(r+1)a - kra] - \expi[k(r-1)a - kra] \} = \\ &= \frac{f}{m} [2 - \exp(ika) - \exp(-ika)] = 2 \frac{f}{m} [1 - \cos(ka)] = 4 \frac{f}{m} \text{sen}^2 \left(\frac{ka}{2} \right). \end{aligned} \quad (1.9)$$

Retirando a raiz da equação (1.9) se obtém a relação de dispersão para ondas longitudinais propagando-se numa rede linear infinita composta por átomos iguais:

$$\omega = \pm 2 \sqrt{\frac{f}{m}} \text{sen} \left(\frac{ka}{2} \right). \quad (1.10)$$

A representação da relação de dispersão no intervalo de $-\pi/a$ a $+\pi/a$ se encontra na Figura 1.2:

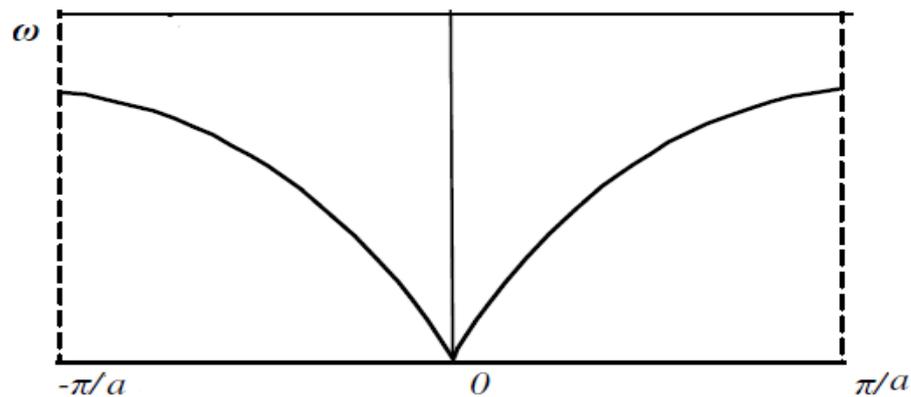


Figura 1.2 Relação de dispersão para rede linear infinita para átomos iguais.

Na equação (1.10) o sinal positivo significa propagação da onda para a direita enquanto que o sinal negativo indica propagação da onda para a esquerda. Para $k = 0$ ou $2\pi/a$ ($-2\pi/a$) a função se anula, e em $k = \pi/a$ ($-\pi/a$) possui valor máximo. Se k for muito pequeno aparecerá uma onda acústica de comprimento de onda longo; quando o comprimento de onda vai diminuindo chega-se ao valor limite $2 (f/m)^{1/2}$.

Quando os átomos vizinhos se movem em oposição de fase se tem que $|\mathbf{k}| = \pi/a$, ou seja $\lambda = 2a$, e portanto a velocidade de grupo, $(d\omega/dk)$, que é proporcional a $\cos(ka/2)$ se anula; neste caso se tem uma onda estacionária e a velocidade de fase apresenta uma grande dispersão para os comprimentos de onda nesta região. O intervalo $-\pi/a < k < +\pi/a$ contém todos os valores de frequência, portanto, abrangendo todo o espectro. Tal intervalo é denominado de primeira zona de Brillouin.

Para o caso em que a rede linear é formada com dois átomos diferentes (Figura 1.3), com massas M e m onde M é maior que m , separados por uma distância a e com isso a distância de repetição da rede será $2a$, considerando ainda que uma perturbação longitudinal se propaga ao longo do cristal, é possível escrever a equação para o deslocamento destes átomos como:

$$s_r = A \exp[i(2kra - \omega t)] \quad (1.11a)$$

$$s_{r-1} = B \exp[i(2k(r+1)a - \omega t)]. \quad (1.11b)$$



Figura 1.3 Rede linear diatômica com átomos de massa M e m . A constante de força entre cada átomo é considerada a mesma.

Tomando o procedimento descrito anteriormente se apresentam as equações de movimento como:

$$m\omega^2 s_r = f[2s_r - s_{r+1} - s_{r-1}] \quad (1.12a)$$

$$M\omega^2 s_{r+1} = f[2s_{r+1} - s_{r+2} - s_r] \quad (1.12b)$$

Substituindo os valores de (1.11a) em (1.12a) e (1.11b) em (1.12b) e dividindo cada equação respectivamente por s_r e s_{r+1} obtém-se:

$$m\omega^2 = f \left(2 - \frac{B}{A} \exp(iKa) - \frac{B}{A} \exp(-iKa) \right) \quad (1.13a)$$

$$M\omega^2 = f \left(2 - \frac{A}{B} \exp(iKa) - \frac{A}{B} \exp(-iKa) \right) \quad (1.13b)$$

ou

$$A(2f - m\omega^2) = 2Bf \cos(Ka) \quad (1.14a)$$

$$B(2f - M\omega^2) = 2Af \cos(Ka). \quad (1.14b)$$

Disto segue a relação de dispersão dada por:

$$\omega^2 = f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm f \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4\text{sen}^2(Ka)}{mM} \right]^{1/2}, \quad (1.15)$$

onde além das duas raízes que são correspondentes à onda se deslocam para a direita ou para a esquerda, existem duas raízes de ω para cada \mathbf{k} . Estas últimas estão representadas na Figura 1.4.

Na Figura 1.4 o ramo inferior, encontrado pela solução da equação (1.15) para o sinal negativo, é denominado como ramo acústico; e o ramo superior, encontrado através da solução desta mesma equação (1.15) para o sinal positivo, corresponde ao ramo ótico. Nesta situação, em virtude da rede se repetir periodicamente na distância de $2a$, o intervalo definido para a primeira zona de Brillouin é dado por $|\mathbf{k}| \leq \pi/2a$. Quando $k = 0$ as raízes são:

$$\omega = 0 \quad (\text{ponto zero na figura 1.4}) \text{ para o ramo acústico e} \quad (1.16a)$$

$$\omega = \sqrt{2f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)} \quad (\text{ponto A na figura 1.4}) \text{ para o ramo ótico.} \quad (1.16b)$$

Quando $k = \pi/2a$ a equação (1.15) se torna:

$$\omega^2 = f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm f \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4}{mM} \right]^{1/2} = f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right), \quad (1.17)$$

e as raízes são dadas por:

$$\omega = \sqrt{\frac{2f}{M}} \quad (\text{ponto B na figura 1.4}) \text{ para o ramo acústico e} \quad (1.18a)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2f}{m}} \quad (\text{ponto C para na figura 1.4}) \text{ pra o ramo ótico.} \quad (1.18b)$$

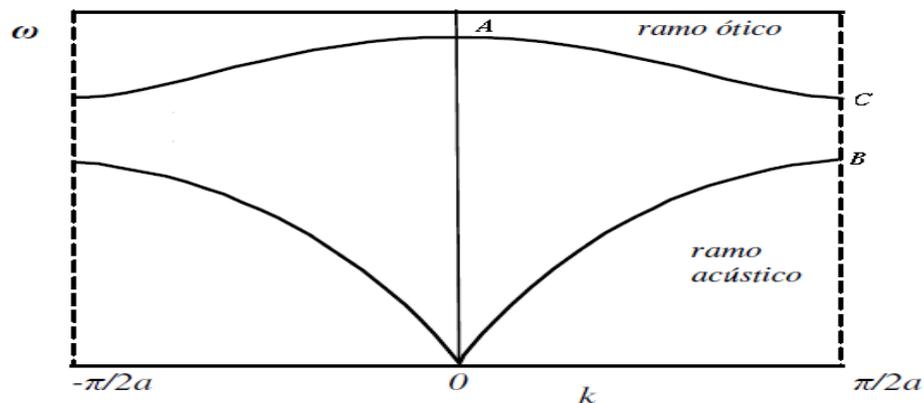


Figura 1.4 Relação de dispersão para rede linear com dois átomos diferentes.

Estes resultados indicam que no ramo acústico a frequência máxima, quando $k = \pi/2a$, depende da massa do átomo mais pesado, enquanto que no ramo ótico a frequência depende da massa do átomo mais leve para este mesmo valor de k . Para que a frequência do ramo ótico dependa das duas massas é necessário que a frequência esteja em seu valor máximo, isto ocorre quando $k = 0$.

Para uma rede multiatômica e tridimensional existirá um maior número de modos vibracionais. Caso existam agrupamentos moleculares no sólido pode-se considerar vibrações entre as moléculas como um todo, isto acarreta modos translacionais ou movimentos tipo rotação. Tais movimentos são considerados como os modos rotacionais ou libracionais e constituem parte dos modos externos. Dentro destes agrupamentos o movimento vibracional dos átomos origina os modos internos. O acoplamento entre estes agrupamentos, cujos movimentos podem ter diferentes fases, juntamente com a periodicidade na rede cristalina definem a relação de dispersão, produzindo novos modos óticos [45,46].

1.2 Espectroscopia Raman

De um modo geral a espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, onde a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas é considerada como um de seus principais objetivos.

Com isto o espalhamento Raman é considerado como uma forma fundamental de espectroscopia molecular. Este, juntamente com a absorção do infravermelho, é utilizado para obter informações sobre a estrutura e as propriedades das moléculas e de suas propriedades vibracionais. No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação. Os grupos moleculares ou as redes que formam um cristal são caracterizados por um número de modos vibracionais determinados pelas massas dos átomos constituintes, das forças interatômicas e da geometria de sua disposição [46].

As vibrações modificam o momento de dipolo dielétrico dos grupos, e como uma consequência, a absorção da radiação eletromagnética ocorre, tipicamente na região de

número de onda de $10^4 \text{ cm}^{-1} - 10^2 \text{ cm}^{-1}$ correspondente para o domínio da espectroscopia no infravermelho.

Similarmente, quando a luz de frequência ν_0 passa através de um meio transparente, seu campo elétrico faz a distribuição local das cargas elétricas vibrarem. Estes elétrons oscilantes se comportam como dipolos elétricos emissores de luz difusa com a mesma frequência da radiação incidente: este é o espalhamento Rayleigh.

Ocorrendo um acoplamento entre a polarizabilidade elétrica e os modos vibracionais do meio, a energia dos fótons espalhados pode ser aumentada pela liberação da energia vibracional do meio (linhas anti-Stokes) ou diminuída pela absorção da energia vibracional do meio (linhas Stokes). Tal evento é conhecido como espalhamento Raman. Com isso a luz difusa, ao passar por um espectrômetro, apresenta um espectro Raman, no qual as linhas espectrais adicionais (denominadas bandas ou picos) são alteradas em relação à linha Rayleigh por uma quantidade correspondente à energia dos diferentes modos vibracionais acoplados.

A seguir se apresenta uma formulação matemática para o processo descrito acima. Classicamente pode-se escrever o vetor do momento de dipolo induzido como:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}, \quad (1.19)$$

sendo α a polarizabilidade da molécula e \mathbf{E} o vetor do campo elétrico da radiação incidente. Para cada modo normal da molécula a polarizabilidade, α , deve variar em relação às coordenadas normais desta. No entanto, considerando q como a única coordenada normal do sistema em estudo, é possível escrever α num desenvolvimento em série de tal coordenada interna:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \dots \quad (1.20)$$

Supondo que a coordenada q e o campo \mathbf{E} sejam descritos por:

$$q = q_0 \cos(2\pi \nu_m t) \quad (1.21)$$

e
$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (1.22)$$

onde ν_m é a frequência vibracional e ν_0 a frequência da radiação incidente. Então, o momento de dipolo induzido será:

$$P = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \cos(2\pi \nu_m t). \quad (1.23)$$

Para uma pequena variação da coordenada q os termos de ordem mais alta podem ser desprezados. Utilizando em (1.23) a seguinte relação:

$$\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)] \quad (1.24)$$

se obtém que:

$$P = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_m)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_m)t] \}. \quad (1.25)$$

Com relação à equação (1.25), o primeiro termo, correspondente ao espalhamento Rayleigh, contém apenas a frequência da radiação incidente; no segundo aparecem as radiações espalhadas com frequência $\nu_0 + \nu_m$ (espalhamento ou linha anti-Stokes) e $\nu_0 - \nu_m$ (espalhamento ou linha Stokes).

Para que os últimos termos da equação (1.25) tenham contribuição é necessário que haja variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio, ou seja: $(d\alpha/dq)_0$ seja diferente de zero. E em relação à linha Rayleigh, aparece no espectro uma banda do lado de frequências mais baixas, a Stokes, e uma do lado de frequências mais altas, a anti-Stokes. Observa-se que a intensidade da linha Stokes é maior do que a linha anti-Stokes; tal comportamento pode ser explicado quando se recorre ao modelo quântico. Veja um esquema ilustrativo de um espectro Raman típico:

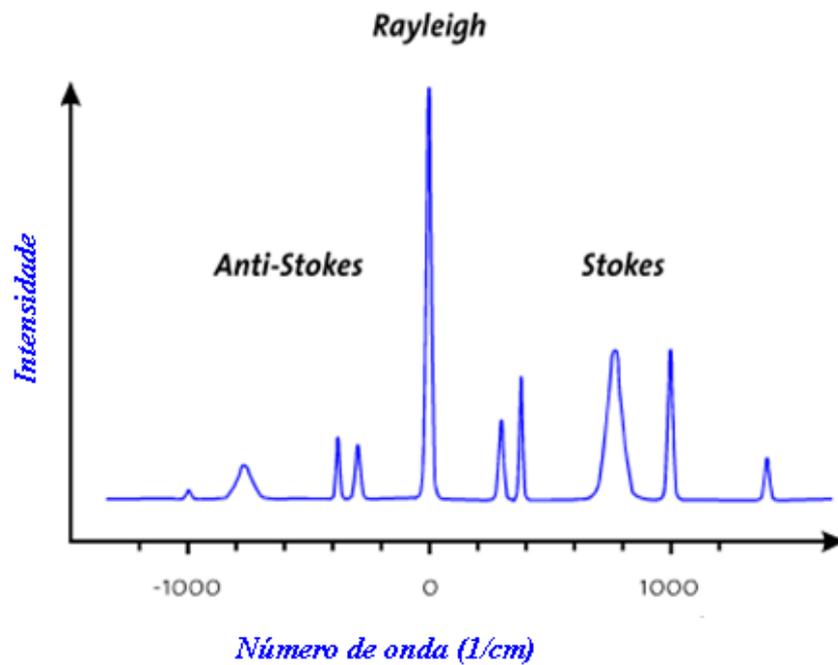


Figura 1.5 Ilustração de espectro Raman típico. As diferenças de intensidade entre as linhas anti-Stokes, Rayleigh e Stokes são expostas.

É possível introduzir para a polarizabilidade a seguinte expressão que corresponde ao momento de transição de dipolo:

$$\alpha_{mn} = \int \psi_m \alpha \psi_n d\tau, \quad (1.26)$$

onde a relação entre as componentes do momento de dipolo induzido e as componentes do campo elétrico é dada por:

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z,$$

$$P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z,$$

$$P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z. \quad (1.27)$$

No efeito Raman normal um tensor simétrico é formado pelas componentes, α_{ij} , que relacionam os dois vetores, ou seja:

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx} ,$$

$$\alpha_{xz} = \alpha_{zx} \text{ e}$$

$$\alpha_{yz} = \alpha_{zy} . \quad (1.28)$$

Deve-se considerar as componentes $(\alpha_{ij})_{mn}$, com i e j igual a x, y ou z, para cada transição entre os estados vibracionais m e n. Pelo menos uma das componentes das seis integrais, dada pela equação (1.26) deve ser diferente de zero para que haja atividade no Raman. Com isso, ao substituir a equação (1.20) em (1.26) se obtém:

$$\alpha_{mn} = \alpha_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau \quad (1.27)$$

Os estados vibracionais m e n são diferentes no espalhamento Raman Stokes ou anti-Stokes e em virtude da ortogonalidade entre ψ_m e ψ_n a primeira integral da equação (1.27) é sempre nula. No entanto para que o segundo termo de (1.27) não seja nulo é necessário que duas condições sejam satisfeitas. São elas:

- haja variação da polarizabilidade com a pequena vibração em torno da posição de equilíbrio, portanto: $(d\alpha/dq)_0$ seja diferente de zero;
- o termo $\int \psi_m q \psi_n d\tau$ ser diferente de zero. Para que isto aconteça o produto $\psi_m q \psi_n$ deve ser função par.

A intensidade Raman, dependente da probabilidade de transição, é dada por:

$$I_{mn} = \left(\frac{16\pi^2}{9c^4}\right) I_0 v^4 \sum_i \sum_j |\alpha_{(ij)mn}|^2 , \quad (1.28)$$

onde v é a frequência da radiação espalhada e I_0 é a intensidade da radiação incidente [30]. O esquema de espalhamento está representado na Figura 1.6:

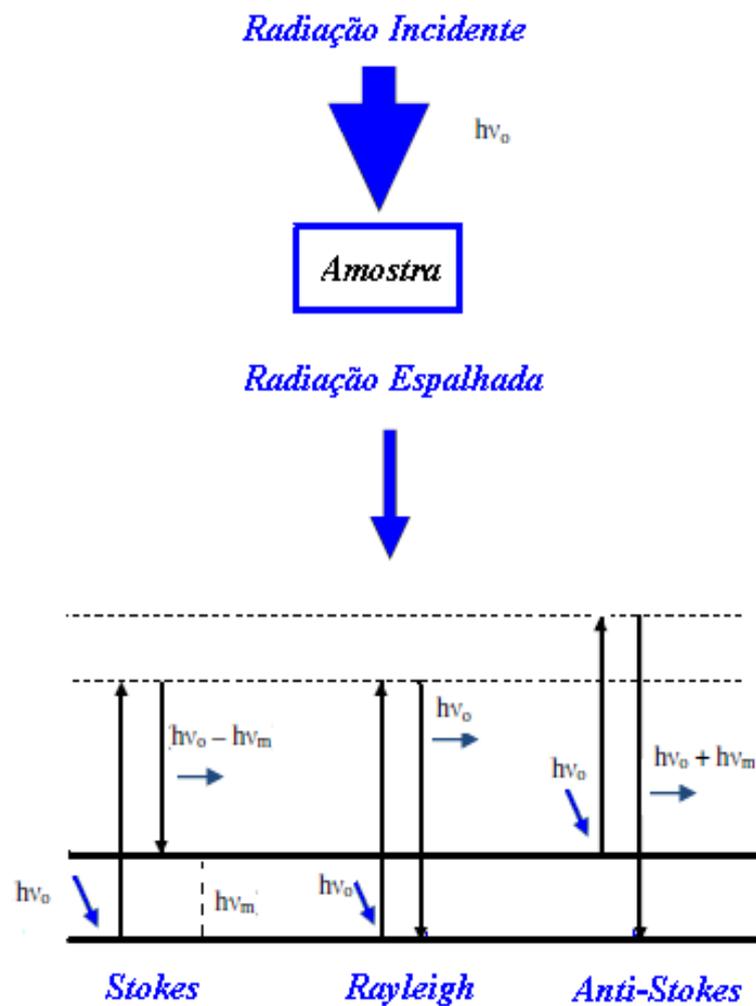


Figura 1.6 Espalhamento Raman. Interação da luz incidente, de energia $h\nu_0$, com a amostra e seu conseqüente espalhamento nas energias $h\nu_0 - h\nu_m$, $h\nu_0$ e $h\nu_0 + h\nu_m$. Mais abaixo as três transições moleculares mas prováveis para os espalhamentos Stokes, Rayleigh e anti-Stokes.

No espalhamento Raman Stokes, no estado fundamental, a molécula sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$ e passa para um estado intermediário. Em seguida decai para um estado de energia $h\nu_m$, vibracionalmente excitado, e como consequência o fóton espalhado terá energia menor que o incidente. No espalhamento Rayleigh, depois da interação com o fóton, a molécula volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem que sua frequência seja alterada. No espalhamento Raman anti-Stokes, a molécula se encontra num

estado excitado quando o fóton a colide, e após esta interação a molécula decai para o estado fundamental e o fóton é espalhado com maior energia, $h\nu_0 + h\nu_m$. Em condições reais após a colisão do fóton com a molécula, o mesmo é aniquilado enquanto ocorre uma perturbação em todos os estados de energia da molécula [45,46].

A relação entre as intensidades anti-Stokes e Stokes é dada por:

$$\frac{I_A}{I_B} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_m}{\nu_0 - \nu_m} \right)^4 \exp\left(\frac{-h\nu_m}{KT} \right), \quad (1.29)$$

onde a população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzman, cujo o nível mais populoso é o nível fundamental. Com isso é esperado que as bandas anti-Stokes tenham menor intensidade do que as bandas Stokes. Para frequências mais baixas as intensidades das duas bandas são comparáveis, porém para frequências vibracionais muito altas as bandas anti Stokes tornam-se difíceis de serem observadas.

1.3 Os aminoácidos

Os aminoácidos são moléculas que formam as diversas proteínas orgânicas, onde estes podem ser representados por símbolos de uma ou três letras para facilitar a apresentação de sua sequência na estrutura protéica. Além disso, estes se unem através das ligações peptídicas para formar as proteínas corporais [47].

Estruturalmente os aminoácidos são compostos que possuem uma fórmula básica comum. Unem-se a um carbono α um grupo amina ($-\text{NH}_2$), um grupo carboxila ($-\text{COOH}$), um hidrogênio (H) e um grupo variável denominado de cadeia lateral ou grupo R. Veja abaixo a estrutura geral de um aminoácido:

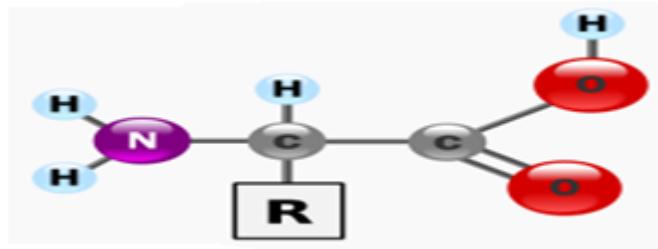


Figura 1.7 Estrutura geral de um aminoácido com um radical R qualquer.

Baseando-se principalmente na sua cadeia lateral ou grupamento R existem ainda distintas maneiras de se classificar os aminoácidos. Em termos de nutrição os aminoácidos podem ser classificados como essenciais ou indispensáveis, aqueles que o organismo humano considerado não é capaz de sintetizar, entretanto é requerido para seu funcionamento; e não essenciais, aqueles que o organismo sintetiza a partir dos alimentos ingeridos [47].

Considerando a polaridade é possível classificar os aminoácidos em quatro classes principais. A classe um é composta por aminoácidos com grupos R não polares ou hidrofóbicos, sendo estes menos solúveis em água e com localização interna na molécula protéica. Essa classe é constituída no total por oito aminoácidos; cinco com cadeia alifática hidrocarbonada (alanina, leucina, isoleucina, valina e prolina), dois com anéis aromáticos (fenilalanina e triptofano) e um sulfurato (metionina).

Os sete aminoácidos que compõem a classe dois possuem os grupos R polares não carregados. Estes apresentam as seguintes particularidades com relação à cadeia lateral: a polaridade da serina, tirosina e treonina sendo resultante dos grupos hidroxílicos, glutamina e asparagina dos seus grupos amídicos, cisteína do seu grupamento sulfidrílico (-SH) e a glicina como membro limítrofe do grupo; algumas vezes ela é classificada como não polar. Tais aminoácidos são encontrados na parte superficial da molécula protéica proveniente da capacidade deste grupo interagir com a água.

A classe três é composta por aminoácidos com o grupo R carregados positivamente. Os três aminoácidos básicos, em que o grupo R apresenta uma carga positiva efetiva em pH igual a sete, possuem seis carbonos em seu esqueleto. A lisina apresenta um aminogruppo e a arginina um grupamento guanidínico carregados positivamente. A histidina contém a função imidazólica fracamente básico e é o aminoácido limítrofe quanto a essas propriedades.

Os aminoácidos que pertencem à classe quatro apresentam o grupo R carregado negativamente. Dois membros desta classe, ácido glutâmico e o ácido aspártico, apresentam um grupo carboxílico além dos α - carboxílicos, que são inteiramente ionizáveis e, portanto, carregados negativamente.

Quando os aminoácidos estão em meio ácido agem como uma base e em meio básico agem como um ácido: são denominados de compostos anfóteros. Ou seja, quando estão em solução e até quando formam uma estrutura cristalina, o grupo carboxílico perde o átomo de hidrogênio e este se liga ao grupo amina. Então o composto passa a um estado de íon bipolar, também denominado de estado zwitterion. A Figura 1.8 mostra uma representação esquemática da estrutura de um aminoácido na estrutura zwitteriônica.

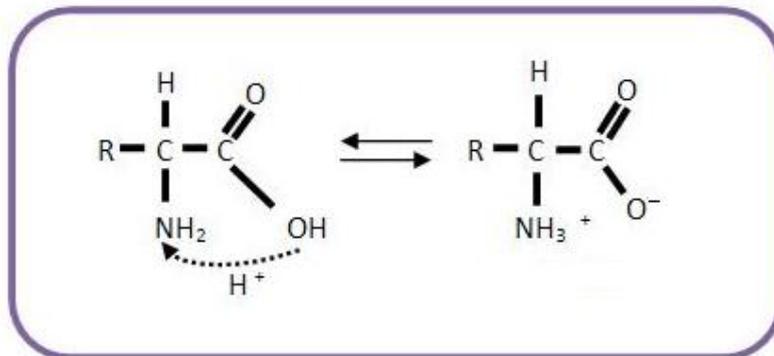


Figura 1.8 Estrutura zwitteriônica de um aminoácido com radical R qualquer.

Esses íons dipolares, ou zwitterion, assumem concentrações máximas em soluções com certo pH, desse modo com a variação da acidez ou basicidade da solução é possível transformar um aminoácido de um íon positivo em negativo ou de um íon negativo em positivo. Isto ocasiona a migração de um aminoácido para o anodo ou para o catodo, dependendo do pH da solução. O valor do pH onde as cargas elétricas de um aminoácido se igualam e se anulam (neutra), chama-se ponto isoelétrico. A relação estreita entre o pH da solução e o comportamento elétrico dos aminoácidos sugere a aplicações destes em dispositivos eletrônicos [48].

