



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS, SAÚDE E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS  
MATERIAIS



RILLEANDS ALVES SOARES

ESTUDO DE ALTAS PRESSÕES POR ESPECTROSCOPIA RAMAN NO  
CRISTAL DE NITRATO DE L-ALANINA

IMPERATRIZ

Abril de 2017

RILLEANDS ALVES SOARES

ESTUDO DE ALTAS PRESSÕES POR ESPECTROSCOPIA RAMAN NO  
CRISTAL DE NITRATO DE L-ALANINA

Dissertação apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Jorge Cruz Lima

IMPERATRIZ

Abril de 2017

## AGRADECIMENTOS

Primeiro lugar quero agradecer a Deus por ter me concedido esta oportunidade de crescimento intelectual.

Aos meus pais, Maria de Fatima Santos Alves e José Rocha Soares, que sempre me incentivaram e contribuíram muito para minha formação.

À Wilma Tatiane Sousa Martins Soares, por ser uma companheira paciente e por me dar o maior presente que eu poderia esperar, uma filha, que veio tornar nossa vida mais feliz.

À Universidade Federal do Maranhão (UFMA) *Campus Imperatriz*, e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Ricardo Jorge Cruz Lima pela oportunidade de participar desta pesquisa e pela orientação dada nas discussões deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho, o qual se disponibilizou a realizar as medidas de altas pressões na Universidade Federal do Ceará. Além disso, por sempre estar disponível para as discussões que resultaram em muito aprendizado, por todo o apoio dado diante das incertezas e pela sua enorme contribuição ao PPGCM e a este trabalho.

A todos os meus demais colegas de turma e do laboratório de Espectroscopia Raman: Antônia Milena de Oliveira Lima, Carlos Alberto Andrade Serra, Diogo Ramon do Nascimento Brito, Francisca Célia da Silva, Jheimison Ferreira Gomes, Mayane Gomes da Silva, Maria Nayane de Queiroz, Johnny Clécio Feitosa Sousa, Silvério Ferreira da Silva Filho, Francisco Marcelo Sousa Victor, Diego Coelho Abreu e Larissa Helen.

## RESUMO

Este trabalho descreve o preparo dos cristais de nitrato de L-Alanina (NLA) pela técnica de evaporação lenta do solvente à temperatura ambiente e realizadas medidas de caracterização por difração de raios X e espalhamento Raman à temperatura ambiente e a altas pressões em cristais do sal de aminoácido de NLA. Os cristais cresceram após seis meses de repouso. A solução de crescimento era ácida com pH 1,0. Com o difratograma do material e a análise pelo método Rietveld, constatou-se que à temperatura ambiente o NLA cristaliza-se numa estrutura ortorrômbica ( $P2_12_12_1$ ) com quatro moléculas por célula unitária. Os parâmetros de qualidade do refinamento foram satisfatórios, com  $R_p = 5,52\%$ ,  $R_{wp} = 7,73\%$  e  $S = 1,4$ . Os resultados de espalhamento Raman com variação da pressão hidrostática entre 0 GPa e 7,4 GPa, sugerem que o cristal de NLA, sofre uma transição de fase entre 3,5 e 4,1 GPa, evidenciando pelas mudanças nos modos vibracionais, tanto no número de onda baixo como nas regiões de modos internos. Foi proposta a correlação entre as ligações de hidrogênio à pressão ambiente e a ocorrência de transição de fase com variação de pressão. Após a descompressão à pressão ambiente, os espectros originais foram recuperados indicando que as transições de fase são reversíveis.

Palavras chave: Nitrato de L-Alanina. Pressão hidrostática. Espectroscopia Raman.

## ABSTRACT

In this work nitrate L-Alanine crystals (LAN) were prepared by slow evaporation technique at room temperature and characterization by X-ray diffraction and Raman scattering at room temperature and high pressures in the amino acid salt crystals LAN. The crystals grew after six months of rest. The growth solution was acidic with pH 1.0. With the XRD pattern of the material and the Rietveld analysis, it was found that at room temperature LAN crystallizes in orthorhombic space group ( $P2_12_12_1$ ) with four molecules per unit cell. The refinement of the quality parameters were satisfactory, with  $R_p = 5.52\%$ ,  $7.73\%$  and  $S = 1.4$ . The results of Raman scattering with hydrostatic pressure variation between 0 GPa and 7.4 GPa, show that the LAN crystal undergoes a phase transition between 3.5 and 4.1 GPa, as suggested by the changes in the vibrational modes, both in the low wave number as in the internal mode regions. The correlation between the configuration of hydrogen bonding at ambient pressure and the occurrence of phase transition with pressure variation was proposed. After decompression at ambient pressure, the original spectra were recovered indicating that the phase transitions are reversible.

Keywords: Nitrate L-Alanine. Raman spectroscopy. Hydrostatic pressure.

## TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

“L-tyrosine hydrochloride crystals under high pressures via Raman spectroscopy”

C.A.A.S.; Façanha Filho, P.F.; Dos Santos, A.O.; Ribeiro, L.H.L.; Victor, F.M.S.; Abreu, D.C.; Carvalho, J.O.; Soares, R.A.; Sousa, J.C.F.; Lima, R.C.; Cavaignac, A.O.

22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22 CBECIMAT) no período de 06 a 10 de Novembro de 2016, em Natal -RN - Brasil.