As estruturas espaciais dos aminoácidos foram postuladas por volta de 1891 por Fisher [48]; que segundo este os aminoácidos podem ser chamados de compostos estereoquímicos pelo fato destes apresentarem para a mesma composição duas formas similares e espacialmente distintas, sendo uma a imagem refletida da outra. A Figura 1.9 apresenta uma representação esquemática da forma estereoquímica do aminoácido valina.

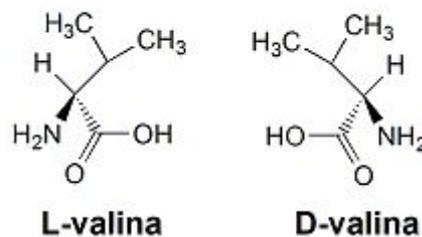


Figura 1.9 Forma estereoquímica da valina.

A classificação L ou D dos aminoácidos está relacionada diretamente com o desvio do plano da luz polarizada. Esta classificação foi atribuída em virtude de um estudo realizado no século XIX pelo físico Jean Baptiste. Este constatou que inúmeras substâncias orgânicas tinham a propriedade de desviar o plano da luz polarizada, produzindo uma rotação; concluindo que haveria uma alteração no arranjo molecular dos compostos.

Como consequência a configuração geométrica dos ligantes ao carbono na forma de tetraedro produziria tal desvio, ora no sentido horário ora no sentido anti-horário com relação ao eixo vertical da luz polarizada. Portanto o prefixo D (dextrógiro) indicaria desvios para à direita (sentido horário) e o prefixo L (levrógiro) indica desvios à esquerda (anti-horário). A forma L é encontrada em maior quantidade na natureza, além disso, os aminoácidos desta forma combinam-se para formar as proteínas enquanto que os aminoácidos na forma D aparecem na biossíntese de algumas bactérias e microorganismos particulares [49].

1.4 Efeitos da aplicação de altas pressões hidrostáticas nos materiais

A pressão é um dos parâmetros que descreve um estado termodinâmico de um sistema. Provavelmente a mais intuitiva ideia do efeito de alta pressão vem de filmes, onde ao afundar um submarino para o fundo do oceano este é gradualmente esmagado pela água ao seu redor, até que implode seu casco. Quando nos referimos a experimentos sob altas pressões estamos lhe dando com valores de pressões acima de 1GPa aproximadamente 10.000 atm. Esta pressão é aproximadamente 100 vezes maior que as pressões atingidas nos cilindros de motores à combustão interna de alta compressão e cerca de 10 vezes maior do que o pico de pressão atingida na detonação de uma arma de fogo [50].

Existem dois tipos possíveis de aplicação de pressão: uniaxial e hidrostática. No caso da pressão uniaxial existe a possibilidade de se atingir pressões que ultrapassem a rigidez mecânica do material levando à destruição da amostra em estudo. Porém em nossos experimentos trabalhamos com a aplicação de pressão hidrostática onde se utiliza um meio compressor, o qual exerce uma pressão igual em todos os pontos da amostra. Sua aplicação em sólidos, sejam eles cristalinos ou não cristalinos, causa uma redução do volume material, devido ao encurtamento das distâncias interatômicas de equilíbrio. Com isso são produzidas modificações nos estados eletrônicos, nas ligações químicas e no nível de empacotamento dos compostos.

Do ponto de vista termodinâmico sabe-se que uma redução do volume implicará em um trabalho realizado sobre a amostra provocando um aumento na energia interna do sistema. Esse aumento de energia interna do sistema em amostras cristalinas levará os átomos do cristal a uma configuração em que minimize a sua energia para aquela dada configuração, preservando na maioria dos casos a simetria que este possuía antes da aplicação da pressão. Porém, pode ocorrer uma situação limite em que a simetria da estrutura não será conservada, ou seja, quando se atinge altos valores de pressão a energia não conseguirá mais ser minimizada. Nesta situação os átomos da estrutura da amostra cristalina são forçados a se organizar em uma nova configuração que possibilite a minimização da energia do sistema. Neste caso, a amostra poderá sofrer uma transição de fase para uma nova estrutura.

As mudanças nas energias e interações das excitações elementares provocadas pela aplicação de altas pressões hidrostáticas em materiais podem ser observadas por meio da espectroscopia Raman [51], logo em um experimento de espectroscopia Raman, transições de fase induzidas pela aplicação de pressão podem ser observadas. Como características desta

alguns efeitos espectrais podem ser observados como, por exemplo: a separação de uma banda que corresponde ao levantamento de degenerescência (“*splitting*”), o surgimento e/ou desaparecimento de bandas. Estes efeitos são resultantes de mudanças de simetria do cristal geralmente acompanhados de descontinuidades nas curvas de número de onda *versus* pressão em torno da pressão crítica [52].

Em relação aos cristais moleculares estes possuem uma estrutura mantida por uma hierarquia de ligações intermoleculares mais fracas que as ligações intramoleculares (covalentes). No caso de aminoácidos as ligações intermoleculares são essencialmente as chamadas ligações de hidrogênio, estabelecidas entre um grupo amina NH_3^+ de uma molécula e um grupo carboxílico COO^- de outra molécula. Esta hierarquia de forças de ligações produz uma separação dos modos de vibração em modos externos (ou modos da rede) e modos internos (ou moleculares), sendo estes últimos de frequências mais altas que os primeiros [52]. Como os cristais moleculares são altamente compressíveis, a aplicação de pressão ressalta a diferença entre as forças das ligações no sentido de que as frequências dos modos externos (associados às ligações intermoleculares) aumentam rapidamente em função da pressão, enquanto o efeito da pressão sobre os modos internos é muito mais fraco [52].

Além disso, estudos ressaltam como comportamento geral observado na maioria dos materiais sob altas pressões, nos experimentos de espectroscopia Raman, seria uma diminuição da intensidade das bandas, relacionando ainda tal comportamento com a perda de luz espalhada devido às heterogeneidades induzidas pelo gradiente de pressão [53]. Ressaltam ainda que com a redução das distâncias interatômicas juntamente com as anarmonicidades presentes nos potenciais interatômicos, durante uma compressão, ocorre um aumento das constantes de elásticas (o que em uma analogia clássica para uma rede cristalina corresponde ao enrijecimento das molas). Com isso consequentemente, se observará nos espectros Raman, o aumento das frequências da maioria dos modos com o aumento da pressão [51]. Outro efeito observado seriam mudanças nas larguras de linhas das bandas Raman; que segundo a referência [53] ocorre devido ao fato de que o tempo de vida dos fônons é afetado pela pressão através de interações anarmônicas.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo se apresenta a descrição do método pelo qual as amostras analisadas neste trabalho foram obtidas e do aparato experimental utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman a altas pressões hidrostáticas.

2.1 As amostras de D-treonina

As amostras de D-treonina utilizadas neste trabalho foram originadas do reagente comercial fabricado pela Sigma-Aldrich, com pureza de 98%. Os cristais de D-treonina foram obtidos pela evaporação lenta de uma solução aquosa a 27°C. Este consiste em dissolver certa quantidade de reagente em determinada quantidade de água destilada, baseando-se na curva de solubilidade do reagente para assegurar que a solução fique supersaturada. Após, a solução é filtrada, colocada em um béquer, fechando-o em seguida com um plástico PVC. No plástico são feitos pequenos orifícios para permitir que o solvente, água destilada, evapore. A solução preparada é posta em repouso em um ambiente com temperatura controlada em torno de 28°C e após duas semanas observou-se a formação dos primeiros cristais, estes se apresentavam incolores. A Figura 2.1 mostra a foto de um dos cristais de D-treonina.



Figura 2.1 Cristal de D-treonina.

A estrutura foi confirmada por experimentos de cristalografia de difração de raios X no pó, estes foram realizados no laboratório de raios X do Departamento de Física da UFC utilizando um difratômetro de raios X modelo X'Pert PRO da marca PAN Analytical utilizando radiação de cobalto. Os parâmetros de operação dos equipamentos foram os seguintes: potência no tubo de raios X de 1kW (40kV:30mA), com radiação de $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ do cobalto (1,78901Å e 1,79290 Å); o intervalo angular 2θ foi de 10 graus a 60 graus, com um passo de 0,013°.

A identificação das fases foi feita através de um programa comercial da Phillips (X'Pert High Score) associado com um banco de dados do PDF-2 ICDD, fornecido pela CAPES. A microficha com o CIF (5000423) da amostra foi encontrado no site do portal da pesquisa da Capes (Crystallography Open Database - COD). Para realização do refinamento foi utilizado o programa DBWS9087 e para a plotagem do gráfico o software Origin 8.0 foi utilizado. É válido ressaltar que foi utilizado o método de Rietveld para a realização do refinamento das duas amostras: D-treonina e L-treonina. Neste método os parâmetros são refinados através do método dos mínimos quadrados que consiste em minimizar a soma em todo o padrão de difração, as diferenças das intensidades experimentais e calculadas, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime o melhor possível do difratograma observado. A quantidade minimizada é chamada de resíduo, ele é utilizado para avaliar o progresso durante o refinamento de uma amostra e R_{WP} é o fator residual estatisticamente mais significativo. Para avaliar o índice de ajuste ou a qualidade do refinamento observam-se os valores do fator S, pois este fator é dado pelo quociente entre o valor final de R_{WP} com o valor do erro esperado.

O refinamento da amostra de D-treonina foi executado até que os valores de R_{WP} não sofressem reduções significativas após as etapas de refinamento, bem como os valores de S estivesse o mais próximo possível de uma unidade (do numeral 1). Na Figura 2.2 é apresentado o difratograma, após o refinamento, para a D-treonina com os valores de $R_{wp} = 25,69\%$ e $S = 1,67$.

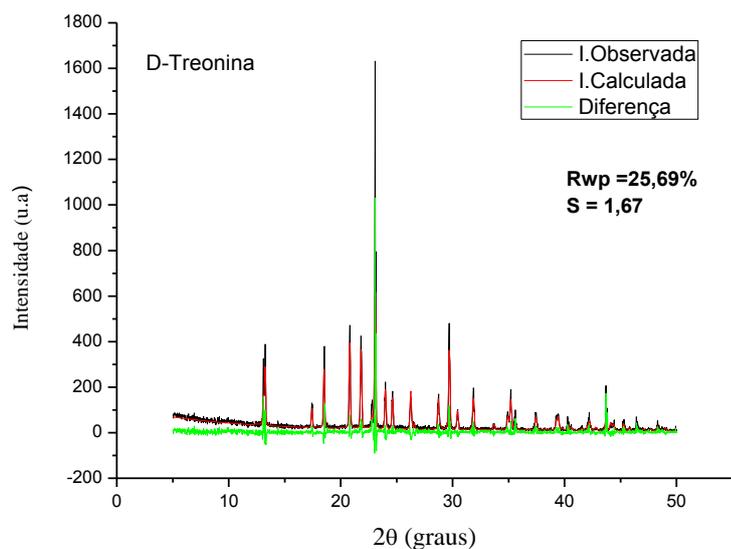


Figura 2.2 Difratograma obtido após o refinamento para a amostra de D-treonina.

2.2 As amostras de L-treonina

As amostras de L-treonina utilizadas neste trabalho foram originadas do reagente comercial fabricado pela Vetec Química Fina Ltda, com pureza de 99%. Os cristais de L-treonina também foram obtidos através do método de evaporação lenta do solvente. É válido ressaltar que os cristais de L-treonina foram crescidos anteriormente por Silva *et al* [43]. A Figura 2.3 mostra a foto de um dos cristais de L-treonina.

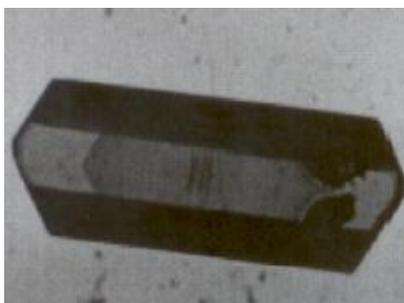


Figura 2.3 Cristal de L-treonina.

Para confirmar a estrutura da L-treonina e também realizar a identificação de suas fases utilizou-se o mesmo procedimento descrito na seção anterior para a amostra de D-treonina, porém o intervalo angular 2θ para a forma L foi de 5 graus a 75 graus, com um passo de intervalo em 79,05 segundos. Para homogeneizar a amostra de L-treonina utilizou-se um moinho misturador, modelo MM200 da marca Retsch com frequência de vibração entre 3-25 Hz. O tempo de moagem da amostra foi de 5 minutos.

Na Figura 2.4 é apresentado o difratograma, após o refinamento, para a L-treonina com os valores de $R_{wp} = 12.94\%$ e $S = 1,21$.

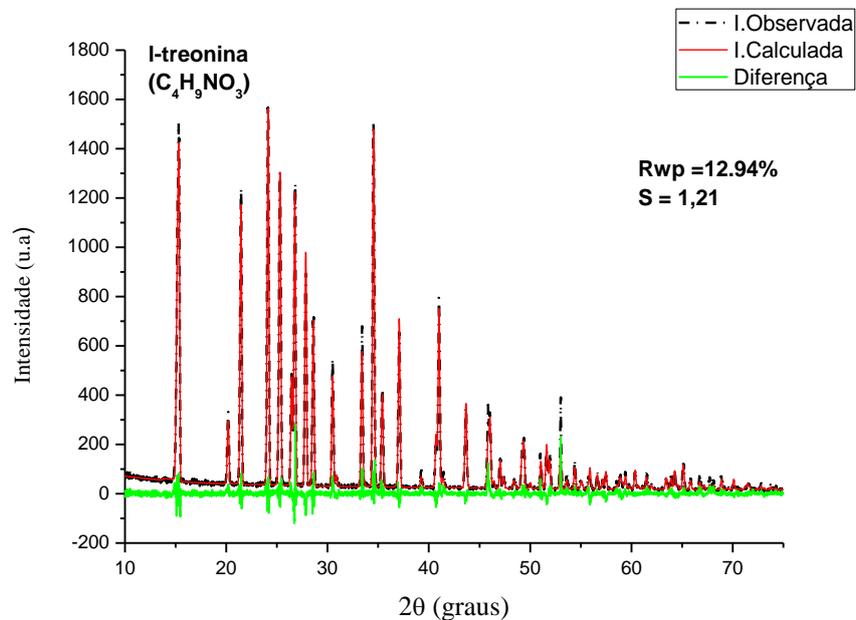


Figura 2.4 Difratograma, após o refinamento, para a L-treonina.

2.3 Experimentos de Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman para a L-treonina foram obtidos com um espectrômetro HR460 (Jobin Yvon) e para a D-treonina utilizou-se um espectrômetro triplo, da Jobin Yvon Triplemate T64000, para analisar a luz espalhada. Encontrava-se acoplado a ambos os

espectrômetros um sistema de micro análise, na geometria de retroespalhamento, um micro-computador e um sistema de detecção tipo CCD (*Coupled Charge Device* – Dispositivo de Carga Acoplada) resfriado a nitrogênio líquido (N₂).

O sistema de micro análise continha ainda uma câmera de vídeo conectada a um monitor e um microscópio da Olympus BX40 com uma lente objetiva plana cromática com 20,5 mm de distância focal e 0,35 de abertura numérica. As fendas do espectrômetro foram adaptadas de modo a obter-se uma resolução espectral de aproximadamente 2 cm⁻¹. As Figuras 2.5 e 2.6 mostram o espectrômetro da Jobin Yvon Triplemate T64000 e um esquema representativo da geometria de retroespalhamento, respectivamente.

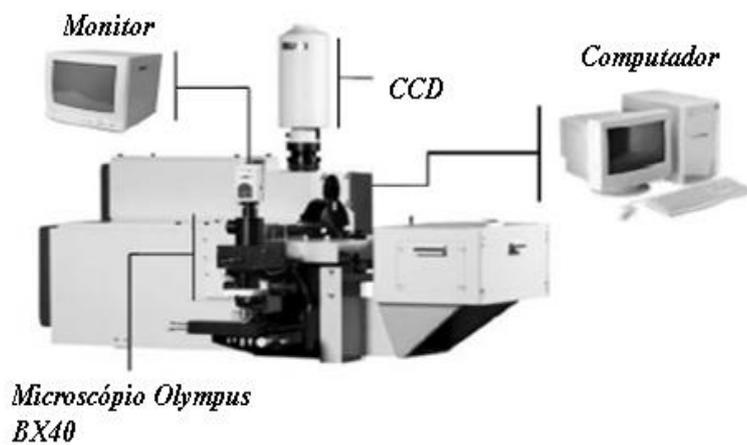


Figura 2.5 Espectrômetro Jobin Yvon Triplemate T-64000 utilizado nas medidas Raman para a D-treonina.

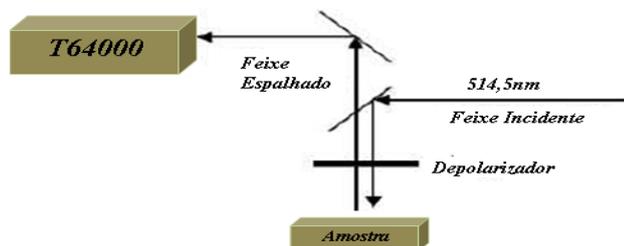


Figura 2.6 Representação ilustrada da montagem do experimento Raman na geometria de retroespalhamento.

Para excitar a amostra empregou-se um laser de argônio, modelo Innova 70 da Coherent Inc., operando na linha 514,5 nm. Utilizou-se os programas PeakFit da SPSS Inc. e Origin versão 8 da OriginLab Corporation para analisar os dados obtidos. O ajuste dos espectros ocorreu através da deconvolução dos picos com o uso da função Lorentiziana-Gaussiana, que permitiu fornecer informações sobre a posição e largura de linha das bandas Raman observadas.

2.4 Espectroscopia Raman a Altas Pressões Hidrostáticas

Nos experimentos de altas pressões tanto para a D-treonina quanto para a L-treonina foi utilizada uma célula de pressão do tipo membrana de bigorna de diamante (MDAC) [54]. Destaca-se que as medidas sob altas pressões para o cristal de L-treonina foram realizados no IMPMC (*Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés*) da UMPC (*Université Pierre et Marie Curie*, Paris, França). A amostra de D-treonina foi analisada aumentando a pressão entre 0,0 GPa (pressão ambiente) até 8,5 GPa e a amostra de L-treonina foi analisada aumentando a pressão entre 0,0 GPa (pressão ambiente) até 27,0 GPa. O funcionamento desta ocorre quando se aplica uma força externa para pressionar a amostra que se encontra imersa em um fluido transmissor de pressão, dentro de uma gaxeta entre dois extremos de diamantes. Na Figura 2.7 são mostradas as partes que compõe a célula. Para montar a célula uma gaxeta é colocada sobre o diamante fixo do corpo da MDAC, em seguida são colocados o rubi e a amostra no furo da gaxeta e então é colocado o pistão por cima e por último a célula é fechada enroscando-se a tampa sobre o pistão; na Figura 2.8 se apresenta uma representação esquemática da célula de pressão montada.



Figura 2.7 Partes que compõem a MDAC.

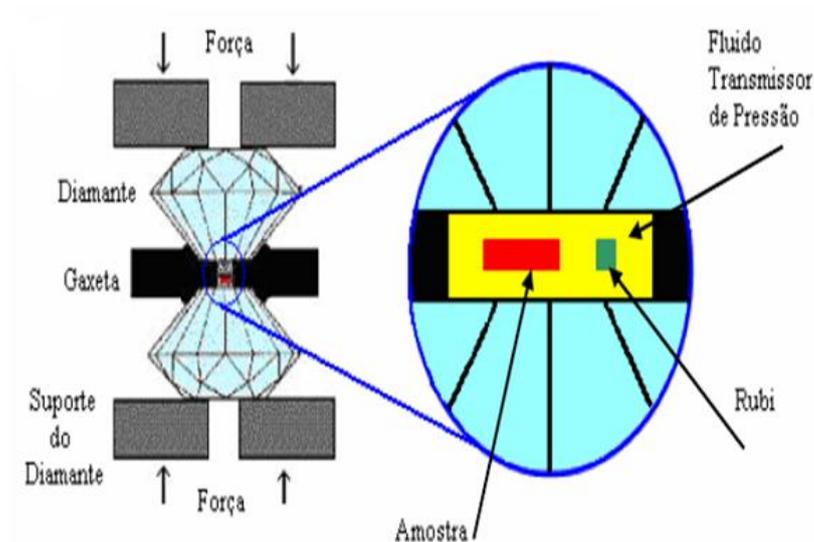


Figura 2.8 Representação esquemática da célula de pressão montada.

Para carregar a gaxeta coloca-se esta sobre o diamante fixo e a preenche com a amostra de rubi, $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$, e a amostra a ser medida. Então o orifício é preenchido com um fluido transmissor de pressão e a célula é fechada com o diamante móvel sobre a gaxeta. Nos experimentos realizados com a D-treonina utilizou-se o óleo mineral nujol como meio transmissor de pressão, pois não há reatividade deste com a amostra analisada e este mantém sua hidrostática no intervalo de pressão esperado; no caso da L-treonina foi utilizado o neônio como meio transmissor de pressão.

Para a amostra de D-treonina a célula de membrana, após ter sido fechada foi conectada a um compressor que insuflou um gás (Neônio) pressionando o pistão contra o corpo da célula, aumentando a pressão sobre a amostra. Tal gás é o agente que produz a força externa sobre a membrana.

Para a amostra de L-treonina, para fazer o carregamento com o fluido compressor, a célula, depois de fechada foi colocada em uma câmara conectada a uma bomba que injeta o gás na câmara para que este preencha o furo da gaxeta e sirva como o fluido transmissor de pressão. Depois de injetado o gás, a tampa foi apertada mais um pouco para que o gás não escapasse. Em seguida a célula de pressão foi conectada a um compressor que insuflou um gás sobre a membrana, fazendo a membrana nela contida pressionar o pistão contra o corpo da célula aumentando ainda mais a pressão sobre amostra; é interessante ressaltar que o gás que insufla a membrana não é o mesmo gás usado como meio compressor. Quando o pistão é pressionado contra o corpo da célula os dois diamantes pressionarão o gás dentro do furo da gaxeta e este transmitirá a pressão ao rubi e à amostra.

As gaxetas empregadas nos experimentos eram lâminas de uma liga metálica de aço inox com espessura de 200 μm e foram indentadas até a espessura de 40 μm e depois foram furadas por eletroerosão com diâmetro da ordem de 150 μm , em seguida foram limpas com ultrassom. Empregou-se a técnica de luminescência do rubi para calibrar a pressão no interior da célula [55,56]. Tal técnica informa que as duas linhas R_1 e R_2 de luminescência do rubi, $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$, deslocam-se linearmente em função da pressão até o limite de 30 GPa. Com isso é possível encontrar o valor da pressão (em GPa) no interior da célula utilizando a seguinte expressão:

$$P = \frac{\omega_{Ri} - \omega_{Ri}^0}{7,535}, \quad (2.1)$$

onde ω_{Ri} é o número de onda de qualquer uma das duas linhas do rubi, expressa em cm^{-1} , à pressão P e ω_{Ri}^0 é o número de onda da respectiva linha à pressão ambiente.

3 CLASSIFICAÇÃO DOS MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DOS CRISTAIS L e D DA TREONINA

A espectroscopia Raman é uma técnica relevante na identificação de compostos químicos através das vibrações características de seus diversos grupos químicos. Cada espectro Raman é como uma “impressão digital” da substância ou composto a ser identificado.

Para os cristais de aminoácidos as bandas de baixo número de onda (até aproximadamente 200 cm^{-1}) estão associadas aos modos de vibração da rede cristalina (modos da rede) ou também conhecidos como modos externos. Em cristais orgânicos moleculares os modos da rede estão associados às ligações de hidrogênio intermoleculares; no caso de aminoácidos essas ligações de hidrogênio são ligações intermoleculares entre o grupo carboxílico (COO^-) e o grupo amina (NH_3^+). As bandas com maior número de onda estão associadas aos modos de vibração das unidades moleculares, tais como as unidades características das moléculas de aminoácidos: COO^- , NH_3^+ , CH, CH_3 , C-C. Esses modos são denominados de modos internos e são classificados em diversos tipos de vibrações como, por exemplo: estiramento, dobramento, torção, etc.

Existem algumas maneiras que permitem que a identificação das bandas associadas aos modos normais de vibração seja realizada, por exemplo: os cálculos de primeiros princípios (*ab initio*). No entanto, este método tem a desvantagem de demandar um custo computacional elevado quando aplicado a cristais. Outra maneira seria a comparação de bandas de uma substância que possui grupos químicos semelhantes às da substância analisada levando-se em consideração a deuteração ou substituição isotópica, isto é, o hidrogênio é substituído pelo seu isótopo, o deutério, isso faz com que haja um deslocamento das bandas dos grupos CD, ND e OD para menores números de onda, já que a massa do deutério é maior que a massa do hidrogênio.

Neste capítulo são apresentadas as características estruturais dos confórmeros L e D da treonina baseadas em dados de difração de raios X e características vibracionais obtidas por medidas de espalhamento Raman à temperatura e pressão ambiente em monocristais do mesmo aminoácido. A partir destes resultados buscou-se identificar a maior parte dos modos

normais de vibração tanto da D-treonina quanto da L-treonina por comparação com trabalhos existentes na literatura e baseando-se, principalmente, num trabalho anterior da L-treonina [43].

3.1 Estrutura Cristalina

À temperatura e pressão ambiente tanto a forma D quanto a forma L da treonina cristalizam-se em uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $P2_12_12_1$ (D_2^4) com quatro unidades moleculares ($C_4H_9NO_3$) por célula unitária [57]. É válido ressaltar que este é o mesmo grupo espacial no qual se cristalizam os aminoácidos L-alanina [29] e L-asparagina monohidratada [58]. Medidas de raios X no monocristal da L-treonina e no monocristal da D-treonina foram realizadas para confirmar a estrutura dos mesmos e os parâmetros de rede. Os parâmetros de rede obtidos foram: (i) D-treonina ($a = 5,1397 \text{ \AA}$, $b = 7,7091 \text{ \AA}$ e $c = 13,6284 \text{ \AA}$) e (ii) L-treonina ($a = 5,1397 \text{ \AA}$, $b = 7,7091 \text{ \AA}$ e $c = 13,6284 \text{ \AA}$). A Figura 3.1 mostra as estruturas químicas das duas formas.

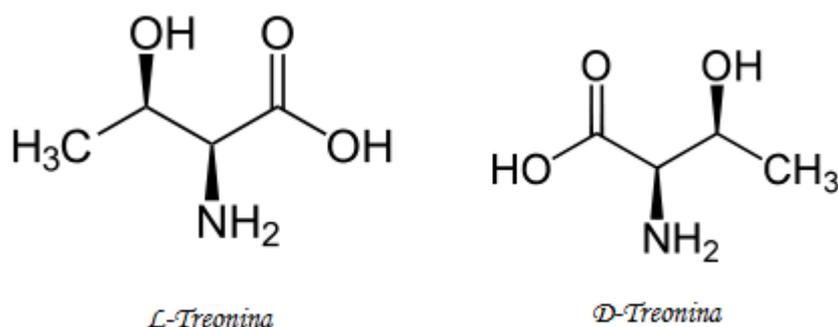


Figura 3.1 Estrutura química da L e D-treonina.

As quatro moléculas na célula unitária dos dois cristais, cada uma delas com dezessete átomos, originam 240 modos normais de vibração, sendo 3 acústicos e 237 óticos que são decompostos segundo as representações irredutíveis do grupo fator D_2 [59] como:

$$\Gamma_{ot.} = 60A + 59(B_1 + B_2 + B_3). \quad (3.1)$$

3.2 Espectros Raman dos confórmeros L e D da treonina à temperatura e pressão ambiente

Os experimentos de espectroscopia Raman na forma D e na forma L da treonina foram realizados na região espectral entre 40 cm^{-1} e 3240 cm^{-1} , com o objetivo de identificar todas as bandas Raman possíveis. Nesta seção se apresenta a tentativa de classificação dos modos normais de vibração dos confórmeros L e D da treonina à temperatura e pressão ambiente tal como visto nos espectros Raman. Os espectros são mostrados a seguir.

3.2.1 Região espectral entre 40 cm^{-1} e 650 cm^{-1}

A Figura 3.2 apresenta os espectros Raman dos cristais de D-treonina e L-treonina no intervalo espectral de 40 cm^{-1} a 650 cm^{-1} .

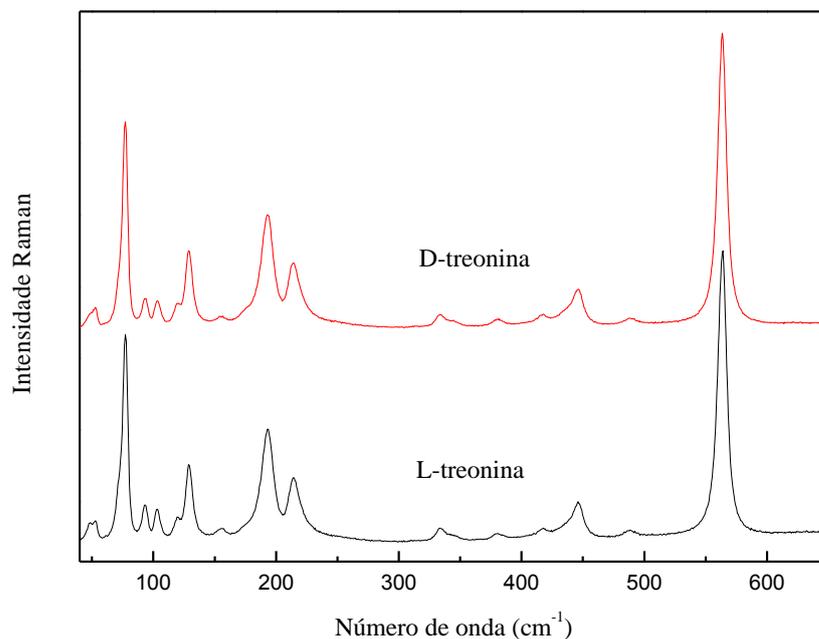


Figura 3.2 Espectros Raman dos cristais de *D*-treonina e *L*-treonina à temperatura e pressão ambiente na região espectral entre 40 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹.

Em geral para os cristais de aminoácidos observa-se na região entre aproximadamente 30 cm⁻¹ e 200 cm⁻¹ os modos externos ou modos da rede. De fato, as bandas que se apresentam nesta região estão associadas com as vibrações da rede como um todo, incluindo-se aí tanto os modos translacionais quanto os modos rotacionais. A título de ilustração os modos externos foram classificados em $\omega < 200$ cm⁻¹ nos cristais de *L*-valina [12], de *L*-isoleucina [60], da *L*-leucina [39, 61], entre outros. No caso da *D*-treonina e da *L*-treonina todas as bandas localizadas com número de onda inferior à 160 cm⁻¹ foram classificadas como modos da rede.

Porém não há nenhuma dificuldade de que modos internos associados a certas ligações moleculares também possam aparecer na região de $\omega < 200$ cm⁻¹. No caso da treonina se encontra uma torção do CO₂, τ (CO₂), nas bandas posicionadas em torno de 173 cm⁻¹ e 190 cm⁻¹ para a forma *L* e em torno de 175 cm⁻¹ e 194 cm⁻¹ para a forma *D*; em geral nos cristais de aminoácidos, é a região entre 180 cm⁻¹ e 200 cm⁻¹ que apresenta os modos associados à τ (CO₂). Ainda relacionado ao modo de torção, encontra-se posicionada em aproximadamente 216 cm⁻¹ e 213 cm⁻¹, para a *D*-treonina e para a *L*-treonina, respectivamente, a banda

associada ao modo de torção do esqueleto, τ (*skel*); este modo foi encontrado para a L-glutamina na banda posicionada em torno de 211 cm^{-1} [62,63].

As vibrações relacionadas com as deformações (dobramento) do esqueleto, δ (*skel*), foram encontradas em torno de 333 cm^{-1} , 345 cm^{-1} , 385 cm^{-1} , 417 cm^{-1} e 444 cm^{-1} para a D-treonina e em 336 cm^{-1} , 344 cm^{-1} , 381 cm^{-1} , 415 cm^{-1} e 444 cm^{-1} para a L-treonina; é válido mencionar que em uma frequência próxima de 444 cm^{-1} foi encontrado na l-glutamina (453 cm^{-1}) o mesmo modo de δ (*skel*) [62,63].

A banda observada em 490 cm^{-1} para a D-treonina e em 492 cm^{-1} para a L-treonina foi identificada como torção do NH_3^+ , τ (NH_3^+), esta vibração foi encontrada com frequência de 409 cm^{-1} na l-asparagina [58] e no ácido l-glutâmico [64] em 466 cm^{-1} para a fase α e 464 cm^{-1} para a fase β .

A banda associada ao *rocking* do CO_2^- , r (CO_2^-) sendo uma vibração bem característica do grupo COO^- nos cristais de aminoácidos, é observado com grande constância para os mesmos acima de 510 cm^{-1} e abaixo de 570 cm^{-1} ; com exceção da L-prolina [65] que foi encontrado em torno de 450 cm^{-1} . Além disso, como característica deste tipo de vibração encontram-se bandas bem intensas no espectro Raman como acontece no caso da D-treonina e da L-treonina. Nestes materiais a banda associada ao *rocking* do CO_2^- foi identificada em 565 cm^{-1} para a D-treonina e em 561 cm^{-1} na L-treonina, ou seja, acima de 510 cm^{-1} como também foi no caso da: L-alanina [29,30] em 531 cm^{-1} , na L-valina [12] em 542 cm^{-1} , na L-metionina em 544 cm^{-1} [34] e na L-leucina em 536 cm^{-1} [39,61].

3.2.2 Região espectral entre 650 cm^{-1} e 1220 cm^{-1}

A Figura 3.3 apresenta os espectros Raman dos cristais de D-treonina e L-treonina no intervalo espectral de 650 cm^{-1} a 1220 cm^{-1} , de maneira que nesta região para ambos os cristais foram observadas treze bandas.

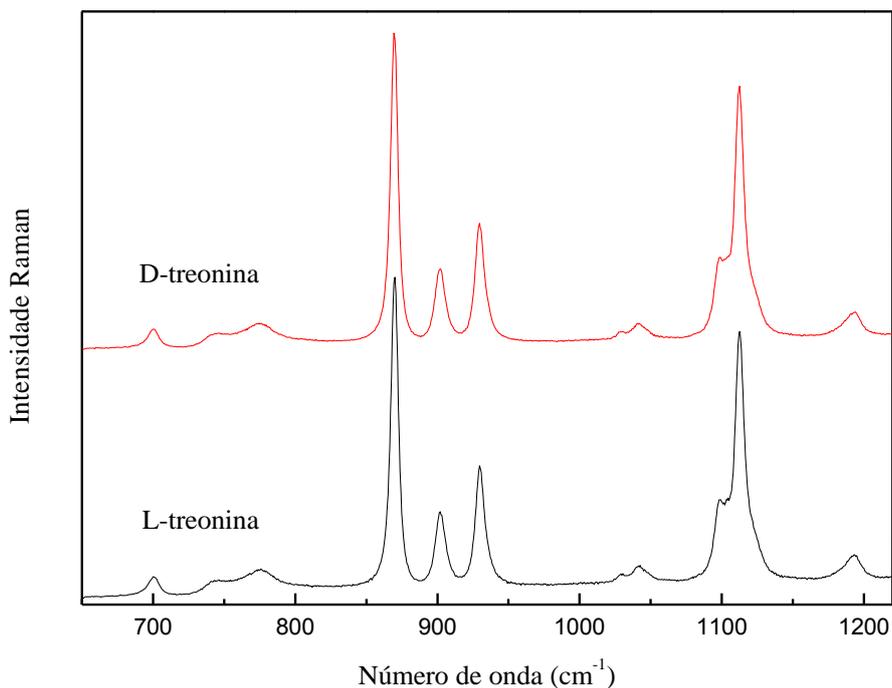


Figura 3.3 Espectros Raman dos cristais de *D*-treonina e *L*-treonina à temperatura e pressão ambiente na região espectral entre 650 cm^{-1} a 1220 cm^{-1} .

A banda centrada em 700 cm^{-1} na forma D da treonina e em 701 cm^{-1} na *L*-treonina foi classificada como o *wagging* do CO_2^- , $\omega(\text{CO}_2^-)$. Este modo foi associado com a banda posicionada em 683 cm^{-1} na *L*-metionina [34]. As bandas situadas em aproximadamente 740 cm^{-1} foram classificadas como uma torção do grupamento COH, $\tau(\text{COH})$ para ambos os conformeros da treonina; já a banda situada em 772 cm^{-1} (forma L) e em 774 cm^{-1} (forma D) foram classificadas como um dobramento da unidade CO_2^- , $\delta(\text{CO}_2^-)$.

A banda de maior intensidade desta região, em 870 cm^{-1} (forma L) e em 869 cm^{-1} (forma D), foi classificada como um estiramento das unidades C-C-N, $\nu(\text{CCN})$. As bandas centradas em 904 cm^{-1} e em 930 cm^{-1} para a *L*-treonina e em 901 cm^{-1} e em 929 cm^{-1} para a *D*-treonina estão associadas a um estiramento do C-C, $\nu(\text{CC})$, e as bandas posicionadas em 1028 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} e 1097 cm^{-1} estão associadas à vibração de estiramento da unidade C-N, $\nu(\text{CN})$; bem como as bandas centradas em 1028 cm^{-1} , 1041 cm^{-1} e 1098 cm^{-1} para a forma D da treonina, conforme comparação com dados das referências [39,43].

Associadas ao modo do *rocking* do grupamento NH_3^+ , $r(\text{NH}_3^+)$, encontram-se as bandas centradas em 1103 cm^{-1} e 1120 cm^{-1} na L-treonina e em 1103 cm^{-1} e 1117 cm^{-1} na D-treonina. Este modo também foi encontrado em 1109 cm^{-1} na L-asparagina monohidratada [58], e na L-metionina em 1122 cm^{-1} [34], respectivamente. Já as bandas desta região localizadas em 1113 cm^{-1} e 1193 cm^{-1} (forma L) e em 1112 cm^{-1} e 1192 cm^{-1} (forma D) foram classificadas como *rocking* NH_3 , $r(\text{NH}_3)$.

3.2.3 Região espectral entre 1320 cm^{-1} e 1670 cm^{-1}

A Figura 3.4 apresenta os espectros Raman dos cristais de D-treonina e L-treonina no intervalo espectral de 1320 cm^{-1} a 1670 cm^{-1} .

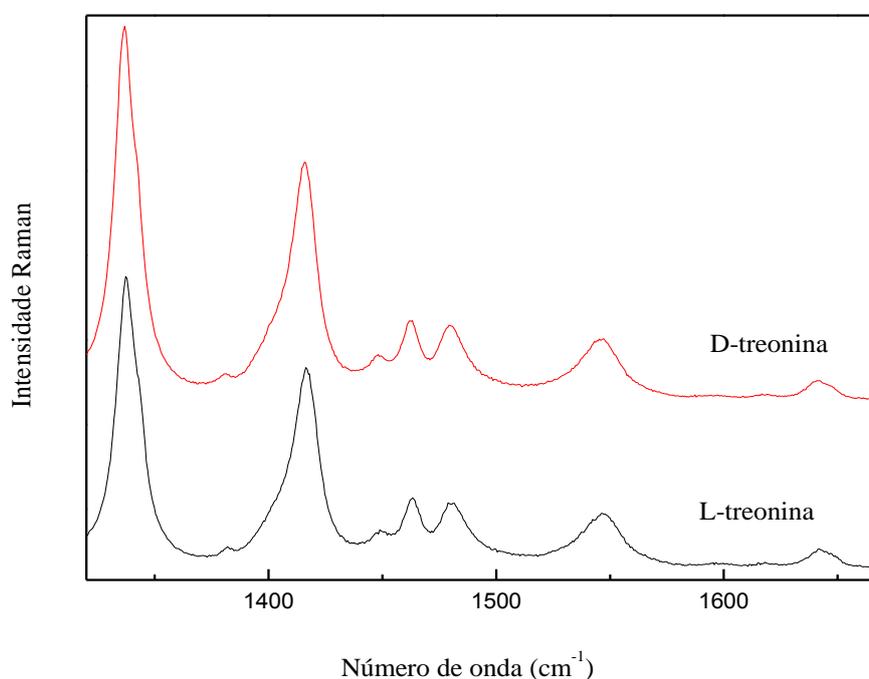


Figura 3.4 Espectros Raman dos cristais de D-treonina e L-treonina à temperatura e pressão ambiente na região espectral entre 1320 cm^{-1} a 1670 cm^{-1} .

Seguindo o trabalho de A. Pawlukojeć et al. [66] as bandas centradas em 1337 cm^{-1} (forma L) e em 1336 cm^{-1} (forma D), que possuem a maior intensidade encontrada nesta região, foram classificadas como *rocking* do grupo CH, $r(\text{CH})$. Já as bandas encontradas com frequência 1417 cm^{-1} (forma L) e com frequência 1415 cm^{-1} (forma D), ambas observadas com alta intensidade, foram classificadas como pertencente à vibração do tipo estiramento simétrico do grupo CO_2^- , $\nu_s(\text{CO}_2^-)$.

O modo de dobramento antissimétrico do grupo CH_3 , $\delta_a(\text{CH}_3)$, foi identificado na banda posicionada em 1448 cm^{-1} para as formas L e D da treonina. Encontrou-se uma classificação semelhante a esta para os aminoácidos L-leucina [61] e L-valina [12]. Já o modo de dobramento simétrico do NH_3^+ , $\delta_s(\text{NH}_3^+)$, foi localizado nas bandas posicionadas em: 1465 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} e 1548 cm^{-1} para a forma L e em 1462 cm^{-1} , 1479 cm^{-1} e 1546 cm^{-1} para a forma D. As duas últimas bandas desta região foram classificadas, respectivamente, como modo de dobramento antissimétrico do NH_3^+ , $\delta_a(\text{NH}_3^+)$, e estiramento antissimétrico do CO_2^- , $\nu_a(\text{CO}_2^-)$, encontradas em 1597 cm^{-1} para ambas a forma L e D da treonina e em 1642 cm^{-1} para a L-treonina e em 1641 cm^{-1} para a D-treonina.

3.2.4 Região espectral entre 2840 cm^{-1} e 3240 cm^{-1}

A Figura 3.5 apresenta o espectro Raman dos cristais de L-treonina e D-treonina no intervalo espectral de 2840 cm^{-1} a 3240 cm^{-1} .

Nesta região, para os aminoácidos, encontram-se as vibrações de estiramento associadas às unidades CH e NH conforme as referências [14,15]. Em geral as bandas associadas ao modo de estiramento do grupo CH, $\nu(\text{CH})$, se apresentam com maior intensidade e as bandas associadas ao modo de estiramento do grupo NH aparecem com mais baixa intensidade e maior largura de linha. Classificadas como estiramento do grupo CH encontram-se as bandas de frequência: 2875 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} e 2974 cm^{-1} para a forma L e 2873 cm^{-1} , 2916 cm^{-1} , 2938 cm^{-1} e 2974 cm^{-1} para a forma D da treonina.

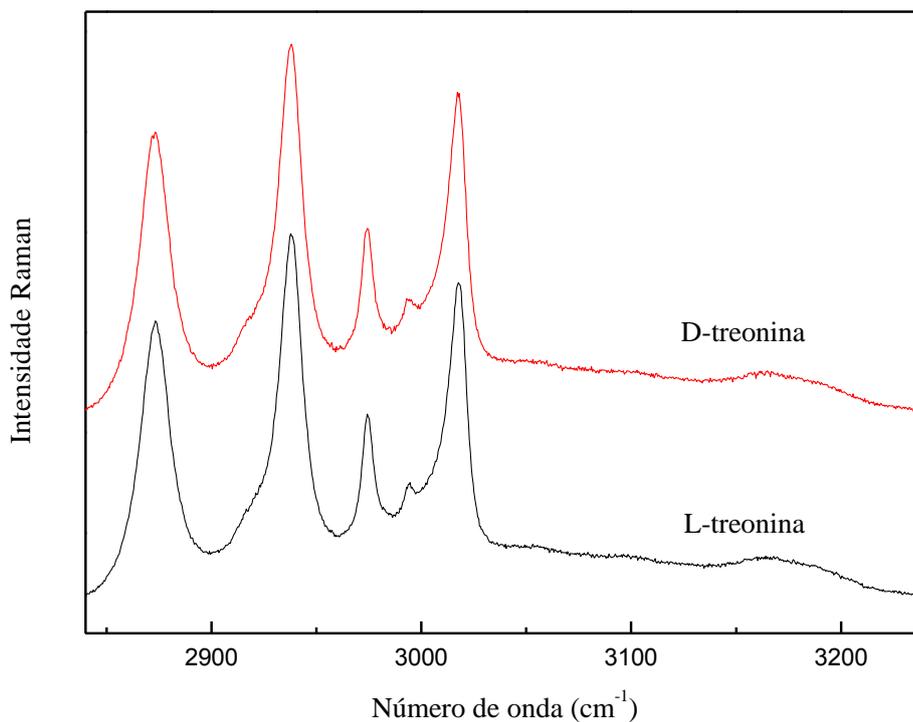


Figura 3.5 Espectros Raman dos cristais de *D*-treonina e *L*-treonina à temperatura e pressão ambiente na região espectral entre 2840 cm^{-1} a 3240 cm^{-1} .

Já a banda em torno de 2994 cm^{-1} foi classificada como um estiramento do grupo CH_3 , $\nu(\text{CH}_3)$, tanto para a forma *D* quanto para a forma *L* da treonina. Para a banda posicionada em aproximadamente 3018 cm^{-1} na forma *L* e 3017 cm^{-1} na forma *D*, duas classificações são sugeridas: $\nu(\text{CH}_3)$ ou $\nu_a(\text{NH}_3^+)$, segundo a referência [66]. A classificação de modo de estiramento antissimétrico do grupo NH_3^+ , $\nu_a(\text{NH}_3^+)$, também foi sugerida para a banda localizada em 3017 cm^{-1} para o ácido *L*-glutâmico [64]. As duas últimas bandas desta região, localizadas em 3077 cm^{-1} e em 3168 cm^{-1} tanto para a *D*-treonina quanto para a *L*-treonina, foram classificadas como estiramento simétrico e antissimétrico do grupo NH_3^+ : $\nu_s(\text{NH}_3^+)$ e $\nu_a(\text{NH}_3^+)$, respectivamente.

A título de completude os dados comparativos entre as frequências bem como a classificação dos modos vibracionais da D-treonina, da L-treonina e do primeiro trabalho do conformero L segundo a referência [43] são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Dados comparativos entre as frequências bem como a classificação dos modos vibracionais da D-treonina, da L-treonina e do primeiro trabalho do conformero L segundo a referência [43].

L-treonina (atual)	D-treonina	L-treonina ref. [43]	Atribuição
<i>Número de onda (cm⁻¹)</i>	<i>Número de onda (cm⁻¹)</i>	<i>Número de onda (cm⁻¹)</i>	
48	48		Modo da rede
53	53		Modo da rede
73	73	73	Modo da rede
78	77		Modo da rede
92	94	92	Modo da rede
103	104	103	Modo da rede
129	129	129	Modo da rede
155	156	155	Modo da rede
173	175		$\tau(\text{CO}_2)$
190	194	190	$\tau(\text{CO}_2)$
213	216	213	$\tau(\text{skel})$
333	333	336	$\delta(\text{skel})$
344	345		$\delta(\text{skel})$
385	381	381	$\delta(\text{skel})$
415	417	415	$\delta(\text{skel})$
444	444	447	$\delta(\text{skel})$
492	490	492	$\tau(\text{NH}_3^+)$
561	565	561	$\tau(\text{CO}_2^-)$
701	700	701	$\omega(\text{CO}_2^-)$

742	743	742	τ (COH)
772	774	772	δ (CO ₂ ⁻)
870	869	870	ν (CCN)
904	901	904	ν (CC)
930	929	930	ν (CC)
1028	1028		ν (CN)
1042	1041	1042	ν (CN)
1097	1098	1097	ν (CN)
1103	1103		r (NH ₃ ⁺)
1113	1112	1113	r (NH ₃)
1120	1117		r (NH ₃ ⁺)
1193	1192	1193	r (NH ₃)
1304	1305		
1336	1337		
1417	1415	1417	ν_s (CO ₂ ⁻)
1448	1448	1452	δ_a (CH ₃)
1465	1462	1465	δ_s (NH ₃ ⁺)
1480	1479	1480	δ_s (NH ₃ ⁺)
1548	1546	1549	δ_s (NH ₃ ⁺)
1597	1597	1597	δ_a (NH ₃ ⁺)
1642	1641	1642	ν_a (CO ₂ ⁻)
2875	2873	2875	ν (CH)
2921	2916		ν (CH)
2940	2938	2940	ν (CH)
2974	2974	2977	ν (CH)
2994	2994	2996	ν (CH ₃)

3018	3021	3021	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$ ou $\nu(\text{CH}_3)$
3077	3077	3077	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$
3168	3168	3168	$\nu_{as}(\text{NH}_3^+)$

O presente trabalho não ficou restrito apenas a um estudo dos modos normais de vibração destes aminoácidos, D-treonina e L-treonina, em condição ambiente. Embora a igualdade entre os espectros das formas L e D da treonina pudessem sugerir que os dois sistemas sejam equivalentes e, portanto, se comportariam de maneira semelhante quando submetidos a variações de parâmetros termodinâmicos, tais como pressão ou temperatura, ainda consideramos muito importante comparar o comportamento destes dois confôrmeros. Nos Capítulos 4 e 5 desta tese apresentaremos os resultados de medidas de espectroscopia Raman em função da pressão hidrostática para estes dois compostos.

4 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO CRISTAL DE D-TREONINA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO HIDROSTÁTICA

Neste capítulo são apresentados os resultados de experimentos Raman no cristal de D-treonina em função da pressão hidrostática. Discute-se o comportamento dos modos Raman com a pressão hidrostática e se apresentam os coeficientes dos ajustes lineares do número de onda de todos os modos em função da pressão.

Os experimentos foram realizados na região espectral entre 40 cm^{-1} e 650 cm^{-1} e no intervalo de pressão hidrostática entre 0 GPa e 8,5 GPa para dezoito diferentes valores de pressão em um experimento de compressão. Os espectros obtidos sugerem que o cristal de D-treonina sofreu duas transições de fase no intervalo de pressão estudado. A seguir apresentam-se os resultados com a discussão separada em duas seções.

Destaca-se que a D-treonina apresenta modos até por volta de 3400 cm^{-1} , porém os modos em torno de 1335 cm^{-1} são encobertos pelo modo de estiramento C-C do diamante que compõe a célula de pressão. As regiões não apresentadas nesta tese ou apresentavam baixa relação sinal/ruído ou os modos pertencentes ao meio compressor de pressão, o nujol, eram intensos impossibilitando uma análise detalhada.

4.1 Região espectral entre 40 cm^{-1} e 210 cm^{-1}

A Figura 4.1 mostra o espectro Raman do cristal de D-treonina na região espectral entre 40 cm^{-1} a 210 cm^{-1} . Daqui por diante o termo pressão hidrostática será substituído apenas pelo termo pressão. Para a discussão das várias bandas que aparecem nos espectros as mesmas serão denotadas por números inteiros.

De uma forma geral as bandas que aparecem com frequências inferiores a 200 cm^{-1} são associadas a modos externos ou modos da rede [62]. Estes modos são bastante sensíveis a mudanças de simetria da célula unitária. Assim, quando ocorre uma transição de fase estrutural em cristais orgânicos, modificações nos espectros Raman nesta região espectral geralmente são observadas. No caso da D-treonina, inicialmente nota-se que as bandas com frequência abaixo de 150 cm^{-1} estão entre as mais intensas do espectro, correspondendo a vibrações da rede. Além disso, de uma maneira geral, a intensidade das bandas nesta região não permanece constante.

Dentre as modificações mais perceptíveis pode-se destacar o desaparecimento de duas bandas centradas a 50 cm^{-1} e a 95 cm^{-1} , numeradas como 1 e 4 na Figura 4.1, que no espectro de 2,4 GPa não são mais observadas. Relacionamos este fato com uma transição de fase sofrida pelo cristal de D-treonina.

Neste valor de pressão, 2,4 GPa, para a região espectral com frequência de até 175 cm^{-1} é possível observar apenas três bandas que diminuem suas intensidades, numeradas por 2,3 e 5 com a compressão e em 5,5 GPa apenas duas bandas são observadas: de números 2 e 5, todas estas são classificadas como modos da rede. Mais uma vez o desaparecimento de uma banda em aproximadamente 100 cm^{-1} , de número 3, pode ser relacionada com uma segunda transição de fase sofrida pelo cristal de D-treonina. Todas essas mudanças são um forte indicativo de que estão ocorrendo duas transições de fase.

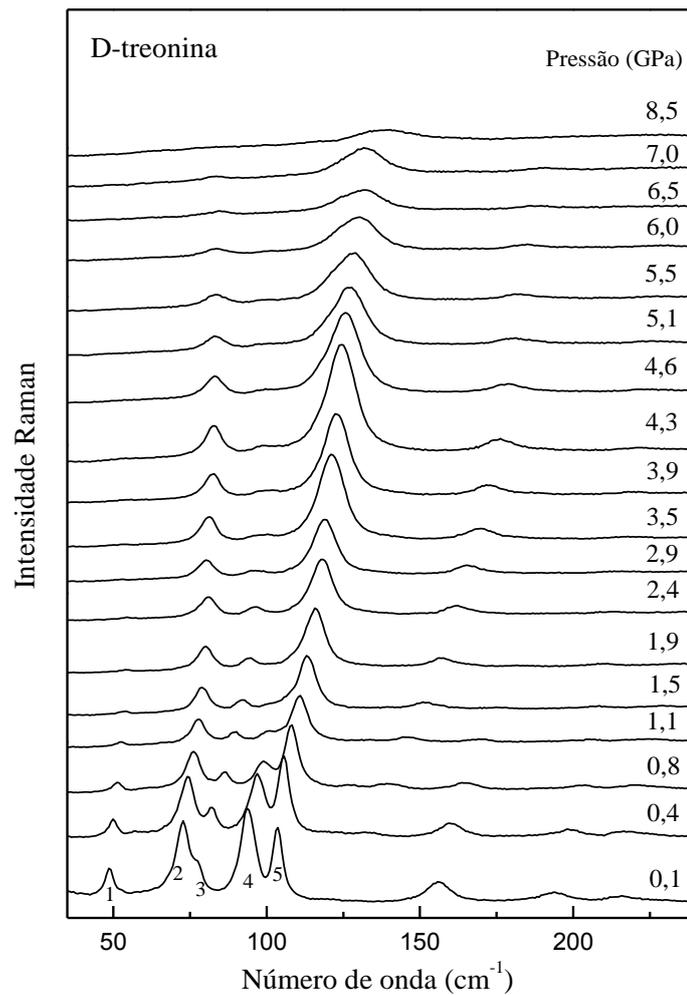


Figura 4.1 Espectros Raman do cristal de D-treonina para diversos valores de pressão na região espectral entre 40 cm^{-1} e 210 cm^{-1} .

Para pressões até 8,5 GPa a intensidade das bandas continua a diminuir e nenhuma alteração adicional é observada. A Figura 4.2 apresenta a evolução das frequências dos modos Raman com a pressão na região espectral entre 40 cm^{-1} e 210 cm^{-1} em que o intervalo de fases cristalinas é limitado por linhas tracejadas. Todos os ajustes para os pontos experimentais são lineares do tipo $\omega = \omega_0 + \alpha P$. Nesta expressão, ω é a frequência do modo observado à pressão ambiente, ω_0 é o ponto do eixo vertical que é cortado pelo ajuste linear, α é o coeficiente de ajuste linear e P a pressão analisada. Os coeficientes dos ajustes lineares dos modos Raman desta região são apresentados na Tabela 4.1 e descontinuidades no gráfico $\omega \times P$ podem ser claramente observadas.

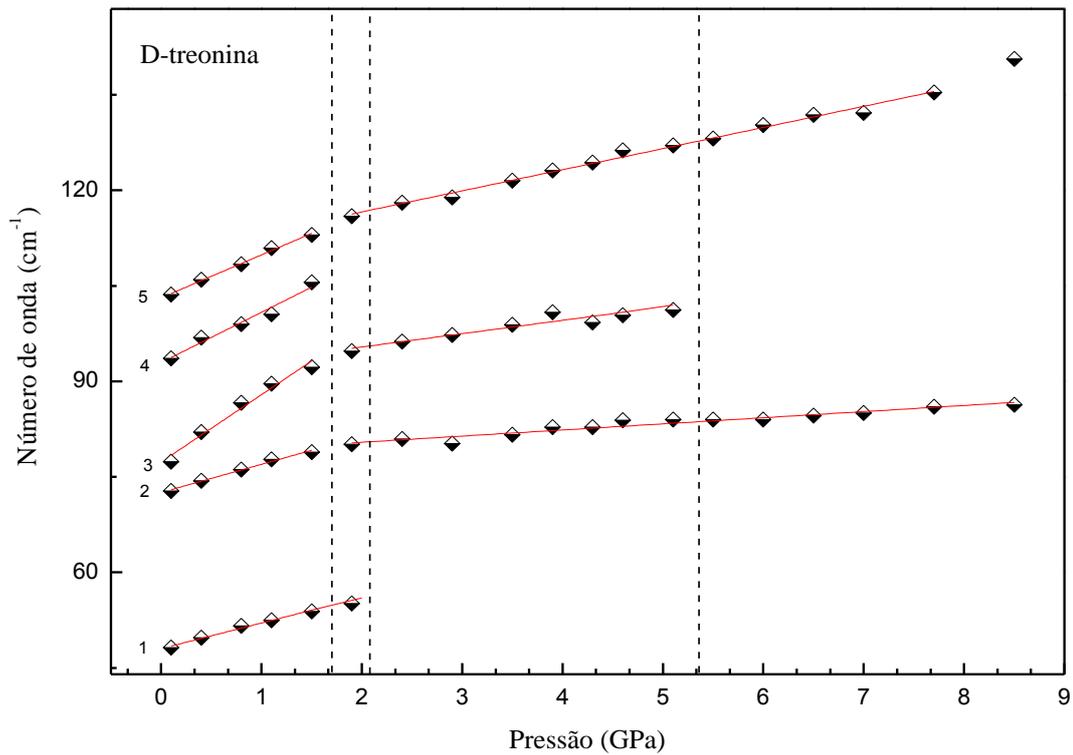


Figura 4.2 Gráfico do número de onda versus pressão para o cristal de D-treonina na região espectral entre 40 cm^{-1} e 210 cm^{-1} .

Da Figura 4.2 é possível notar que os modos associados às bandas de números 1, 2, 3, 4 e 5 sofrem um deslocamento para a região de maior número de onda (*blue shift*) com o aumento da pressão. Além disso, discontinuidades podem ser observadas nos modos associados às bandas 2, 3 e 5; para estes modos outros valores para os coeficientes de ajuste linear para pressões maiores que 2,4 GPa são apresentados na Tabela 4.1, tais valores estão listados na quinta coluna e na sexta coluna da Tabela 4.1.

4.2 Região espectral entre 120 cm^{-1} e 650 cm^{-1}

Os espectros Raman do cristal de D-treonina na região espectral entre 120 cm^{-1} e 500 cm^{-1} para pressões entre 0,1 e 8,5 GPa são apresentados na Figura 4.3. Nesta região foram observadas nove bandas; destas, as de maior intensidade, identificadas pelos números 7 e 12,

estão associadas a um modo da rede e a uma deformação (dobramento) do esqueleto, δ (*skel*), respectivamente.

O primeiro pico desta região, numerado como 6, é praticamente imperceptível a 0,1 GPa, porém com o aumento de pressão sua intensidade aumenta até 4,3 GPa e, em seguida, começa a diminuir até 8,5 GPa. Nesta figura é mais fácil de observar que a banda mais intensa (número 7) desta região também desaparece a 2,4 GPa. Esta modificação reforça a hipótese de ocorrência de uma transição de fase neste intervalo de pressão.

As próximas duas bandas, 8 e 9, centradas em 200 cm^{-1} diminuem sua intensidade gradualmente e desaparecem em 6,0 GPa. De modo semelhante, as duas bandas centradas em 310 e 340 cm^{-1} , numeradas como 10 e 11, diminuem suas intensidades e em 4,3 GPa colapsam em uma banda única, não tendo sido possível observá-las para pressões mais elevadas do que 6,0 GPa. A banda de número 12, associada a uma deformação (dobramento) do esqueleto, δ (*skel*), observada em 385 cm^{-1} perde intensidade com o aumento da pressão em 3,5 GPa e neste mesmo valor de pressão temos o aparecimento de uma estreita banda, numerada por 12a, ambas estão presentes até 6,0 GPa. A banda de número 14, observada nesta região, está localizada em 490 cm^{-1} , esta é designada como uma vibração de torção do NH_3 , e é vista, mesmo com baixa intensidade, nos espectros registrados até 4,6 GPa. De fato, seria esperado encontrar a torção do NH_3 nesta região espectral, visto que seu aparecimento também ocorreu no confórmero L da treonina [43].

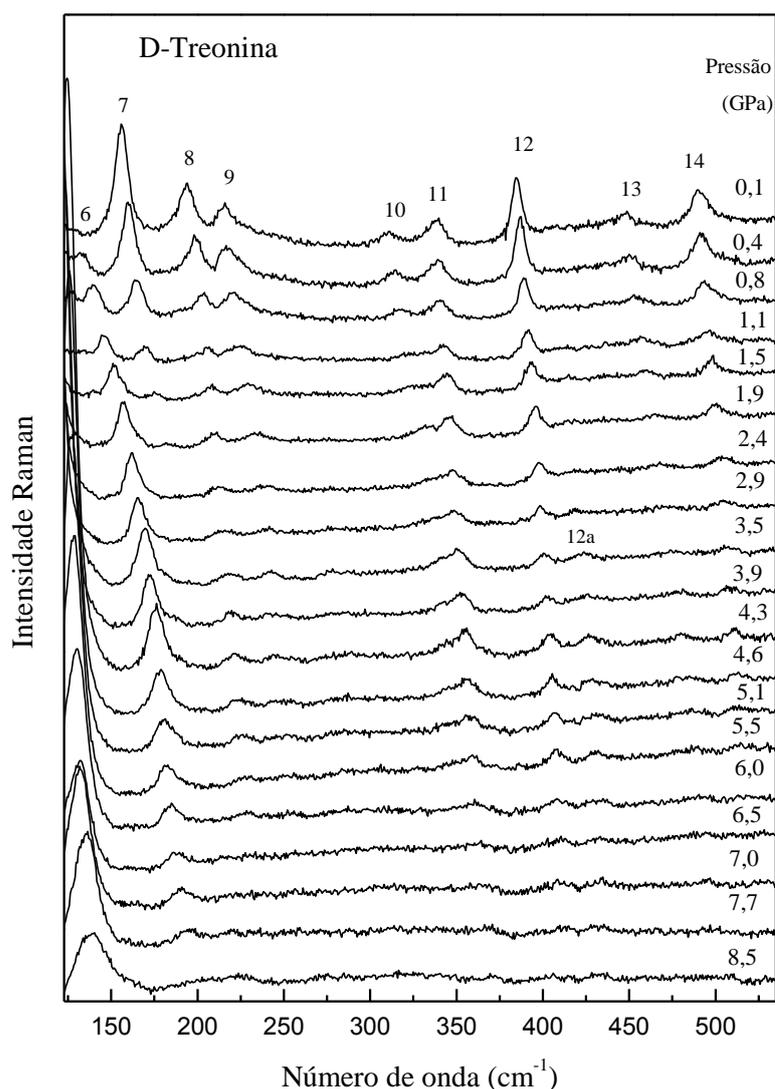


Figura 4.3 Espectros Raman do cristal de *D-treonina* para diversos valores de pressão na região espectral entre 120 cm^{-1} e 500 cm^{-1} .

A dependência da pressão do *rocking* de CO_2 , $r(\text{CO}_2)$, pode ser visto na Figura 4.4. A intensidade deste modo, identificado como 15, diminui com o aumento de pressão e em 3,5 GPa um desdobramento ocorre, originando a banda 15a. Este fenômeno já foi relatado por outros aminoácidos como a L-metionina [34], L-valina [12] e L-leucina [39], mas não foi observada no primeiro trabalho com pressão para a L-treonina [43]. Este desdobramento talvez seja devido a uma modificação no arranjo das moléculas que as tira de sítios equivalentes e assim a frequência de vibração das mesmas passa a ser ligeiramente diferente, ou a uma transição de fase estrutural.

No caso da D-treonina é possível interpretar tal desdobramento como devido às modificações conformacionais nas moléculas no interior da célula unitária, contribuindo para a transição de fase de 5,1 GPa.

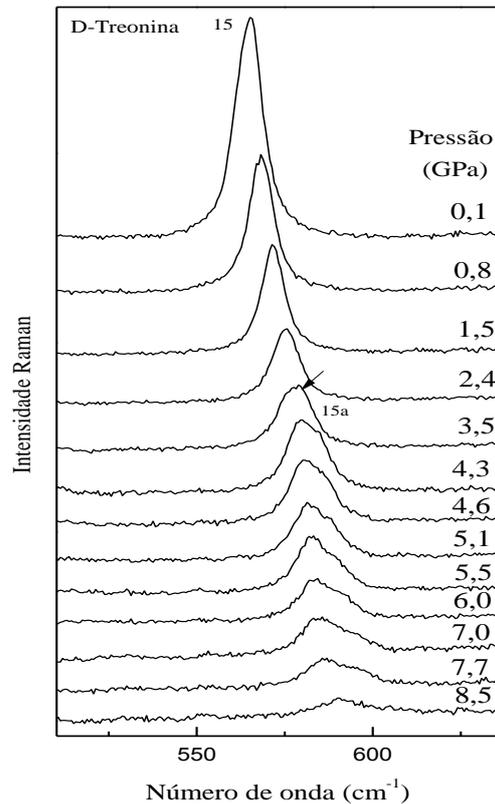


Figura 4.4 Espectros Raman do cristal de D-treonina para diversos valores de pressão na região espectral entre 500 cm^{-1} e 650 cm^{-1} .

Na Figura 4.5 se apresenta a evolução dos modos Raman com a pressão na região espectral entre 120 cm^{-1} e 650 cm^{-1} em que o intervalo de fases cristalinas é limitado por linhas tracejadas bem como o ajuste linear do tipo $\omega = \omega_0 + \alpha P$ dos pontos experimentais desta região.

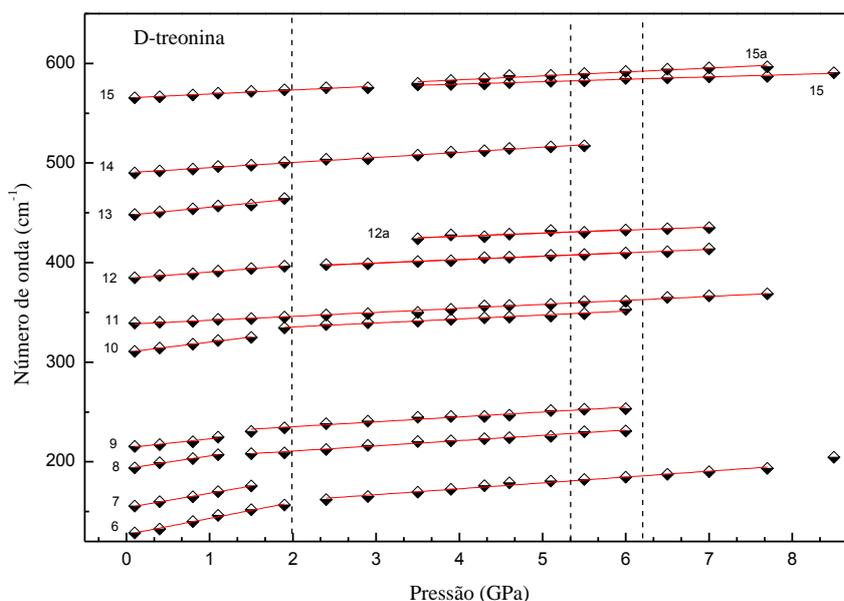


Figura 4.5 Gráfico do número de onda versus pressão para o cristal de D-treonina na região espectral entre 120 cm^{-1} e 650 cm^{-1} .

Da Figura 4.5 é possível observar que a frequência da banda de número 15, associada ao *rocking* de CO_2 , $r(\text{CO}_2)$, tem uma dependência linear com o parâmetro de pressão, sem saltos abruptos perto das pressões de transição. Isto sugere que a modificação da rede de ligações de hidrogênio de D-treonina ocorre continuamente. Tal fato é diferente do que foi relatado, por exemplo, para o cristal de L-metionina, em que uma descontinuidade abrupta do $r(\text{CO}_2^-)$ foi reportada [67].

A banda de número 14, identificada como a torção de NH_3^+ , $\tau(\text{NH}_3^+)$, apresenta uma variação de frequência positiva ($d\omega/dP$) com a compressão. Estes dados podem ser parcialmente relacionados com o comportamento da ligação de hidrogênio intermolecular ao considerar que a dimensão média da ligação de hidrogênio, tal como definida pela distância média de $\text{N} - \text{O}$, onde N pertence ao grupo NH_3^+ de uma molécula e O pertence ao grupo CO_2^- de uma molécula vizinha. Se o cristal for a taurina, o átomo O é o oxigênio do grupo SO_3^- . Em um estudo comparativo usando-se a L-alanina, L-treonina e a taurina, notou-se que, se as dimensões médias da ligação de hidrogênio entre as moléculas na célula unitária do cristal são maiores do que um determinado valor entre $2,83\text{ \AA}$ e $2,86\text{ \AA}$, a razão da $d\omega/dP$ da torção do NH_3^+ , $\tau(\text{NH}_3^+)$, é positiva; pelo contrário, ($d\omega/dP$) é negativa [68].

De fato, a situação em que a razão entre $d\omega/dP$ seria negativa, $d\omega/dP < 0$, é bem ajustada para cristais de L-alanina, que tem a distância média de N – O igual a 2,83 Å [53], o que significa que o principal efeito da alta pressão sobre a ligação de hidrogênio para este cristal é alterar a geometria da ligação. Por causa disso nos espectros Raman é possível perceber uma diminuição do número de onda da banda associada à torção do NH_3^+ , $\tau(\text{NH}_3^+)$, e conseqüentemente, uma diminuição da energia de vibração dos átomos deste modo.

Para os outros casos estudados na Ref. [68] a razão entre a $d\omega/dP$ seria positiva, $d\omega/dP > 0$, como se verificou para cristais de L-treonina e de taurina, o que significa que o principal efeito da pressão é diminuir o comprimento de ligação de hidrogênio, de tal maneira que nos espectros Raman se tornou perceptível o deslocamento da banda associada à torção do NH_3^+ , $\tau(\text{NH}_3^+)$, para frequências maiores caracterizando o aumento da energia de vibração dos átomos deste modo.

O cristal de D-treonina estudado no presente trabalho tem como distância média para a ligação N – O o valor de 2,85 Å, que é um valor compatível com $d\omega/dP$ positivo para a torção do NH_3^+ , tal como observado experimentalmente. Assim, D-treonina constitui outro exemplo onde o comportamento da $d\omega/dP$ da torção de NH_3^+ , $\tau(\text{NH}_3^+)$, pode ser correlacionada com as dimensões médias da ligação de hidrogênio na célula unitária.

É interessante destacar que durante a compressão as bandas estão continuamente perdendo intensidade de maneira tal que no espectro tomado a 8,5 GPa a maioria das bandas é dificilmente observada. Este efeito pode ser compreendido como consequência do aumento da desordem durante a compressão. Eventualmente, um estado amorfo pode ser alcançado, como foi recentemente verificado em uma investigação sobre a L-alanina, em que o cristal foi submetido a uma pressão de 15 GPa [69].

Finalmente na Tabela 4.1 são listados os coeficientes dos ajustes lineares dos modos Raman para o cristal de D-treonina na região espectral entre 40 cm^{-1} e 650 cm^{-1} .

Tabela 4.1 Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal de D-treonina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 40 cm^{-1} e 650 cm^{-1} .

Modo	$\omega(\text{cm}^{-1})$	$0,1\text{GPa} < P < 2,4\text{GPa}$		$P > 2,4\text{GPa}$		Identificação
		$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	
1	48	48,0	4,0			Modo da rede
2	73	72,6	4,4	78,5	0,9	Modo da rede
3	77	77,3	10,6	91,2	2,1	Modo da rede
4	94	92,9	7,9			Modo da rede
5	104	103,1	6,7	109,9	3,3	Modo da rede
6	129	126,9	16,2	149,3	5,9	Modo da rede
7	156	153,9	14,5			Modo da rede
8	194	193,3	12,6	200,2	5,3	$\tau(\text{CO}_2)$
9	216	214,0	8,9	225,4	4,9	$\tau(\text{skel})$
10	311	310,1	10,1	327,4	4,0	$\delta(\text{skel})$
11	339	338,1	4,0	338,1	4,0	$\delta(\text{skel})$
12	385	384,0	6,6	389,2	3,4	$\delta(\text{skel})$
12a				413,3	3,3	

13	448	447,4	8,3			δ (skel)
14	490	490,2	5,1	490,2	5,1	τ (NH ₃ ⁺)
15	565	565,3	4,0	569,6	2,4	r(CO ₂ ⁻)
15a				567,9	3,9	

4.3 Considerações gerais sobre as transições de fase e reversibilidade

Conforme discutido anteriormente, nos espectros de D-treonina sob altas pressões ocorreram modificações, algumas delas na região de frequência entre 40 cm⁻¹ e 210 cm⁻¹, considerada de baixa frequência, e outras na região entre 210 cm⁻¹ e 650 cm⁻¹, região dos modos internos; dentre as mais relevantes estão as modificações associadas às vibrações das unidades do CO₂ e do NH₃⁺.

Em toda a região espectral analisada se observou que entre 1,9 GPa e 2,4 GPa, ocorreu o desaparecimento de três bandas: de números 1, 4 e 7, todas associadas aos modos da rede, e também da banda de número 13 (associada ao δ (skel)), caracterizando uma transição de fase estrutural. Outra importante mudança foi observada entre 5,1 GPa e 6,0 GPa, onde também reportamos o desaparecimento da banda de número 3, associada ao modo da rede, das bandas: 8 (associada à τ (CO₂)), 9 (associada à τ (skel)), e 14 associada à τ (NH₃⁺); caracterizando outra transição de fase estrutural no cristal de D-treonina.

Sabe-se que a estabilidade destas moléculas, aminoácidos, ocorre exatamente por intermédio das ligações de hidrogênio, e foi observado em relação à unidade do CO₂ modificações nos espectros de D-treonina como o desdobramento da banda de número 15 sugerindo uma modificação conformacional. Tal modificação pode ser esperada visto que o

CO₂ é uma das unidades conectadas pelas ligações de hidrogênio e que o efeito da pressão seria modificar a estrutura do cristal; tal situação veio apoiar a ideia da transição de fase em 5,1 GPa.

Adicionalmente, realizou-se um estudo dos espectros Raman do material baixando-se a pressão do valor máximo conseguido nos experimentos até novamente a pressão atmosférica. Um espectro do cristal de D-treonina antes de submetê-lo às altas pressões e um segundo espectro do mesmo material após o mesmo ter sido descomprimido e retornado à pressão atmosférica são mostrados na Figura 4.6. Observando a Figura 4.6 pode-se perceber que se recupera o espectro original do material após a descompressão. Com isso é possível dizer que recuperamos a fase original do cristal de D-treonina, embora não tenha sido possível determinar precisamente a existência de alguma histerese.

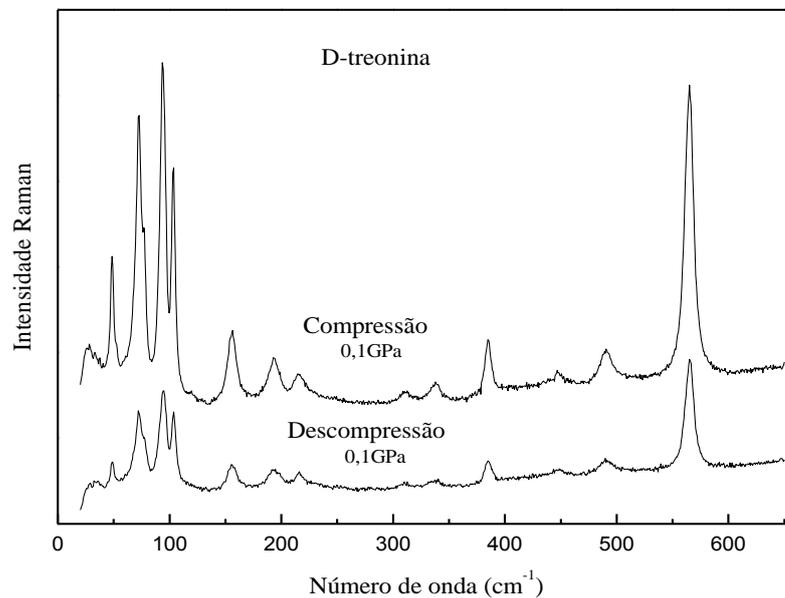


Figura 4.6 Comparação entre compressão e a descompressão dos espectros Raman do cristal de D-treonina

4.4 Conclusões

Medidas de espalhamento Raman em função da pressão hidrostática foram realizadas no cristal de D-treonina. O estudo foi realizado comprimindo a amostra desde a pressão atmosférica até 8,5 GPa no intervalo espectral entre 40 cm^{-1} e 650 cm^{-1} , e em seguida, descomprimindo-a até a pressão atmosférica. Os espectros obtidos evidenciam algumas modificações na região dos modos da rede indicando que o material sofreu duas transições de fase estruturais, a primeira entre 1,9 e 2,4 GPa e a segunda entre 5,1 e 6,0 GPa. Descontinuidades no gráfico de frequência e as alterações na intensidade dos modos internos sugerem que uma modificação conformacional ocorreu entre 3,5 e 4,3 GPa.

5 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO CRISTAL DE L-TREONINA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO HIDROSTÁTICA

Neste capítulo são apresentados os resultados de experimentos Raman no cristal de L-treonina em função da pressão hidrostática. Discute-se o comportamento dos modos Raman do cristal de L-Treonina com a pressão hidrostática e se apresentam os coeficientes dos ajustes lineares do número de onda de todos os modos em função da pressão.

Os experimentos foram realizados na região espectral entre 50 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} e no intervalo de pressão hidrostática entre $0,0\text{ GPa}$ e $27,0\text{ GPa}$ para vinte e nove diferentes valores de pressão em um experimento de compressão. Os espectros obtidos fornecem indícios de que o cristal de L-treonina sofreu quatro transições de fase estruturais no intervalo de pressão estudado.

5.1 Região espectral entre 50 cm^{-1} e 250 cm^{-1}

A Figura 5.1 mostra o espectro Raman do cristal de L-treonina na região espectral entre 50 cm^{-1} a 250 cm^{-1} . Daqui por diante o termo pressão hidrostática será substituído apenas pelo termo pressão. Para a discussão das várias bandas que aparecem nos espectros as mesmas serão denotadas por números inteiros. Nesta seção serão discutidas apenas as bandas numeradas de 1 a 4.

Conforme mencionado anteriormente, nesta região são esperadas bandas associadas aos modos da rede para frequências inferiores a 200 cm^{-1} . Tais modos fornecem informações sobre a simetria da célula unitária do sistema. Com o aumento da pressão sobre um cristal é verificada através dos espectros Raman uma mudança no número de bandas (modos), aparecimento ou desaparecimento destas, isto é um forte indício que a simetria do cristal mudou, ocasionando o que denominamos de transição de fase estrutural [43]. É possível observar da Figura 5.1 que todas as bandas dos espectros Raman da L-treonina se deslocam

para regiões de maior número de onda à medida que se eleva o valor da pressão hidrostática, sendo uma consequência da contração da rede cristalina em virtude da redução das distâncias interatômicas em função da pressão externa [52].

A primeira modificação perceptível é referente à banda de número 1, que perde intensidade com o aumento da pressão e desaparece em 8,2 GPa. Na Figura 5.1 ainda é possível observar que a banda de número 2, centrada em 78 cm^{-1} , perde intensidade com o aumento da pressão, além disso, é perceptível um aumento de sua largura de linha e no espectro tomado à pressão de 22,4 GPa não foi possível fitar este modo, como se pode observar na Figura 5.1. No espectro tomado à pressão de 6,0 GPa é possível ver uma banda de baixa intensidade, numerado por 2a, que permanece visível nos espectros Raman apenas para dois valores de pressão: em 6,0 GPa e 7,0 GPa. Por esta banda ser de baixa intensidade não temos como afirmar categoricamente que ele apareceu neste valor de pressão ou se já estava presente e apenas ficou mais evidente. À primeira vista, tal fato pode estar relacionado com uma transição de fase sofrida pelo cristal de L-treonina, mas devido a baixa intensidade da banda não faremos essa suposição, mas acreditamos que uma modificação conformacional ocorre porque foram observadas mudanças nos modos internos como será mostrado.

A banda de número 3 na Figura 5.1, centrada em 92 cm^{-1} , se destaca como a de maior intensidade em relação às outras bandas desta região à pressão inicial de 0,0 GPa, no entanto com o aumento da pressão tal banda perde intensidade e não pode ser visto para pressões mais elevadas do que 8,2 GPa.

Um fato diferente ocorre para a banda de número 4, também identificada como um modo da rede e centrada em 102 cm^{-1} . Ela se apresenta com a menor intensidade no espectro tomado à pressão ambiente, porém à medida que se aumenta o valor da pressão tal banda também aumenta de intensidade até 14,0 GPa e a partir deste valor diminui sua intensidade até o último valor de pressão estudado, 27,0 GPa; porém não chega a desaparecer como pode ser observado na Figura 5.1. Outra modificação muito interessante é o surgimento da banda 4a em 15,5 GPa, de modo que tal banda aumenta sua intensidade relativamente à da banda 4 e também permanece visível até o último valor de pressão estudado neste trabalho.

Por se tratarem de modos da rede, modificações nesta região do espectro são consideradas indicações de que o material esteja sofrendo uma transição de fase. Assim, interpretamos que o desaparecimento das bandas 1 e 3 em torno de 8,2 GPa bem como o

aparecimento do modo 4a em 15,5 GPa se devem a duas transições estruturais sofridas pelo cristal de L-treonina.

Na Figura 5.2 se apresenta a evolução das frequências dos modos Raman com a pressão na região espectral entre 50 cm^{-1} e 250 cm^{-1} , todos os ajustes para os pontos experimentais são lineares do tipo $\omega = \omega_0 + \alpha P$. O intervalo delimitado por linhas tracejadas representa o intervalo de fases cristalinas. Os coeficientes dos ajustes lineares dos modos Raman desta região são apresentados na Tabela 5.1 e discontinuidades significativas no gráfico $\omega \times P$ podem ser claramente observadas.

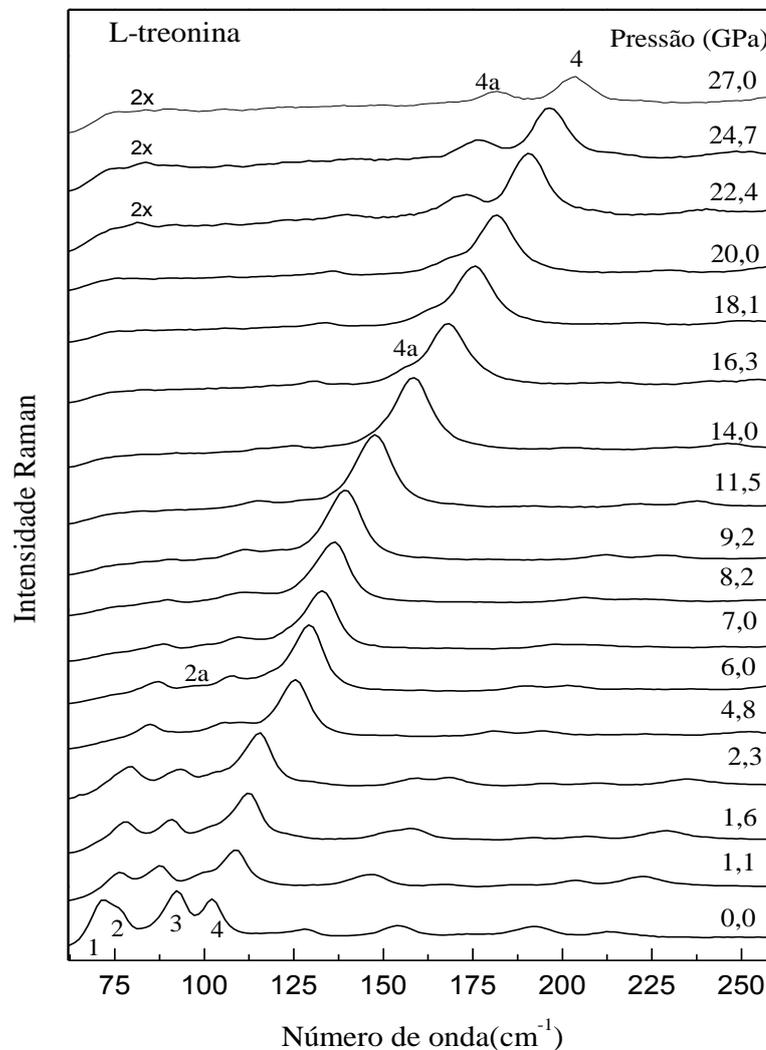


Figura 5.1 Espectros Raman do cristal de L-treonina para diversos valores de pressão na região espectral entre 50 cm^{-1} e 250 cm^{-1} .

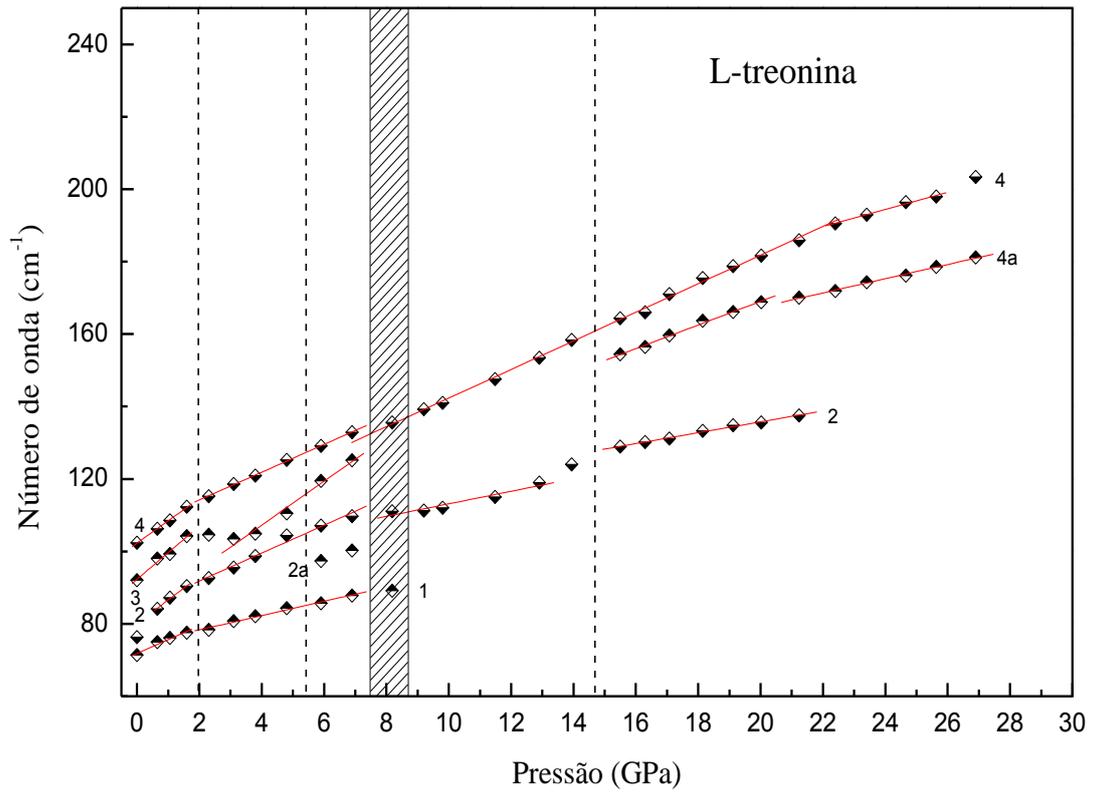


Figura 5.2 Gráfico do número de onda versus pressão para o cristal de L-treonina na região espectral entre 50 cm^{-1} e 250 cm^{-1} .

Tabela 5.1 Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + aP$) para os modos Raman do cristal de L-Treonina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 40 cm^{-1} e 250 cm^{-1} .

Modo	$0,0\text{GPa} < P < 2,0\text{GPa}$		$2,0\text{GPa} < P < 5,4\text{GPa}$		$5,4\text{GPa} < P < 14,6\text{GPa}$		$14,6\text{GPa} < P < 27,0\text{GPa}$		Identificação
	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP (\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP (\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP (\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP (\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$	
1	73	3,79	74,39	1,97	74,39	1,97			Modo da rede
2	78	6,52	84,14	3,84	95,84	1,72	105,65	1,5	Modo da rede
2a									
3	92	7,35	83,09	6,07					Modo da rede
4	103	6,16	106,53	3,83	102,83	3,94	137,56	2,34	Modo da rede
4a							103,69	3,26	

5.2 Região espectral entre 120 cm⁻¹ e 600 cm⁻¹

Os espectros Raman do cristal de L-treonina na região espectral entre 120 cm⁻¹ e 600 cm⁻¹ para pressões entre 0,0 GPa e 27,0 GPa são apresentados na Figura 5.3. Nesta região foram observadas onze bandas à pressão ambiente, sendo ainda algumas classificadas como modos da rede: as bandas numeradas por 5 e 6, além de modos internos como por exemplo modos das unidades NH₃⁺ (14) e CO₂ (7 e 8) e CO₂⁻ (15), conforme a referência [43]. Da Figura 5.3 é possível observar que através do aumento da pressão, a banda numerada por 5 aumenta de intensidade e em 1,6 GPa divide-se em duas, ocasionando o aparecimento da banda 5a; já a banda numerada por 6 tem o comportamento oposto, sua intensidade diminui e praticamente desaparece em 1,6 GPa. Como estas bandas estão associadas aos modos da rede, podemos inferir que essas modificações são consequências da transição de fase que ocorreu nesta faixa de pressão. Na verdade, esta é a primeira transição de fase sofrida pelo cristal de L-treonina (considerando-se o valor de pressão crescente).

No espectro Raman tomado a 11,5 GPa uma nova banda, numerada como 5b, localizada em 190 cm⁻¹ aparece. No entanto não iremos apoiar a ideia de uma transição de fase sofrida pelo cristal de L-treonina a esta pressão, porque não temos certeza se este é um novo modo ou se um modo de baixa intensidade, marcado com uma estrela, que aparece como um ombro no espectro de 2,3 GPa, já as bandas numeradas como 5a e 5b são observadas até 27,0 GPa.

A banda numerada como 7, identificada como torção $\tau(\text{CO}_2)$, que se mantém com baixa intensidade desde a pressão ambiente pode ser observado até 4,8 GPa. Da Figura 5.3 note que a banda numerada por 8, também identificada como torção $\tau(\text{CO}_2)$, se mostra intensa à pressão inicial de 0,0 GPa porém diminui drasticamente sua intensidade com o aumento da pressão chegando a desaparecer em 9,8 GPa, conforme pode ser observado na Figura 5.3. A banda numerada por 9, identificada como torção do esqueleto, $\tau(\text{skel})$, aumenta sua intensidade entre 0,7 GPa e 1,6 GPa e após este valor de pressão começa a diminuir. Da Figura 5.3 observa-se que ela está presente até 27,0 GPa, embora pareça com baixa intensidade em altos valores de pressão. Em aproximadamente 280 cm⁻¹ aparentemente uma nova banda, numerada como 9c, aparece no espectro tomado a 15,5 GPa e se mantém visível até o último valor de pressão estudado, embora seja possível que tal banda seja a banda numerada por 8.

Pelas modificações observadas nos espectros, acredita-se que o cristal de L- treonina sofre três transições de fase para pressões de até 27,0 GPa. A primeira transição de fase ocorreu na faixa de pressão compreendida entre 1,1 e 1,6 GPa, a segunda transição de fase compreendida entre 8,2 GPa e 9,2 GPa, a terceira transição de fase entre 14,0 GPa e 15,5 GPa.

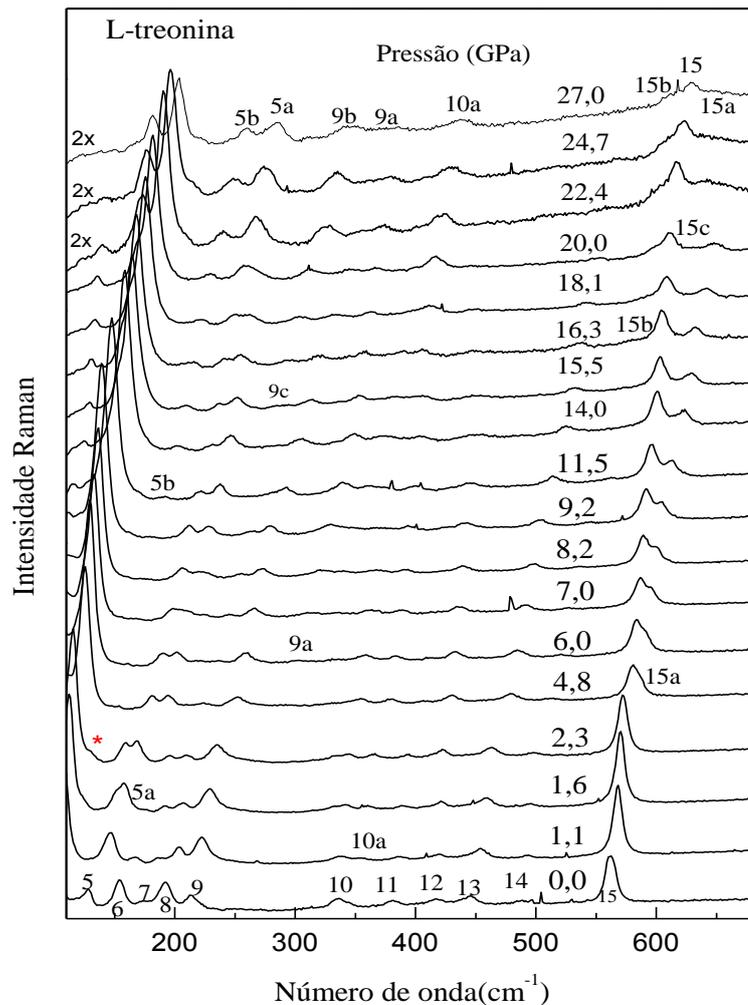


Figura 5.3 Espectros Raman do cristal de L-treonina para diversos valores de pressão na região espectral entre 120 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .

Faremos uma breve comparação entre os resultados obtidos na primeira pesquisa para o cristal de L-treonina [43] e os resultados obtidos para o cristal de D-treonina. No primeiro estudo da L-treonina a transição de fase foi observada em cerca de 2,2 GPa. Esta transição de fase foi caracterizada pelo aparecimento de uma banda de baixa intensidade, em aproximadamente 150 cm^{-1} . No presente estudo não foi observada alteração neste valor de pressão, no entanto observou-se uma separação de uma banda, numerada por 5, exatamente na

mesma região espectral à pressão de 1,6 GPa. Não temos certeza entre as diferenças dos valores de pressão crítica observada nos dois experimentos, mas uma possibilidade é que a banda já estava presente nos espectros de mais baixa pressão, porém devido à dispersão Rayleigh os autores da primeira pesquisa Silva et al. [43] verificaram-no apenas em 2,2 GPa. Na forma D da treonina a primeira transição de fase foi observada cerca de 1,9 GPa, tal valor é ligeiramente diferente do valor da primeira transição de fase verificada no cristal de L-treonina na presente tese. Isso não é algo para se preocupar se nos lembrarmos de que um erro experimental por 2 cm^{-1} nos dá quase 0,3 GPa de diferença. No entanto, é importante mencionar que o mecanismo que controla a transição de fase pode ser diferente, pois na forma L é caracterizada pela separação de uma banda, e na forma D da treonina pelo desaparecimento de duas bandas. Para obter esta resposta será necessário um futuro experimento de difração de raios-X.

Uma segunda transição de fase foi observada no conformero D (caracterizada pelo desaparecimento de um modo da rede) entre 5,1 GPa e 6,0 GPa, para a L-Treonina as modificações observadas entre 4,8 GPa e 6,0 GPa não foram atribuídas a uma transição de fase. Neste trabalho observamos sim modificações em torno de 6,0 GPa, mas não atribuímos estas modificações a uma possível transição de fase uma vez que a banda numerada por 2 tem baixa intensidade. Vale ressaltar ainda que o trabalho na D-treonina [70] usou como meio compressor o nujol, que tem boa hidrostaticidade até ~ 5 GPa. Uma comparação entre os resultados completos dos trabalhos não é possível, porque as experiências com o cristal de D-treonina foram realizadas apenas até 8,5 GPa, porém é válido ressaltar que a intensidade relativa das bandas na região dos modos da rede indicam que os dois cristais estariam quase na mesma orientação. Medidas futuras de difração raios-X a altas pressões serão necessárias para elucidar esta questão.

Continuando a análise para as demais bandas percebemos que uma série de mudanças significativas são observadas nos espectros Raman da L-treonina. Temos entre 300 cm^{-1} e 500 cm^{-1} no espectro tomado a 0,0 GPa cinco bandas, numeradas de 10 a 14, que têm baixa intensidade em todos os espectros Raman até 27,0 GPa. Em 1,1 GPa uma nova banda, numerada como 10a, aparece como um ombro da banda numerada como 10, inicialmente centrada em 336 cm^{-1} e identificada como um dobramento do esqueleto, δ (esquel). Como esta banda, 10a, tem baixa intensidade quando comparada com a banda numerada por 10, não seria apropriado concluir se ela realmente aparece ou se ela já existia no espectro tomado a 0,0 GPa. Em 6,0 GPa temos o aparecimento da banda numerada por 9a e o desaparecimento da

banda numerada por 11 que inicialmente estava centrada em 381 cm^{-1} e também foi identificada como um dobramento do esqueleto, δ (esquel). Outra modificação interessante ocorre com a banda 14, associada à $\tau(\text{NH}_3^+)$, que possui baixa intensidade no espectro tomado à pressão inicial e se mantém com baixa intensidade até que no espectro tomado a 12,9 GPa tal banda não é mais visível. Isso não pode estar relacionado a qualquer modificação estrutural desde que a banda tem intensidade muito baixa. De acordo com a Figura 5.3, é possível observar também que tal banda apresenta um “*blue-shift*”, ou seja, existe um deslocamento para um maior número de onda com o aumento da pressão caracterizando que a frequência de vibração deste modo aumentou juntamente com o aumento da pressão. Este comportamento já tinha sido observado anteriormente e o comportamento se mantém de 4,2 até 11,5 GPa [43,68].

Para pressões superiores a 14,0 GPa as bandas numeradas como 9, 10, 9a e 9b perdem intensidade e a relação sinal ruído torna-se ruim, de modo que algumas destas bandas não foram fitadas em todos os espectros até 27,0 GPa. As bandas numeradas por 12 e 13, ambas identificadas como δ (*skel*), desaparecem em 20,0 GPa e 21,2 GPa, respectivamente. A última banda desta região, 15, está centrada a cerca de 560 cm^{-1} , e está associada com o *rocking* do CO_2 , $r(\text{CO}_2)$. Com o aumento da pressão sua intensidade aumenta até 2,3 GPa e então diminui; em 4,8 GPa esta banda se divide, originando a banda 15a. Estas bandas apresentam um deslocamento para um maior número de onda com o aumento da pressão e entre 16,3 GPa e 20,0 GPa duas novas bandas aparecem, numeradas por 15b e 15c. Estas quatro bandas perdem bastante intensidade com o aumento da pressão, mas ainda estão presentes até 27 GPa conforme a Figura 5.3 (no espectro tomado a 20 GPa é mais fácil de perceber que existem 4 modos, mas devido a sua baixa intensidade nós fitamos somente com 3 picos).

Conforme citado no capítulo 4 desta tese, este fenômeno de desdobramento de uma banda já foi relatado para outros aminoácidos como a L-metionina [67], a L-valina [12], e a D-treonina para a pressão de 3,5 GPa. É de se destacar que na primeira pesquisa realizada com o cristal de L-treonina tal divisão relacionada ao *rocking* de CO_2 foi observada. É interessante destacar ainda que na primeira pesquisa relatada para a L-treonina realizada por *Silva et al.* [43] este fenômeno não foi observado, visto que este primeiro desdobramento ocorreu em 4,8GPa e no primeiro estudo da L-treonina só se obtiveram pressões de até 4,2GPa; e segundo a referência [29] também não foi observado para a L-alanina dentro do intervalo de 0,0 à 4,3 GPa. Como os átomos de oxigênio da unidade de CO_2 participam das ligações de hidrogênio de modo que tal tipo de divisão pode ser interpretada como uma

modificação conformacional das moléculas na célula unitária que removem a degenerescência, fornecendo um número de onda diferente. É válido ressaltar que a primeira divisão do CO_2 ocorre em 4,8 GPa, valor de pressão no qual observamos modificações também nos modos da rede embora não tenhamos assegurado uma nova transição estrutural. Nas Figuras 5.4a e 5.4b se apresenta a evolução dos modos Raman com a pressão na região espectral entre 120 cm^{-1} e 600 cm^{-1} em que o intervalo das fases cristalinas é limitado por linhas tracejadas bem como o ajuste linear do tipo $\omega = \omega_0 + \alpha P$ dos pontos experimentais desta região.

A banda de número 14, identificada como a torção de NH_3^+ , $\tau(\text{NH}_3^+)$, apresenta uma variação de frequência positiva ($d\omega/dP$) com a compressão. Conforme mencionado no capítulo 4 desta tese estes dados podem ser parcialmente relacionados com o comportamento da ligação de hidrogênio intermolecular ao considerar que a dimensão média da ligação de hidrogênio.

Nos cristais de taurina, α -glicina [68], L-asparagina monohidratada [71], L-leucina [61] e no primeiro estudo realizado na L-treonina [43] observou-se que as bandas associadas ao modo torção de NH_3^+ , $\tau(\text{NH}_3^+)$, apresentavam uma variação de frequência positiva ($d\omega/dP$) com a compressão enquanto que a L-alanina [68] apresentava uma variação de frequência negativa ($d\omega/dP$). A explicação para este comportamento está relacionada com as dimensões médias da ligação de hidrogênio entre as moléculas na célula unitária do cristal, conforme já discutido no capítulo anterior desta tese.

Nos casos das ligações mais longas o efeito da pressão seria diminuir as ligações de hidrogênio enquanto que nos casos de ligações mais curtas o principal efeito da alta pressão sobre a ligação de hidrogênio é alterar a geometria da ligação, afastando ligeiramente os átomos N, H, O de uma linha reta [68]. É interessante destacar que assim como no primeiro estudo da L-treonina, em que se obteve uma pressão bem menor do que a pressão obtida nesta pesquisa, o modo torsional do NH_3^+ , se comportou conforme o primeiro estudo elucidou.

Durante a compressão as bandas estão continuamente perdendo intensidade de modo que no espectro tomado a 27,0 GPa a maioria das bandas é difícil de ser observada. Este efeito pode ser compreendido como consequência do aumento da desordem da estrutura durante a compressão, porém como ainda temos a presença de modos externos nos espectros a amostra ainda não se amorfizou. Finalmente na Tabela 5.2 são listados os coeficientes dos ajustes

lineares dos modos Raman para o cristal de L-treonina na região espectral entre 120 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .

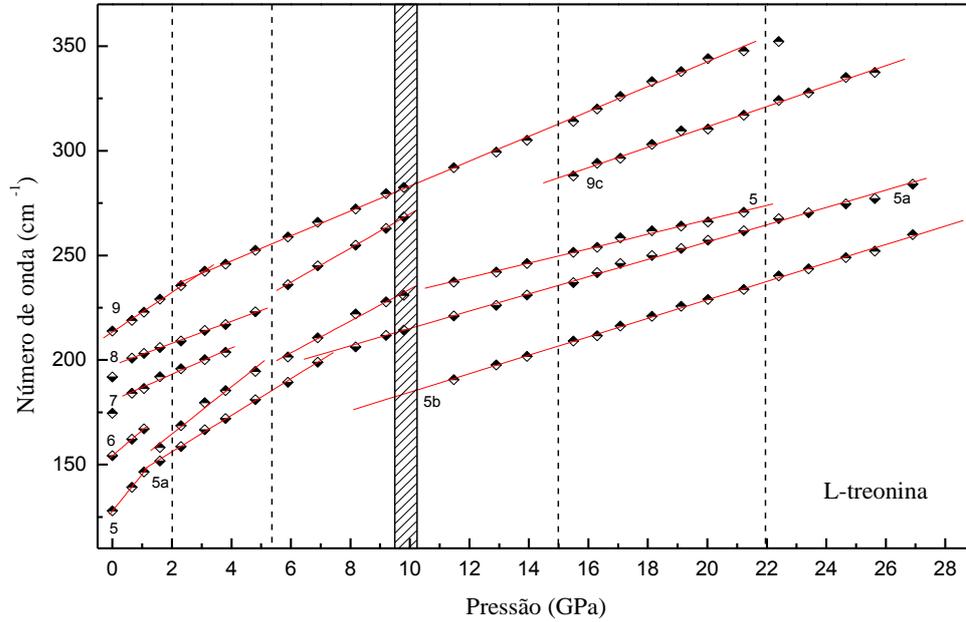


Figura 5.4a Gráfico do número de onda versus pressão para o cristal de L-treonina na região espectral entre 120 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .

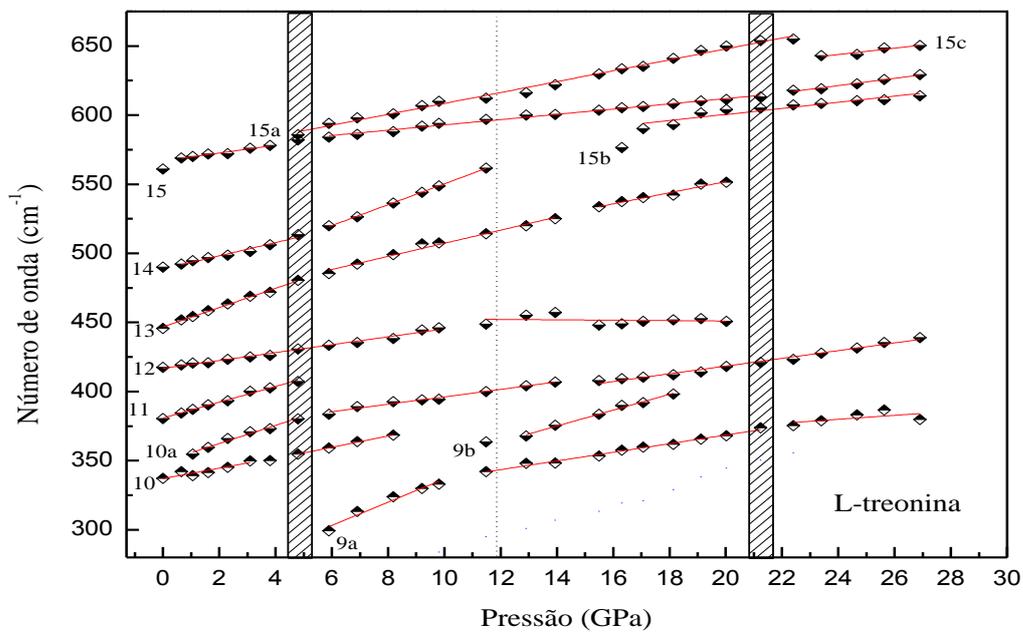


Figura 5.4b Gráfico do número de onda versus pressão para o cristal de L-treonina na região espectral entre 120 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .

Tabela 5.2a Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + aP$) para os modos Raman do cristal de L-Treonina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 100 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .

Modo	0,0GPa < P < 1,6GPa			1,6GPa < P < 5,3GPa			5,3GPa < P < 9,8GPa			9,8GPa < P < 27,0GPa			
	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	Identificação										
5	129	17,48	142,2	11,23	157,75	7,6	198,1	3,44	173,76	4,13	140,52	4,41	Modo da rede
5a			138,59	8,79									
5b													
6	155	12,12											Modo da rede
7	173	6,27											$\tau(\text{CO}_2)$
8	190	5,25			188,12	8,16							$\tau(\text{CO}_2)$
9	213	9,44			223,57	5,95							τ (skel)
9c											213,94	4,87	

Tabela 5.2b Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + aP$) para os modos Raman do cristal de L-Treonina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 100 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .

Modo	0,0GPa < P < 5,5GPa			5,5GPa < P < 12GPa			12GPa < P < 27GPa			Identificação
	$\omega(\text{cm}^{-1})$	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	
9a				253,69	8,27	3,28	302,39			
9b						5,33	300,49			
10	336	336,21	1,88	333,3	4,1					δ (sterl)
10a		349,64	6,37	370,83	2,44	2,72	361,86			
11	381	380,02	5,57							δ (sterl)
12	415	415,97	2,79				440,33	0,55		δ (sterl)
13	447	445,85	6,91	456,56	5,00	3,68	475,34			δ (sterl)
14	492	486,86	5,00	476,35	7,36					$\tau(\text{NH}_3^+)$
15	561	563,21	3,93	573,48	1,91	2,76	554,26			$\tau(\text{CO}_2^-)$
15a				569,05	3,94	2,3	588,61			
15b						2,34	550,04			

5.3 Região espectral entre 700 cm⁻¹ e 1200 cm⁻¹

A Figura 5.5 apresenta a evolução dos espectros Raman para o cristal de L-treonina na região espectral entre 700 cm⁻¹ e 1200 cm⁻¹ para pressões entre 0,0 GPa e 27,0 GPa. Nesta região foram observadas catorze bandas à pressão ambiente de modo que algumas delas estão associadas às vibrações dos grupos CO₂⁻, COH, CCN, CC, CN, NH₃⁺ e NH₃.

Aumentando-se a pressão verificam-se algumas mudanças significativas. Da Figura 5.5 são observadas em todos os espectros Raman três bandas de baixa intensidade, numeradas por 16 ($\omega(\text{CO}_2^-)$), 17 ($\tau(\text{COH})$) e 18 ($\delta(\text{CO}_2^-)$) até 27,0 GPa. A banda 17, inicialmente centrada em 742 cm⁻¹, ganha intensidade consideravelmente até que em 8,2 GPa ocorre a divisão desta banda, surgindo a banda numerada por 17a. Após este valor de pressão a banda 17 continua com intensidade maior do que a banda 17a, porém em 22,4 GPa conforme a Figura 5.5, ocorre uma inversão da intensidade destas bandas permanecendo assim até o último valor de pressão estudado.

A banda numerada como 18, inicialmente aumenta a sua frequência até 14,0 GPa e a partir deste valor de pressão sua frequência diminui (*red shift*). É válido ressaltar que esta banda, 18, aumenta sua frequência com o aumento da pressão, porém diferentemente das outras bandas a evolução é parabólica. Outra divisão, na banda numerada por 19, classificada como um estiramento do grupo CCN, $\nu(\text{CCN})$, é observada em 7,0 GPa. As duas bandas coexistem para pressões de 7,0 até 17,1 GPa, quando a banda numerada por 19a desaparece, conforme a Figura 5.5.

Entre 900 cm⁻¹ e 1050 cm⁻¹ no espectro tomado à pressão inicial de 0,0 GPa, como pode-se observar na Figura 5.5, estão presentes cinco bandas numeradas de 20 a 24. Com o aumento da pressão todas estas bandas aumentam suas intensidades para pressões de até 14,0 GPa, porém para pressões maiores do que esta suas intensidades começam a diminuir. Nesta parte do espectro também é possível notar, conforme a Figura 5.5, o aparecimento de duas novas bandas, numeradas como 20a e 24a, em 20,0 GPa e 19,0 GPa, respectivamente. É válido ressaltar que enquanto as bandas numeradas por 20 ($\nu(\text{CC})$), 21 ($\nu(\text{CC})$) e 24 ($\nu(\text{CN})$) têm uma inclinação positiva no gráfico $d\omega/dP$, segundo a Figura 5.6, as bandas de numeração 22 ($\nu(\text{CN})$) e 23($\nu(\text{CN})$) têm inclinação negativa (ver também Tabela 5.3), além disso a

frequência das bandas 16, 22, 23 e 24 no gráfico $\omega \times P$ foi ajustado com uma função do segundo grau. No espectro tomado à pressão inicial de 0,0 GPa, da Figura 5.5, em cerca de 1100 cm^{-1} um conjunto de bandas foi ajustada usando quatro lorentzianas para as bandas numeradas de 25 a 28. Com o aumento da pressão as bandas 27 ($r(\text{NH}_3^+)$) e 28 ($r(\text{NH}_3^+)$) colapsam em uma única banda. Já a banda numerada como 26 ($r(\text{NH}_3^+)$), inicialmente centrada em 1103 cm^{-1} , desaparece em 15,5 GPa e uma nova banda, numerada por 27a, aparece em 11,5 GPa.

A última banda desta região foi identificada como o *rocking* do NH_3^+ , $r(\text{NH}_3^+)$, e está numerada como 29. Esta aumenta a sua intensidade e desloca a sua frequência para maiores números de onda com o aumento da pressão. Devido à janela espectral limitada, foi possível observá-la apenas para pressões de até 15,5 GPa, conforme as Figuras 5.5. Na Figura 5.6 se apresenta a evolução dos modos Raman com a pressão com os ajustes dos dados experimentais na região espectral entre 700 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} . Finalmente, na Tabela 5.3 são divulgados os coeficientes dos ajustes lineares dos modos Raman para o cristal de L-treonina na região espectral entre 700 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .

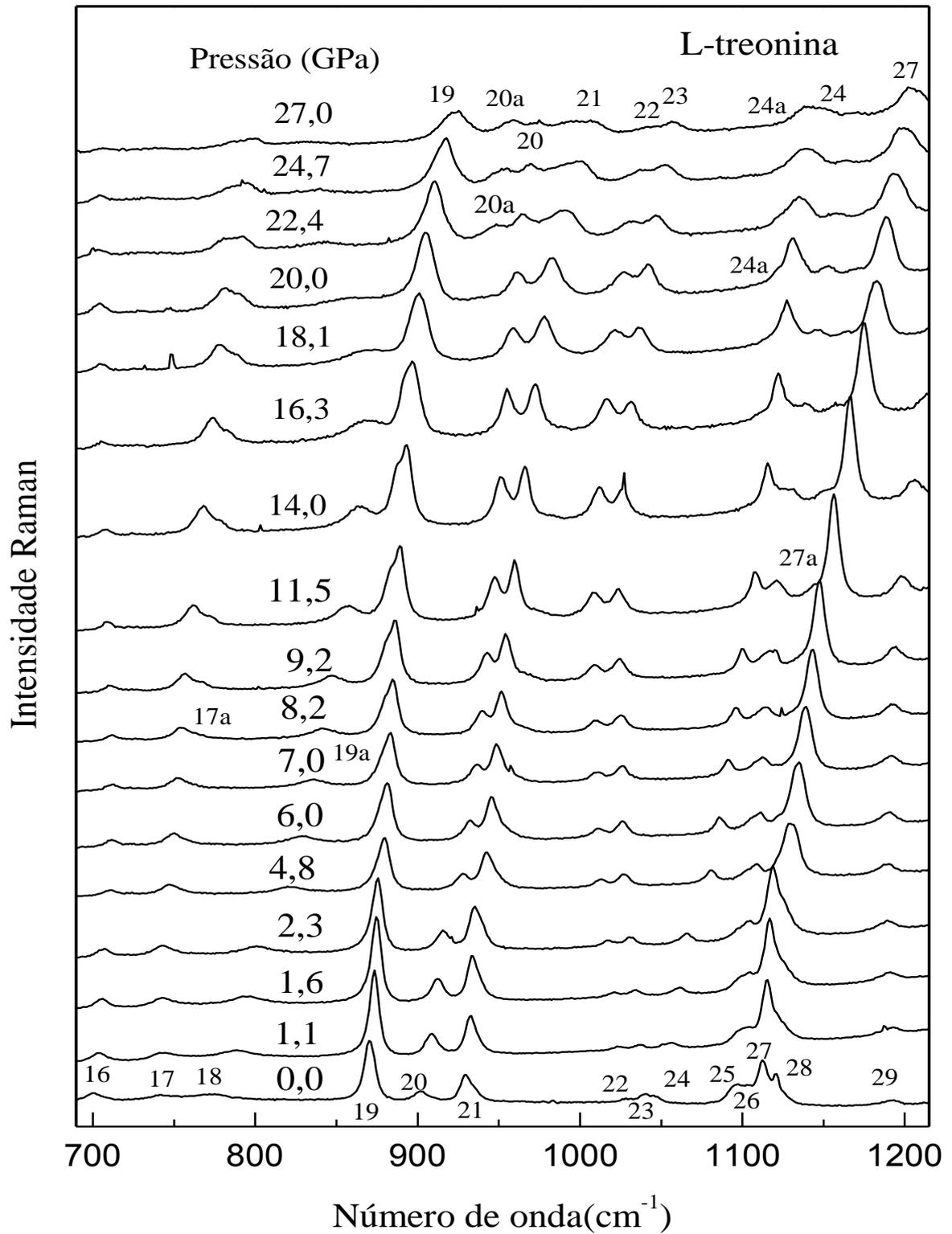


Figura 5.5 Espectros Raman do cristal de L-treonina para diversos valores de pressão na região espectral entre 700 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .

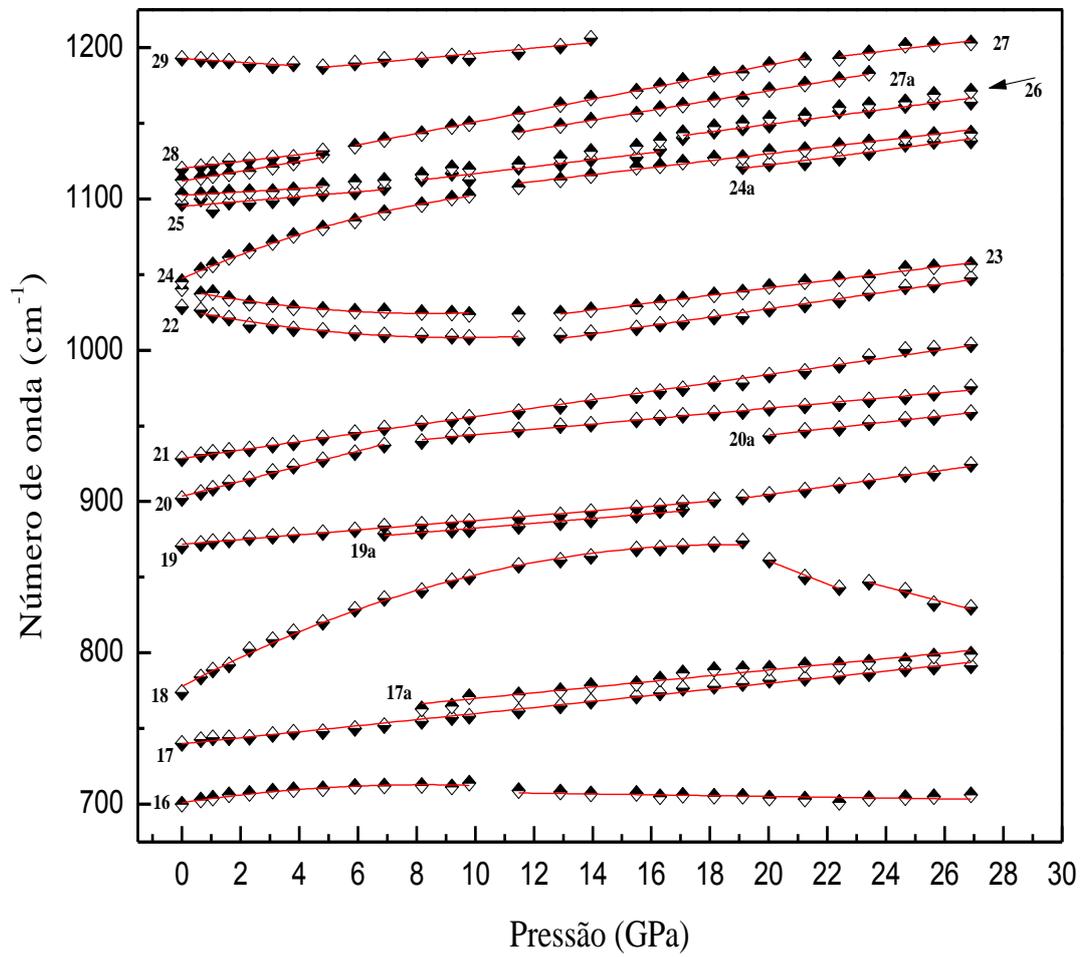


Figura 5.6 Gráfico do número de onda versus pressão para o cristal de L-treonina na região espectral entre 700 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .

Tabela 5.3 Coeficientes dos ajustes ($\omega = \omega_0 + \beta P + \alpha P^2$) para os modos Raman do cristal de L-Treonina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 650 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .

Modo	$0,0 \text{ GPa} < P < 6,8 \text{ GPa}$			$6,8 \text{ GPa} < P < 20,0 \text{ GPa}$			$20,0 \text{ GPa} < P < 27,0 \text{ GPa}$			
	$\omega (\text{cm}^{-1})$	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	$d^2\omega/dP^2$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}^2$)	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	$d^2\omega/dP^2$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}^2$)	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	Identificação
16	701	700,98	2,9	-0,17	710,4	-0,2				$\omega(\text{CO}_2^-)$
17	742	739,82	2,0							$\tau(\text{COH})$
17a					751,1	1,8				
18	772	777,8	10,1	-0,27	1014	-7,6		965,6	-5,1	$\delta(\text{CO}_2^-)$
19	870	871,7	1,5		850	-2,7				$\nu(\text{CCN})$
19a					866,4	1,6				
20	904	903,3	5		926,6	1,7				$\nu(\text{CC})$
20a					901,1	2,1				
21	930	928,4	2,7							$\nu(\text{CC})$
22	1028	1026,7	-3,9	0,2	971,7	2,7				$\nu(\text{CN})$
23	1042	1039,8	-3,7	0,2	992,6	2,4				$\nu(\text{CN})$
24	1044	1047,3	8,4	0,3	1084	2,3				$\nu(\text{CN})$
24a					1072	2,5				
25	1097	1095,02	1,6		1093,7	2,3		1098,9	2,5	$\nu(\text{CN})$
26	1103	1102,4	1,1							$\tau(\text{NH}_3^+)$
27	1113	1111,7	3,2		1113,1	3,7		1142,6	2,3	$\tau(\text{NH}_3)$
27a					1107	3,2				
28	1120	1120,2	2,2							$\tau(\text{NH}_3^+)$
29	1193	1192,7	-1,2		1178,2	1,8				$\tau(\text{NH}_3)$

5.4 Região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1}

A Figura 5.7 apresenta a evolução dos espectros Raman para o cristal de L-treonina na região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} para pressões entre 0,0 GPa e 27,0 GPa. Nesta região foram observadas sete bandas à pressão ambiente de modo que algumas delas estão associadas às vibrações dos grupos CO_2^- , CH_3 e NH_3^+ .

Da Figura 5.7 é possível observar que a primeira banda desta região numerada por 30 encontra-se centrada inicialmente em 1417 cm^{-1} , sendo identificada como um estiramento simétrico do grupo CO_2^- , $\nu_s(\text{CO}_2^-)$. Com o aumento da pressão tal banda tem sua intensidade aumentada, apresentando também deslocamento para maior número de onda, *blue-shift*. Entre 8,2 e 9,2 GPa duas novas bandas aparecem: numeradas como 30a e 30b; e conforme pode ser visto na Figura 5.7 no espectro tomado à 23,4 GPa ocorre também o aparecimento de uma nova banda, numerada por 30c, de modo que no espectro tomado à 27,0 GPa uma grande banda, localizada em aproximadamente 1500 cm^{-1} , é composta por três picos: 30, 30b e 30c.

As bandas numeradas por 31 e 32, identificadas como dobramento assimétrico do grupo CH_3 e dobramento simétrico do grupo NH_3^+ , $\delta_a(\text{CH}_3)$ e $\delta_s(\text{NH}_3^+)$, respectivamente, podem ser vistas apenas para pressões de até 6,0 GPa. Quatro bandas, numeradas como 33 ($\delta_s(\text{NH}_3^+)$), 34 ($\delta_s(\text{NH}_3^+)$), 35 ($\delta_a(\text{NH}_3^+)$), e 36, de baixa intensidade, podem ser observadas no espectro tomado à pressão inicial entre 1475 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} segundo a Figura 5.7. Ao aumentar a pressão a banda numerada por 36, identificada como estiramento antissimétrico do grupo CO_2^- , $\nu_a(\text{CO}_2^-)$, desaparece em 7,0 GPa e as outras três bandas, 33, 34 e 35, têm suas intensidades aumentada podendo serem vistas até o último valor de pressão analisado.

Na Figura 5.8 se apresenta a evolução dos modos Raman com a pressão dos ajustes dos dados experimentais na região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} . Descontinuidades são observadas para pressões em 1,9 GPa, 8,2 GPa e 21,0 GPa. Todas as bandas desta região espectral tiveram suas frequências ajustadas linearmente com a pressão. Finalmente, na Tabela 5.4, são apresentados os coeficientes dos ajustes lineares dos modos Raman para o cristal de L-treonina na região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} .

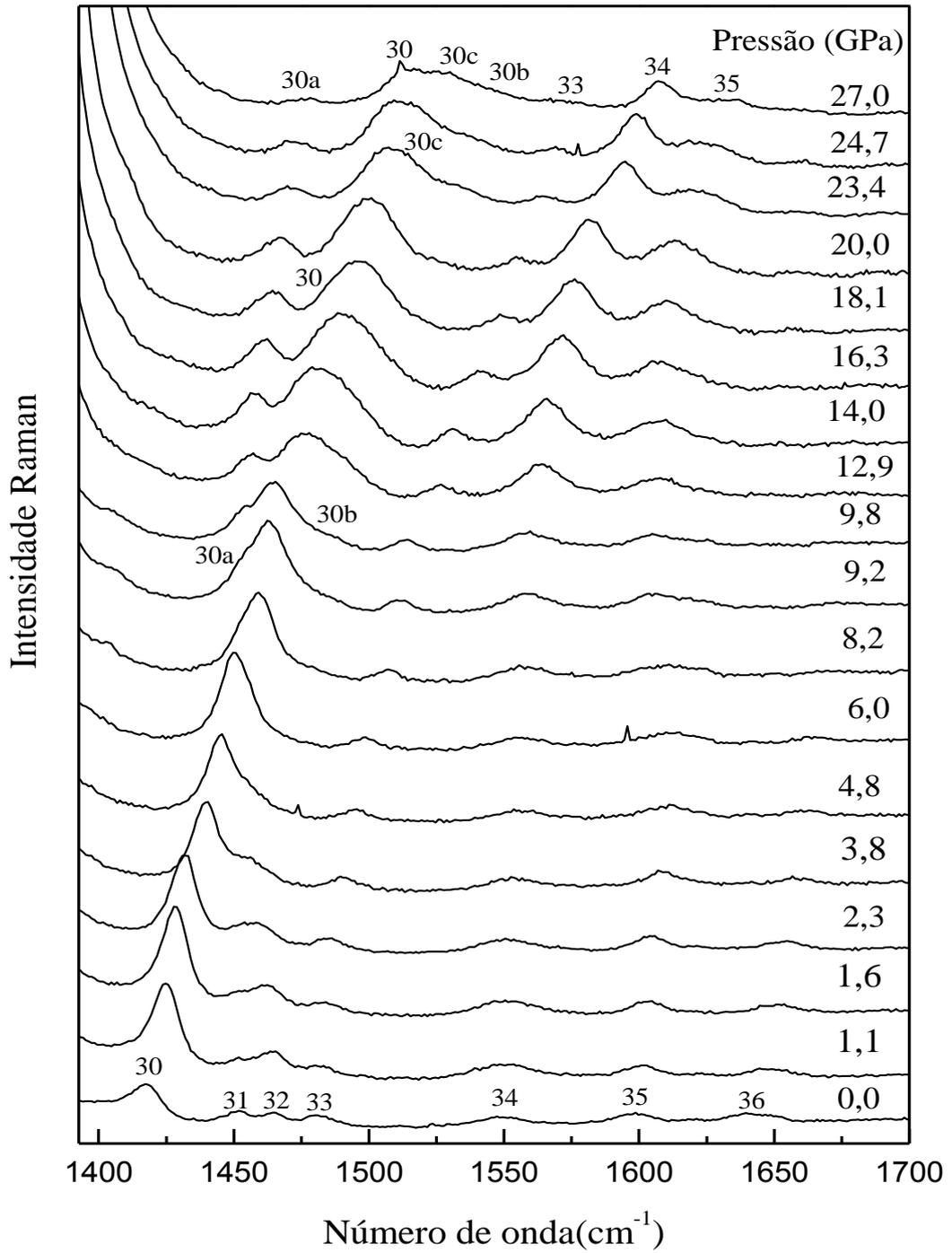


Figura 5.7 Espectros Raman do cristal de L-treonina para diversos valores de pressão na região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} .

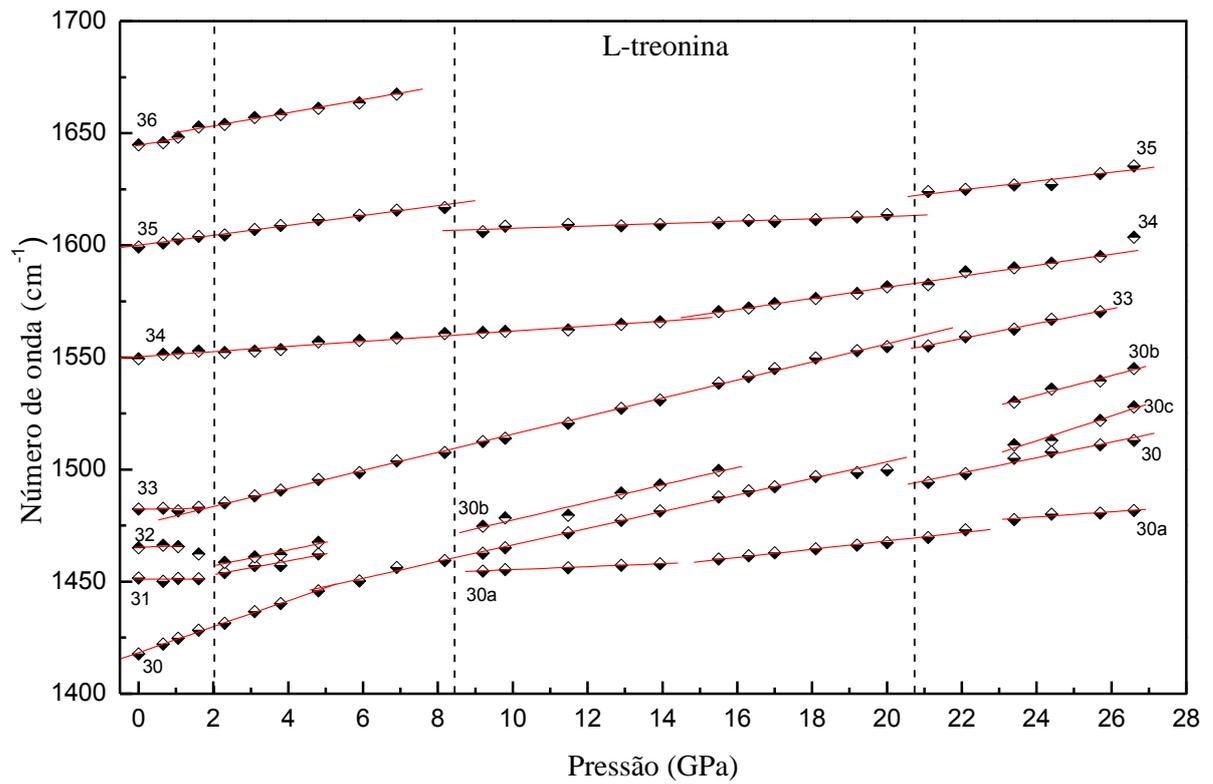


Figura 5.8 Gráfico do número de onda versus pressão para o cristal de L-treonina na região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} .

Tabela 5.4 Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + aP$) para os modos Raman do cristal de L-Treonina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} .

Modo	$0,0\text{GPa} < P < 2,0\text{GPa}$			$2,0\text{GPa} < P < 8,2\text{GPa}$			$8,2\text{GPa} < P < 20,0\text{GPa}$			$20,0\text{GPa} < P < 27,0\text{GPa}$			
	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP (\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP (\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP (\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$\omega_0 (\text{cm}^{-1})$	$d\omega/dP (\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$	Identificação
30	1417	1423,2	4,0	1423,2	1423,2	4,0	1423,2	1423,2	4,0	1423,2	1423,2	4,0	$\nu_3(\text{CO}_2^-)$
30a							1448,7	1451,3	0,6	1451,3	1451,3	1,1	
30b							1438,28	1427,35	3,91	1427,35	1427,35	4,4	
30c										1380,32	1380,32	5,5	
31	1452	1451,18	-0,08	1446,76	1446,76	3,12							$\delta_3(\text{CH}_3)$
32	1465	1465,37	0,48	1450,05	1450,05	3,49							$\delta_3(\text{NH}_3^+)$
33	1480	1482,2	0,27	1475,4	1475,4	4,0	1475,4	1475,4	4,0	1485,4	1485,4	3,3	$\delta_3(\text{NH}_3^+)$
34	1549	1550,34	1,1	1550,34	1550,34	1,1	1532	1532	2,4	1532	1532	2,4	$\delta_3(\text{NH}_3^+)$
35	1597	1600	2,2	1600	1600	2,2	1602,1	1602,1	0,5	1581,1	1581,1	2,0	$\delta_3(\text{NH}_3^+)$
36	1642	1644,5	3,0	1647,4	1647,4	3,0							$\nu_3(\text{NH}_3^+)$

5.5 Região espectral entre 2840 cm^{-1} e 3240 cm^{-1}

A evolução dos espectros Raman para o cristal de L-treonina na região espectral entre 2840 cm^{-1} e 3240 cm^{-1} para pressões entre 0,0 GPa e 27,0 GPa é mostrada na Figuras 5.9. Nesta região é possível encontrar os modos de estiramento associados aos estiramentos dos grupos CH, CH₃ e NH₃⁺.

Da Figura 5.9 se observa que a primeira banda desta região, numerada como 37 e identificada como estiramento do grupo CH, $\nu(\text{CH})$, diminui sua intensidade e a sua largura de linha com o aumento da pressão, e no espectro tomado a 21,2 GPa se divide em duas bandas, originando a banda 37a, de tal maneira que ambas podem ser vistas nos espectros Raman até o último valor de pressão atingida para o cristal de L-treonina.

A banda numerada por 38, também identificada como estiramento do grupo CH, $\nu(\text{CH})$, é vista no espectro de 0,0 GPa como um ombro da banda seguinte, e pode ser observada apenas até a pressão de 3,2 GPa. Já a banda numerada por 39, centrada em aproximadamente 2940 cm^{-1} no espectro à pressão ambiente e também identificada como estiramento do grupo CH, $\nu(\text{CH})$, aumenta sua intensidade com o aumento da pressão até 20,0 GPa e para pressões mais elevadas sua intensidade diminui, porém permanece visível até o espectro tomado a pressão de 27,0 GPa.

Conforme se observa na Figura 5.9 as três bandas numeradas como 40 ($\nu(\text{CH})$), 41($\nu(\text{CH}_3)$), e 42 ($\nu(\text{CH}_3)$ ou $\nu(\text{NH}_3^+)$), apresentam deslocamento para maior número de onda, *blue-shift*, com o aumento da pressão e mantêm praticamente a mesma intensidade relativa até que a banda numerada como 41 desaparece no espectro Raman tomado a pressão de 9,2 GPa; e neste mesmo valor de pressão, em aproximadamente 3100 cm^{-1} , ocorre o aparecimento de uma nova banda numerada por 42b.

Com o aumento da pressão as bandas numeradas por 39 e 42 cruzam-se e no espectro de 14,0 GPa é possível observar que a banda numerada por 40 tem uma frequência mais elevada do que a banda numerada por 42. À pressão de 15,5 GPa estas duas bandas estão praticamente separadas e as bandas numeradas como 42a e 42b colapsam em uma única

banda. Note-se, adicionalmente, que para pressões superiores a 15,5 a banda numerada por 42b não é mais visível conforme a Figura 5.9.

Ainda da Figura 5.9 note que em 21,2 GPa se observa o cruzamento das bandas numeradas por 39 e 42, bem como o aparecimento de uma nova banda numerada por 40a em 22,4 GPa. Em aproximadamente 3250 cm^{-1} uma banda larga e com baixa intensidade é observada em 11,5 GPa e se mantém presente até o espectro de 22,4 GPa. Todas as modificações observadas nos modos internos ocorrem na mesma faixa de pressão, o que reforça nossa hipótese de uma transição de fase sofrida pelo cristal de L-treonina. Na Figura 5.10 se apresenta a evolução das frequências dos modos Raman com a pressão e os ajustes dos dados experimentais na região espectral entre 2840 cm^{-1} e 3240 cm^{-1} . Finalmente na Tabela 5.5 são apresentados os coeficientes dos ajustes lineares dos modos Raman para o cristal de L-treonina na região espectral entre 2840 cm^{-1} e 3240 cm^{-1} .

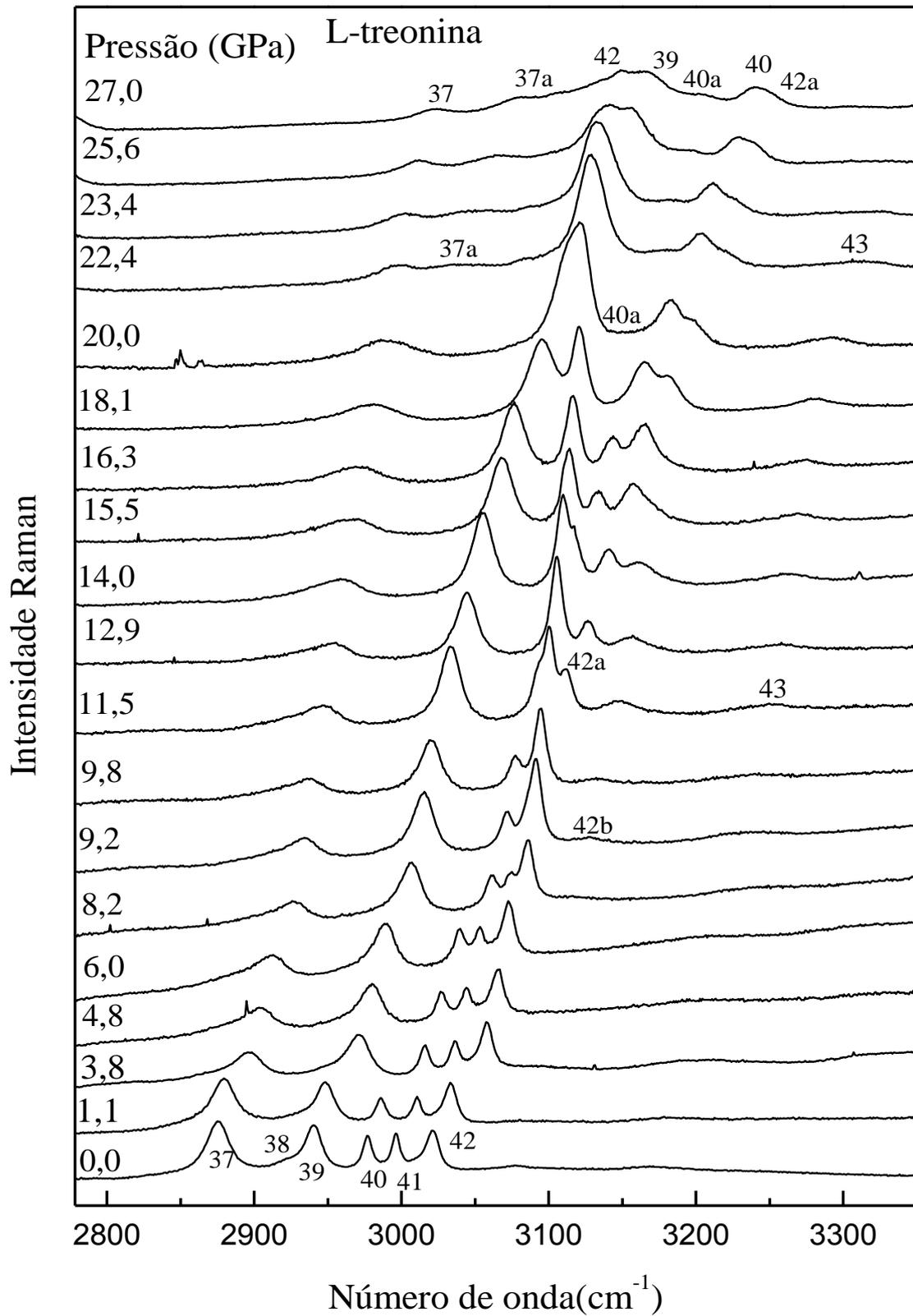


Figura 5.9 Espectros Raman do cristal de L-treonina para diversos valores de pressão na região espectral entre 2840 cm^{-1} e 3240 cm^{-1} .

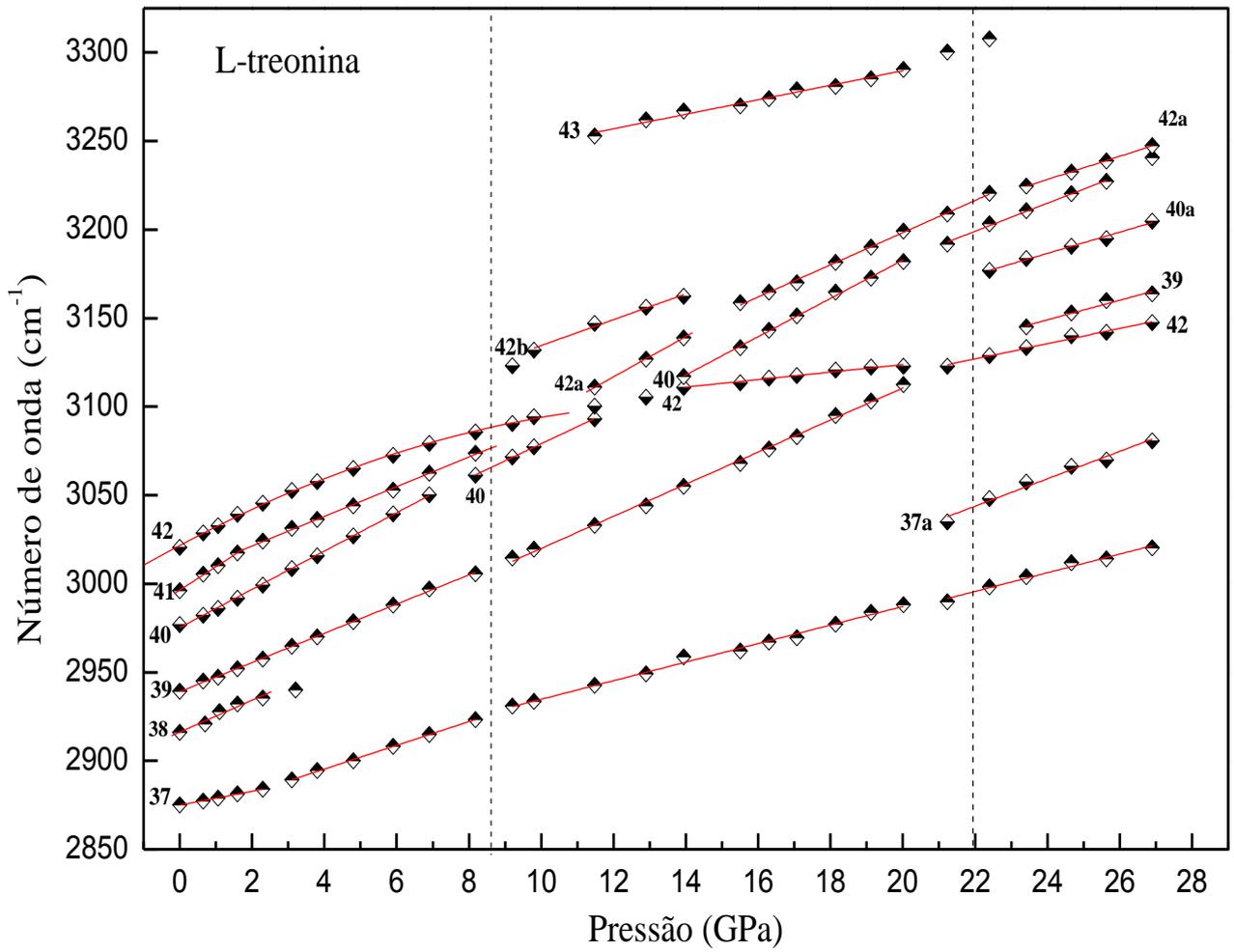


Figura 5.10 Gráfico do número de onda versus pressão para o cristal de L-treonina na região espectral entre 2840 cm^{-1} e 3840 cm^{-1} .

Tabela 5.5 Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + aP$) para os modos Raman do cristal de L-Treonina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 2840 cm^{-1} e 3240 cm^{-1} .

Modo	$0,0\text{GPa} < P < 8,6\text{GPa}$			$8,6\text{GPa} < P < 22,0\text{GPa}$			$22,0\text{GPa} < P < 27,0\text{GPa}$			Identificação
	ω_0 (cm^{-1})	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	ω_0 (cm^{-1})	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	ω_0 (cm^{-1})	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	ω_0 (cm^{-1})	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)		
37	2875	6,04	2872,3	5,2	2882,4	5,2	2879,8	5,2	$\nu(\text{CH})$	
37a							2873,5	7,7		
38	2921	9,0	2916,2	9,0					$\nu(\text{CH})$	
39	2940	8,2	2939	9,0	2929,3	9,0	3016,4	5,5	$\nu(\text{CH})$	
40	2977	10,3	2976,3	10,3	2966,6	10,8	3024,7	8,0	$\nu(\text{CH})$	
40a							3043	6,0		
41	2996	9,0	3000,6	9,0					$\nu(\text{CH}_3)$	
42	3021	7,3	3026,6	7,3	3082,5	2,1	3032,2	4,3	$\nu(\text{CH}_3)$ ou $\nu_3(\text{NH}_3^+)$	
42a					2980,3	11,3	3071,3	6,5		
42b					3061,5	7,3				
43	3077		3077,8	4,0					$\nu_3(\text{NH}_3^+)$	

5.6 Considerações gerais sobre as transições de fase e reversibilidade

Conforme discutido anteriormente, nos espectros Raman para o cristal de L-treonina sob altas pressões ocorreram alterações consideráveis que foram observadas em todo o intervalo de frequência estudado.

Dentre as modificações observadas entre 1,1 GPa e 1,6 GPa (às quais associamos à primeira transição de fase estrutural) destacamos: aparecimento da banda 5a e desaparecimento da banda de número 6 (ambos modos da rede). Modificações entre 4,8 GPa e 6,0 GPa: aparecimento e desaparecimento do modo 2a, aparecimento do modo 9a, descontinuidade na evolução da frequência das bandas numeradas por 5 e 37, desdobramento da banda 15, desaparecimento da banda numerada por 28. Mesmo não afirmando com certeza que há uma mudança estrutural acreditamos que as moléculas estejam sofrendo uma mudança conformacional neste intervalo de pressão. A segunda transição de fase estrutural está fundamentada nas modificações ocorridas entre 8,2 GPa e 9,2 GPa, que são: desaparecimento das bandas 1 e 3 (ambas associadas aos modos da rede), descontinuidade na evolução da frequência das bandas 4, 5, 16 e 20 e aparecimento da banda 17a. Entre 14 GPa e 15,5 GPa acreditamos que o cristal sofra a terceira transição de fase estrutural, evidenciada pelo: aparecimento das bandas 4a (na região dos modos da rede) e 9c, pela descontinuidade na frequência das bandas 34 e 42a. E entre 20,0 GPa e 22,4 GPa as moléculas da L-treonina possivelmente sofrem mais uma mudança conformacional pois observamos: descontinuidade no valor da frequência das bandas numeradas por 18, 30, 40 e 42a e ainda o surgimento das bandas 20a, 24a e 37a.

Adicionalmente realizou-se um estudo dos espectros Raman do material baixando-se a pressão do valor máximo conseguido nos experimentos, 27,0 GPa, até novamente a pressão atmosférica, com o intento de verificar a reversibilidade das transições de fases. Os espectros são mostrados na Figura 5.11. A coincidência dos espectros (antes e depois dos experimentos) indica que todas as transições de fase sofridas pelo cristal de L-treonina são reversíveis; porém é válido ressaltar que ao se comparar os espectros nos valores de pressão em que ocorreu a segunda mudança conformacional (em ~22,4 GPa) em torno de 900 cm^{-1} as moléculas do cristal de L-treonina não estabeleceram a conformação anterior.

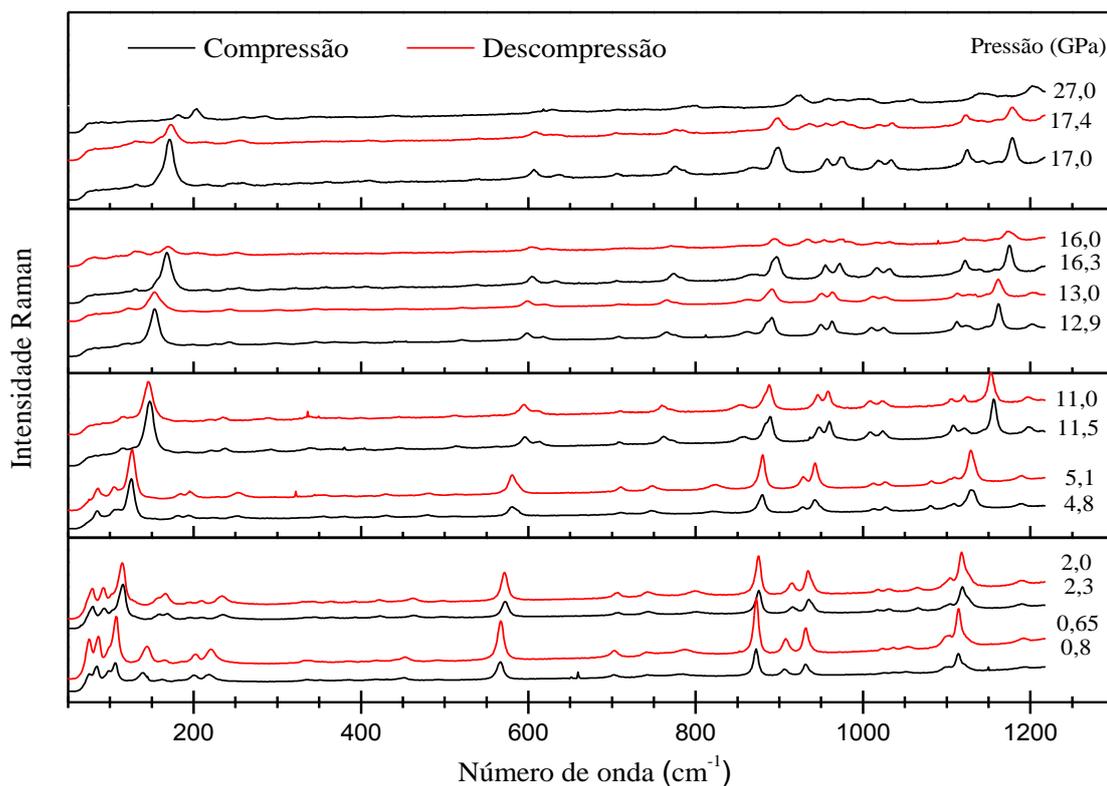


Figura 5.11 Espectros Raman do cristal de *L*-treonina variando-se a pressão de 27,0 GPa até 0,0 GPa (descompressão).

5.7 Comparação entre os resultados obtidos das duas formas estudadas da treonina

Pelas informações apresentadas no capítulo 3 desta tese, sabemos que as formas D e L da treonina cristalizam-se em uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $P2_12_12_1$ (D_2^4) com quatro unidades moleculares ($C_4H_9NO_3$) por célula unitária [57] e que seus espectros Raman à temperatura e pressão ambiente são idênticos, portanto seria esperado que estas obedecessem a uma dinâmica semelhante quando submetidas altas pressões. No entanto, quando submetidas a altas pressões as formas D e L da treonina comportaram-se de forma distinta; e nesta seção faremos um breve comentário sobre as principais diferenças observadas

apenas no intervalo de pressão onde ocorreu a primeira transição de fase tanto para L-treonina quanto para a D-treonina.

Para a L-treonina a primeira transição de fase estrutural ocorreu entre 1,1 e 1,6 GPa sendo caracterizada principalmente pela divisão de uma banda. Para a D-treonina a primeira transição de fase estrutural, caracterizada pelo desaparecimento de duas bandas, ocorreu em aproximadamente 1,9 GPa. Diante disto, apresenta-se na Figura 5.12 um gráfico comparativo com os espectros Raman para as formas D e L da treonina com o primeiro valor de pressão ligeiramente acima do valor de pressão onde ocorreu a transição. Tal escolha não se deu de forma arbitrária, ao contrário, a escolha desses valores de pressão ocorreu com o intuito de garantir que a transição de fase já tivesse ocorrida e também já tivesse se estabilizada.

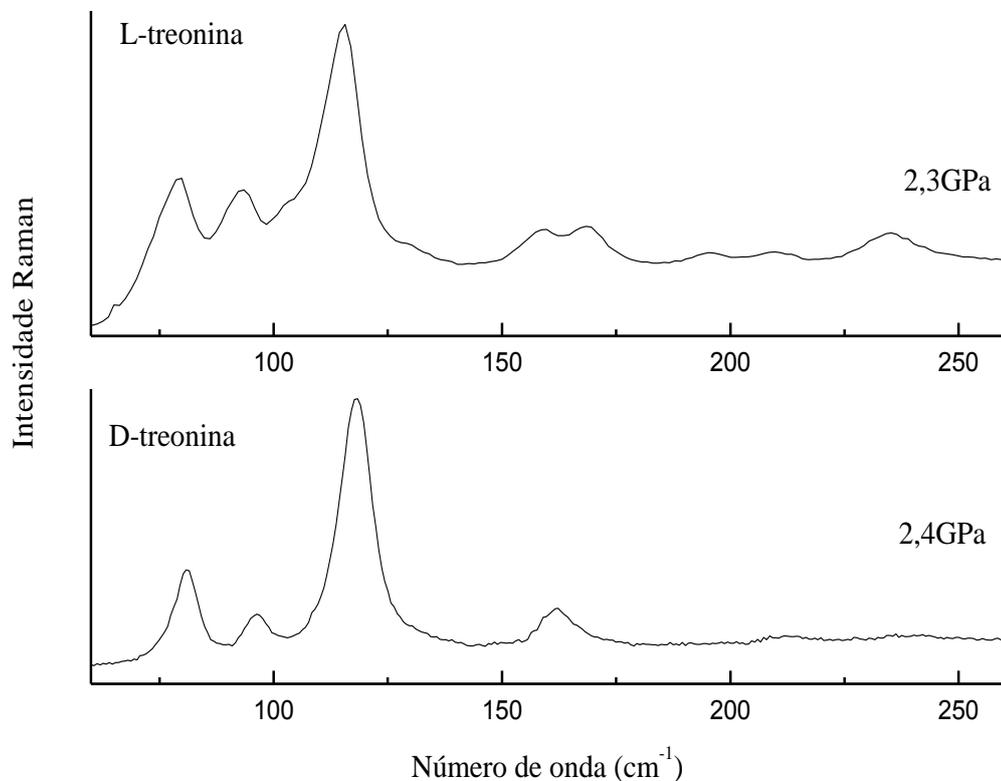


Figura 5.12 Gráfico comparativo com os espectros Raman para as formas D e L da treonina com o primeiro valor de pressão ligeiramente acima do valor de pressão onde ocorreu a primeira transição de fase estrutural.

De acordo com a Figura 5.12 entre 150 e 175 cm^{-1} para o espectro da L-treonina podemos observar a presença de duas bandas enquanto que para o espectro da D-treonina neste mesmo intervalo observa-se apenas uma banda. Com isto podemos concluir que o mecanismo que controla a transição de fase nas duas amostras de treonina é diferente. Tal diferença observada nos espectros talvez seja em virtude da presença de alguma impureza na amostra, ou talvez em virtude da polarização ou ainda uma influência do meio compressor. Para obter esta resposta será necessário um futuro experimento de difração de raios-X. Estas impurezas poderiam ser responsáveis pelas diferenças observadas nas duas amostras. As amostras obtidas a partir da recristalização dos cristais, em geral, fornecem amostras com grau de pureza maior e assim poderemos repetir futuramente as medidas com amostras recristalizadas. Disto concluímos que assim como as formas L [30,33] e D [32] da alanina, bem como as formas L [34] e D [35] da metionina se comportam de forma diferente quando submetidas a altas pressões; as formas L e D do aminoácido treonina também se comportam de forma distinta quando submetidas a altas pressões.

5.8 Conclusões

Medidas de espalhamento Raman em função da pressão hidrostática foram realizadas no cristal de L-treonina comprimindo a amostra desde a pressão atmosférica até 27,0 GPa no intervalo espectral entre 50 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} , e em seguida, descomprimindo-a até a pressão atmosférica. Modificações nas bandas associadas com os modos externos indicam que o cristal sofre transições de fase estruturais nos intervalos: entre 1,1 e 1,6 GPa; entre 8,2 e 9,2 GPa; entre 14,0 e 15,5 GPa e uma conformacional em torno de 6,0 GPa e uma outra em torno de 21,9 GPa. Modificações nos modos internos relacionados com as unidades de CO_2 , NH_3 e CH_3 também corroboram com a hipótese anterior. Todas as transições de fase são reversíveis.

6 CONCLUSÕES

Neste estudo obteve-se cristais de L e D-treonina que foram crescidos pelo método da evaporação lenta do solvente e suas estruturas cristalinas foram confirmadas por medidas de difração de Raios-X.

A espectroscopia Raman foi utilizada para estudar as propriedades vibracionais do cristal de D-treonina para pressões de até 8,5 GPa. Para este cristal observou-se:

- Modificações na região dos modos da rede indicando que o cristal sofre duas transições de fase estruturais, a primeira entre 1,9 e 2,4 GPa e a segunda entre 5,1 e 6,0 GPa;
- Descontinuidades no gráfico de frequência e alterações na intensidade dos modos internos que sugerem a ocorrência de uma modificação conformacional entre 3,5 e 4,3 GPa.

Espectroscopia Raman foi utilizada para estudar as propriedades vibracionais do cristal de L-treonina para pressões de até 27 GPa. Para este cristal observou-se que:

- O cristal de L-treonina sofreu transições de fase entre 1,1 e 1,6 GPa; entre 8,2 e 9,2 GPa; entre 14,0 e 15,5 GPa, caracterizadas pelo aparecimento e desaparecimento de bandas na região de baixa e alta frequência.
- Ocorreram mudanças conformacionais que foram caracterizadas por descontinuidades no gráfico de Número de onda versus Pressão e alterações na intensidade da região dos modos internos.

7 PERSPECTIVAS

Realizar experimentos de difração de raios X nas duas amostras (D e L-treonina) em condições de altas pressões;

Repetir os experimentos utilizando cristais obtidos da recristalização dos primeiros cristais obtidos;

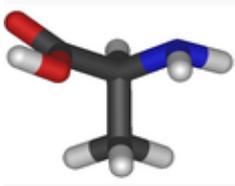
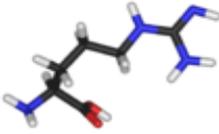
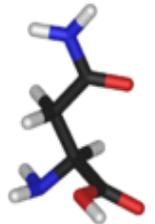
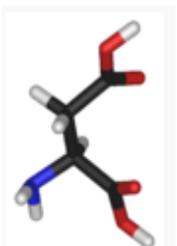
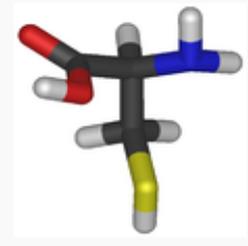
Repetir os experimentos na D-treonina usando outro meio compressor, como o neônio, para podermos analisar toda a região espectral (de 40 cm^{-1} até $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$);

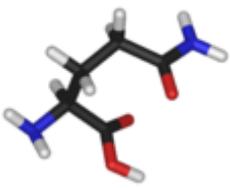
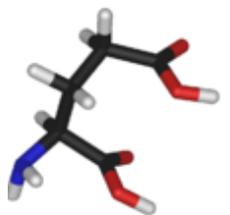
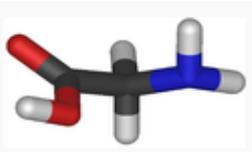
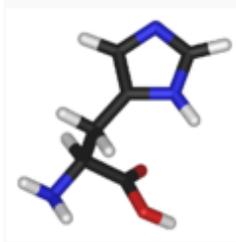
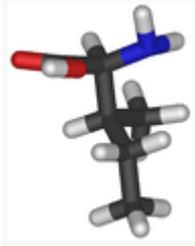
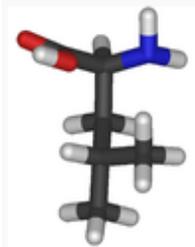
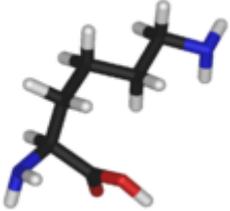
Realizar experimentos de espectroscopia Raman sob altas pressões para a forma DL do aminoácido treonina;

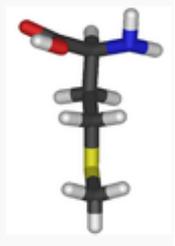
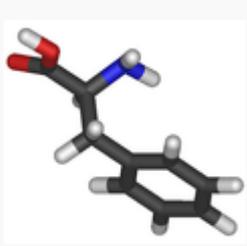
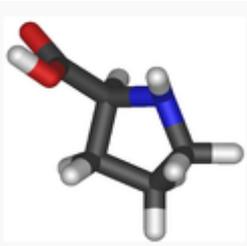
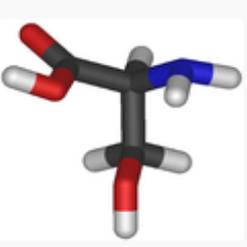
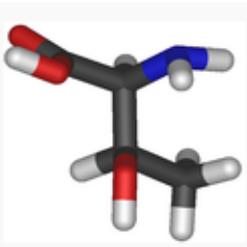
Realizar experimentos de difração de raios X para a forma DL do aminoácido treonina em condições de altas pressões.

APÊNDICE

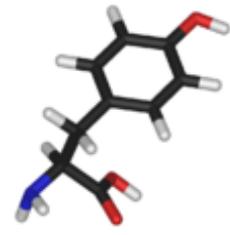
Radical, fórmula molecular e estrutura tridimensional dos vinte aminoácidos protéicos.

<u>Aminoácido</u>	<u>Radical</u>	<u>Forma Molecular</u>	<u>Estrutura tridimensional</u>
<i>Alanina</i> (<i>ALA</i>)	CH_3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	
<i>Arginina</i> (<i>ARG</i>)	$\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})_2(\text{CH}_2)_3$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_{15}$	
<i>Asparagina</i> (<i>ASP</i>)	$\text{NH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$	
<i>Ácido Aspártico</i> (<i>ASP</i>)	$\text{COOH}(\text{CH}_2)$	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$	
<i>Cisteína</i> (<i>CYS</i>)	$\text{SH}(\text{CH}_2)$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$	

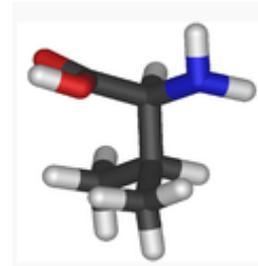
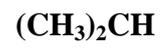
Glutamina (GLN)	$\text{NH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_2$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$	
Ácido Glutâmico (GLU)	$\text{COOH}(\text{CH}_2)_2$	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$	
Glicina (GLY)	H	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	
Histidina (HIS)	$(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$	
Isoleucina (ILEU)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$	
Leucina (LEU)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$	
Lisina (LYS)	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	

Metionina (MET)	$\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$	
Fenilalanina (PHE)	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2$	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$	
Prolina (PRO)	3CH_2	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$	
Serina (SER)	$\text{OH}(\text{CH}_2)$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$	
Treonina (THR)	$\text{CH}_3(\text{OH})\text{CH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$	
Triptófano (TRY)	$(\text{C}_6\text{H}_4)\text{HNC}_2\text{HCH}_2$	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	

Tirosina
(*TYR*)



Valina
(*VAL*)



REFERÊNCIAS

- [1] FREIRE, P. T. C. *Pressure-induced phase transitions in crystalline amino acids. Raman spectroscopy and X-ray diffraction*. In: *Lectures Notes of 41st. Course of High-pressure Crystallography*. Erice, Itália: [s.n.], pág. 165, 2009.
- [2] BOLDYREVA, E. V. *High-pressure studies of the hydrogen bond networks in molecular solids*. *J. Mol. Struct.*, vol.700, pág. 151, 2004.
- [3] BOLDYREVA, E. V.; DREBUSHCHAK, V. A.; DREBUSHCHAK, T. N.; PAUKOV, I. E.; KOVALEVSKAYA, Y. A.; SHUTOVA, E. S. *Polymorphism of glycine: Thermodynamics aspects. Part I. Relative stability of the polymorphs*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 73, pág. 409, 2003.
- [4] MORENO, A. J. D.; FREIRE, P. T. C.; ARAÚJO SILVA, M. A.; GUEDES, I.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J. *Pressure induced phase transitions in monohydrated L-asparagines aminoacid crystals*. *Solid State Commun*, vol. 103, pág. 655-658, 1997.
- [5] BOLDYREVA, E. V.; DREBUSHCHAK, V. A.; DREBUSHCHAK, T. N.; PAUKOV, I. E.; KOVALEVSKAYA, Y. A.; SHUTOVA, E. S. *Polymorphism of glycine: Thermodynamics aspects. Part I. Relative stability of the polymorphs*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 73, pág. 419, 2003.
- [6] GORYAINOV, S. V.; KOLESNIK, E. N.; BOLDYREVA, E. V. *A reversible pressure-induced phase transition in β -glycine at 0.76 GPa*. *Physica B* 357, pág. 340, 2005.
- [7] GORYAINOV, S. V.; BOLDYREVA, E. V.; KOLESNIK, E. N. *Raman observation of a new polymorph of ζ -glycine?*. *Chem. Phys. Lett.*419, p. 496-500, 2006.
- [8] LUZ LIMA, C.; SOUSA, G. P.; LIMA JÚNIOR, J. A.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J.; POLIAN, A.; FREIRE, P. T. C. *High pressure Raman spectra of β – form of L-glutamic acid*. *Vibrational Spectroscopy*, vol. 58, pág. 181, 2012.

- [9] SOUSA, G. P.; FREIRE, P. T. C.; LIMA JÚNIOR, J. A.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J. *High pressure Raman spectra of L-histidine hydrochloride monohydrate crystal*. *Vibrational Spectroscopy*, vol. 57, pág. 102, 2011
- [10] GONÇALVES, R. O.; FREIRE, P. T. C.; BORDALLO, H. N.; JUNIOR, J. A. L.; MELO, F. E. A.; FILHO, J. M.; ARGYRIOU, D. N.; LIMA, R. J. C. *High-Pressure Raman Spectra of Deuterated L-alanine crystal*. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol.40, pág. 958-963, 2009.
- [11] SHARMA, B. B.; MURLI, C.; CHITRA, R.; SHARMA, S. M. *Hydrogen-bonding interactions in fully deuterated α -glycine at high pressures*. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol.43, p. 138-145, 2012.
- [12] LIMA JÚNIOR, J. A.; FREIRE, P. T. C.; LIMA, R. J. C.; MORENO, A. J. D; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J. *Raman scattering of L-valine crystals*. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol.36, pág.1076-1081, 2005.
- [13] DREBUSHCHAK, V. A.; BOLDYREVA, E. V.; KOVALEVSKAYA, Yu. A.; PAUKOV, I. E.; DREBUSHCHAK, T. N. *Low-temperature heat capacity of β -glycine and a phase transition at 252K*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 79, pág. 65-70, 2005.
- [14] HERLINGER, A. W.; LONG, T. V. *Laser Raman and infrared spectra of amino acids and their complexes. III. Proline and bisprolinato complexes*. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 92, pág. 6481, 1970.
- [15] GRUNEBERG, A.; BOUGEARD, D. *Vibrational spectra and conformational phase transition of crystalline l-methionine*. *J. Mol. Struct.*, vol. 160, pág. 27-36, 1987.
- [16] ZHOU, W. S.; YENICE, K. M.; LEE, S. A.; ANDERSON, A. *Raman studies of molecular crystals at high pressures. I. Tribromofluoromethane*. *Journal Raman Spectroscopy*, vol. 27, pág. 9-15, 1996.
- [17] MACHIDA, K.; KAGAYAMA, A.; SAITO, Y.; KURODA, Y.; UNO, T. *Vibrational spectra and intermolecular potential of the α -form crystal of glycine*. *Spectrochimica Acta, A* 33, pág. 569-574, 1977.

- [18] LIMA, R. J. C.; TEIXEIRA, A. M. R. FREIRE, P. T. C.; SASAKI, J. M.; AYALA, A. P. P.; MELO, F.E.A.; MENDES FILHO, J. *High-Pressure Raman Study of Taurine Crystal*. Journal of Raman Spectroscopy, vol.32, pág.27-32, 2001.
- [19] PINHEIRO, G. S. *Espectroscopia Vibracional em Cristais de L-Histidina*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
- [20] MARSH, R. E. *A Refinement of the Crystal Structure of Glycine*. Acta Crystallographica, vol.11, pág. 654, 1958.
- [21] IITAKA, Y. *The Crystal Structure of β -Glycine*. Acta Crystallographica, vol. 13, pág. 35, 1960.
- [22] IITAKA, Y. *The Crystal Structure of γ -Glycine*. Acta Crystallographica. vol. 14, pág. 1, 1961.
- [23] MURLI, C.; SHARMA, S. M.; KARMAKAR, S.; SIKKA, S.K. *α -glycine under high pressures: a Raman scattering study*. Physica B, vol. 339, pág. 23-30, 2003.
- [24] GORYAINOV, S. V.; KOLESNIK, E. N.; BOLDYREVA, E. V. *A reversible pressure induced phase transition in β -glycine at 0.76 GPa*. Physica B, pág. 340-347, 2005.
- [25] BOLDYREVA, E. V.; IVASHEVSKAYA, S. N.; SOWA, H.; AHSBAHS, H.; WEBER, H. -P. *Effect of high pressure on crystalline glycine: a new high pressure polymorph*. Dokl. Phys. Chem., vol. 396(1), pág. 111-114, 2004.
- [26] BOLDYREVA, E. V.; IVASHEVSKAYA, S. N.; SOWA, H.; AHSBAHS, H.; WEBER, H. -P. *Effect of hydrostatic pressure on the γ -polymorph of glycine1. A polymorphic transition into a new δ -form*. Z. Kristallogr., vol. 220, pág. 50-57, 2005.
- [27] JR, H. J. S.; MARSH, R. E. *The crystal structure of L-alanine*. Acta Crystallographica, vol. 20, pág. 550-555, 1966.

- [28] WEN-QUING, W.; YI-NAN, L.; YAN, G. *Parity Violation on Molecular Chirality: Neutron Crystal Structure of D- and L-alanine*. *Acta Physica-Chim. Sin.*, vol. 20, pág. 1345-1351, 2004.
- [29] TEIXEIRA, A. M. R. FREIRE, P. T. C.; MORENO, A. J. D.; SASAKI, J. M.; AYALA, A. P.; MELO, F.E.A.; FILHO, J. M. *High-pressure Raman study of l-alanine crystal*. *Sol. State Commun*, vol. 116, pág. 405-409, 2000.
- [30] TUMANOV, N. A.; BOLDYREVA, E. V.; KOLESOV, B. A.; KURNOSOV, A. V.; QUESADA CABRERA, R. *Pressure-induced phase transitions in l-alanine, revisited*. *Acta Crystallographica*, vol. B66 (4), pág. 458-471, 2010.
- [31] OLSEN, J. S.; GERWARD, L.; SOUZA FILHO, A. G.; FREIRE, P. T. C.; MENDES FILHO, J.; MELO, F. E. A. *High pressure X-ray diffraction of L-alanine crystal*. *High Pressure Res.*, vol. 26(4), pág. 433-437, 2006.
- [32] BELO, E. A. *Espectroscopia vibracional em cristais de D-alanina e DL-alanina sob condições extremas*. Tese (Tese de Doutorado) Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- [33] FUNNEL, N. P.; DAWSON, A.; FRANCIS, D.; LENNIE, D. A.; MARSHALL, W. G.; MOGGACH, S. A.; WARREN, J. E.; PARSONS, S. *The effect of pressure on the crystal structure of L-alanine*. *Crystal Eng. Commun*. vol. 12, pág. 2573-2583, 2010.
- [34] LIMA JÚNIOR, J. A. *Espectroscopia Raman dos aminoácidos L-metionina e DL-alanina e de Nanotubos de Carbono*. Tese (Tese de Doutorado) Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- [35] MELO, W. D. C. *Transições de fase em monocristais de D-metionina*. Tese (Tese de Doutorado) Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- [36] DONOHUE, J. *The crystal structure of DL-alanine*. *Journal of the American Chemical Society*, vol.72, pág. 949-953, 1950.
- [37] BELO, E.A.; JUNIOR, J. A. L.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F.E.A.; FILHO, J. M.; BORDALLO, H.N.; POLIAN, A. *High-pressure Raman spectra of racemate DL-alanine crystals*. *Vibrational Spectroscopy*, vol. 54, pág. 107-111, 2010.

- [38] ABAGARO, B. T. O.; FREIRE, P. T. C.; SILVA, J. G.; MELO, F. E. A.; LIMA JUNIOR, J. A.; FILHO, J. M.; PIZANI, P. S. *High pressure Raman scattering of dl-leucine crystals*. Vib. Spectroscopy vol. 66, pág. 119-122, 2013.
- [39] FAÇANHA FILHO, P. F.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; LEMOS, V.; FILHO, J. M.; PIZANI, P. S.; ROSSATTO, D. Z. *Pressure-induced phase transitions in L-leucine crystal*. Journal of Raman Spectroscopy, vol. 40, 2009.
- [40] SILVA, J. H.; LEMOS, V.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J.; LIMA JUNIOR, J. A.; PIZANI, P. S. *Stability of the crystal structure of L-valine under high pressure*. Phys. State Sol., vol. (b) 246, pág. 553, 2009.
- [41] MURLI, C.; VASANTHI, R.; SHARMA, S. M. *Raman spectroscopy investigations of DL-serine and DL-valine under pressure*. Chemical Physics, vol. 331, pág. 77, 2006.
- [42] CAMPBELL, Mary K. *Bioquímica*. Artmed, 2006.
- [43] SILVA, B. L.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J.; PIMENTA, M. A.; DANTAS, M. S. S. *High pressure Raman spectra of L-threonine crystal*. Journal of Raman Spectroscopy, vol. 31, pág. 519, 2000.
- [44] KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [45] LEWIS, I. R.; EDWARDS, H. G. M. *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*. vol.28, Nova Iorque: CRC Press, 2001.
- [46] SALA, O. *Fundamentos de espectroscopia Raman e no infravermelho*. São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.
- [47] TIRAPEGUI, J. *Nutrição, metabolismo e suplementação na atividade física*. Atheneu, 2005.
- [48] SILVA, J. H. *Propriedades vibracionais de cristais de l-valina a altas temperaturas e a altas pressões*. Tese (Tese de Doutorado) Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

- [49] FARIA, J. L. B. *Propriedades vibracionais de cristais de L-arginina-HCl-H₂O e de L-histidina-HCl-H₂O por espectroscopia Raman e Brillouin e cálculos de primeiros princípios*. Tese (Tese de Doutorado) Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.
- [50] KRAEMER, A. C. *Efeitos da aplicação de altas pressões sobre compostos com estrutura de escuterudita*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- [51] WEINSTEIN, B. A.; ZALLEN, R. *Pressure-Raman effects in covalent and molecular solids*. In: CARDONA, M.; GÜNTHERODT, G. (Ed.). *Light Scattering in Solids IV. Eletronic scattering, Spin Effects, SERS, and amorphous effects*. New York: Springer, Topics in Applied Physics, pág. 463-427, vol. 54, 1982.
- [52] ABAGARO, B. T. O. *Propriedades vibracionais de cristais de DL-Leucina e L-Prolina monohidratada submetidos a altas pressões*. Tese (Tese de Doutorado) Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- [53] FEIO, W. P. *Estudo das propriedades estruturais e vibracionais de molibidatos e tungstatos em função da pressão hidrostática*. Tese (Tese de Doutorado) Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.
- [54] CHERVIN, J. C.; CANNY, B.; BESSON, J. M.; PRUZAN, P. *A diamond anvil cell for IR microspectroscopy*. Rev. Sci. Instrum., vol. 66, pág. 2595, 1995.
- [55] BARNETT, J.D.; BLOCK, S.; PIERMARI, G. *An Optical Fluorescence System for Quantitative Pressure Measurement in the Diamond - Anvil Cell*. Rev. of Sci. Instrum., vol. 44, pág. 1-9, 1973.
- [56] JAYARAMAN, A. *Diamond Anvil Cell and High-Pressure Physical Investigations*. Reviews of Modern Physics, vol. 55, pág. 65-108, n. 1, 1983.
- [57] SHOEMAKER, D. P.; DONOHUE, J.; SCHOMAKER, V.; COREY, R. B. *The crystal structure of L-threonine*. Journal of the American Chemical. Society, vol. 72, pág. 2328-2349, 1950.

- [58] MORENO, A. J. D. *Estudos de Transições de Fase por Espectroscopia Raman em Monocristais de L-Asparagina Monohidratada*. Tese (Tese de Doutorado) Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1996.
- [59] ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. *Normal mode determination in crystals*. Journal of Raman Spectroscopy, vol. 10, n. 1, 1981.
- [60] ALMEIDA, F. M.; FREIRE, P. T. C.; LIMA, R. J. C.; REMÉDIOS, C. M. R.; MELO, F. E. A.; FILHO, J. M. *Raman Spectra of L-Isoleucine Crystals*. Journal of Raman Spectroscopy, vol. 37, pág. 1296-1301, 2006.
- [61] FAÇANHA FILHO, P. F.; FREIRE, P. T. C.; LIMA, K. C. V.; MELO, F. E. A.; FILHO, J. M. *High Temperature Raman Spectra of L-Leucine Crystals*. Brazilian Journal of Physics, vol. 38, pág.131-137, 2008.
- [62] CASAL, L. P.; ALLAN, D. R.; PARSONS, S. *High-Pressure structural study of L- α -glutamine and the use of Hirshfeld surfaces and graph-set notation to investigate the hydrogen bonding present in the structure up to 4.9 GPa*. Acta Crystallographica. Vol.B64, pág. 466-475, 2008.
- [63] DHAMELIN COURT, P.; RAMIREZ, F. J. *Polarized Micro-Raman and FT-IR Spectra of L-glutamine*. Applied Spectroscopy. vol.47, n.4, pág. 446-451, 1993.
- [64] LIMA, C. L. *Estudo espectroscópico de materiais: A múltipla aplicabilidade da espectroscopia Raman na caracterização de aminoácidos, molibdato e tungstato de sódio, e óxidos nanomoldados*. Tese (Tese de Doutorado) Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- [65] ABAGARO. B. T. O. *Espalhamento Raman em Policristais de L-Prolina Sob Altas Pressões Hidrostáticas*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

[66] PAWLLUKOJC', A.; LECIEJEWICZ, J.; TOMKINSON, J.; PARKER, S. F. *Neutron scattering, infra red, Raman spectroscopy and ab initio study of L-threonine*. Spectrochimica Acta Part A, vol.57, pág. 2513-2523, 2001.

[67] LIMA JÚNIOR, J. A.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; FILHO, J. M.; LEMOS, V. PIZANI, P. S. *High pressure Raman spectra of L-methionine crystal*. Journal Raman Spectroscopy, vol. 39, pág.1356, 2008.

[68] FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J; LIMA, R. J. C.; TEIXEIRA, A. M. R. *The behavior of NH₃ torsional vibration of L-alanine, L-threonine and taurine crystals under high pressure: a Raman spectroscopic study*. Vibrational Spectroscopy, vol. 45, pág. 99-102, 2007.

[69] FUNNELL, N. P.; MARSHALL, W. G.; PARSONS, S. *Alanine at 13.6 GPa and its pressure-induced amorphisation at 15 GPa*. CrystEngComm, vol. 13, pág. 5841, 2011.

[70] HOLANDA, R. O.; SILVA, J. A. F.; LIMA JÚNIOR, J. A.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; FILHO, J. M. *High pressure Raman spectra of D-Threonine crystal*. Vibrational Spectroscopy, vol. 67, pág. 1-5, 2013.

[71] SILVA, J. A. F. *Propriedades vibracionais da L-Asparagina Monohidratada sob pressões de até 30 GPa*. Tese (Tese de Doutorado) Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.