“L-tyrosine hydrochloride crystals submitted to high and low temperatures”

Santos, C.A.A.S.; Ribeiro, L.H.L.; Victor, F.M.S.; Abreu, D.C.; Carvalho, J.O.; Soares, R.A.; Sousa, J.C.F.; Lima, R.C.; Cavaignac, A.O.; Façanha Filho, P.F.; Dos Santos, A.O.

22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22 CBECIMAT) no período de 06 a 10 de Novembro de 2016, em Natal - RN - Brasil.

“Vibrational and thermal study of L-methionine nitrate polycrystals”

Victor, F.M.S.; Ribeiro, H.L.; Façanha Filho, P.F.; Santos, C.A.S.; Soares, R.A.; Abreu, D.C.; Sousa, J.C.F.; Carvalho, J.O.; Dos Santos, A.O.

22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22 CBECIMAT) no período de 06 a 10 de Novembro de 2016, em Natal - RN - Brasil.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Célula unitária do cristal de nitrato de L-alanina com as ligações de hidrogênio .....	15
Figura 2. Molécula do cristal de nitrato de L-alanina com as ligações de hidrogênio .....	16
Figura 3. Molécula do cristal de nitrato de L-alanina .....	17
Figura 4. Difratômetro Rigaku Modelo: Miniflex II.....	19
Figura 5. Espectrômetro Jobin Yvon T 64000 utilizado para as medidas a altas pressões .....	19
Figura 6. Ilustração esquemática de uma MDAC .....	20
Figura 7. Cristais de NLA preparados pela técnica de evaporação lenta do solvente.....	21
Figura 8. Gráfico refinado pelo método Rietveld da medida experimental do cristal de NLA. ....	22
Figura 9. Espectros Raman do cristal de nitrato de L-alanina à temperatura e pressão ambiente na região de 30-600 $\text{cm}^{-1}$ .....	24
Figura 10. Espectros Raman do cristal de nitrato de L-alanina à temperatura e pressão ambiente na região de 615-1200 $\text{cm}^{-1}$ .....	25
Figura 11. Espectros Raman do cristal de nitrato de L-alanina à temperatura e pressão ambiente na região de 1200-1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	26
Figura 12. Espectros Raman do cristal de nitrato L-alanina à temperatura e pressão ambiente na região de 2800-3300 $\text{cm}^{-1}$ .....	27
Figura 13. Espectros Raman do cristal de nitrato de L-alanina na região espectral entre 30 $\text{cm}^{-1}$ e 150 $\text{cm}^{-1}$ no intervalo de pressão entre 0,0 GPa e 7,4 GPa. ....	30
Figura 14. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de nitrato de L-alanina na região entre 30 e 150 $\text{cm}^{-1}$ .....	31
Figura 15. Espectros Raman de decompressão do cristal de nitrato de L-alanina no intervalo de frequência entre 30 e 150 $\text{cm}^{-1}$ para diversos valores de pressão. ....	34
Figura 16. Espectros Raman do cristal de nitrato de L-alanina no intervalo de frequência entre 600 e 1250 $\text{cm}^{-1}$ para diversos valores de pressão (em GPa).....	35
Figura 17. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de nitrato de L-alanina na região entre 600 e 1250 $\text{cm}^{-1}$ .....	36

Figura 18. Ajustes das bandas entre 1015 e 1085 $\text{cm}^{-1}$ apresentando o surgimento de uma banda em 1043 $\text{cm}^{-1}$ .....	38
Figura 19. Espectros Raman do cristal de nitrato de L-alanina no intervalo de frequência entre 1430 e 1800 $\text{cm}^{-1}$ para diversos valores de pressão (em GPa) .....	40
Figura 20. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de nitrato de L-alanina na região entre 1430 e 1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	41
Figura 21. Espectros Raman do cristal de nitrato de L-alanina no intervalo de frequência entre 2050 e 3070 $\text{cm}^{-1}$ para diversos valores de pressão (em GPa).....	42
Figura 22. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de nitrato de L-alanina na região entre 2050 e 3070 $\text{cm}^{-1}$ .....	43
Figura 23. Difração de Raios X por planos cristalinos com espaçamento interplanar d...53	
Figura 24. Diagramas de transição eletrônica para o espalhamento Raman: espalhamento elástico (Rayleigh), espalhamento inelástico (Stokes) e espalhamento inelástico (anti-Stokes).....	55
Figuras 25 e 26. Estiramento simétrico .....	57
Figura 26. Estiramento assimétrico .....	57
Figura 27. <i>Scissoring</i> .....	57
Figura 28. <i>Wagging</i> .....	57
Figura 29. <i>Twisting</i> .....	58
Figura 30 <i>Rocking</i> .....	58
Figura 31 Vibração do tipo <i>torção</i> .....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Geometria das ligações de hidrogênio no cristal de L-alanina e nitrato de L-alanina .....	16
Tabela 2. Parâmetros de rede experimentais e da literatura para o cristal de nitrato de L-alanina .....	22
Tabela 3. Identificação dos modos normais do cristal de nitrato de L-alanina a temperatura e pressão ambiente.....	28
Tabela 4. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) para os modos Raman do cristal de nitrato de L-alanina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 30 e 150 $\text{cm}^{-1}$ .....	33
Tabela 5. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) para os modos Raman do cristal de nitrato de L-alanina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 600-1250 $\text{cm}^{-1}$ .....	37
Tabela 6. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) para os modos Raman do cristal de nitrato de L-alanina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 1430 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	41
Tabela 7. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) para os modos Raman do cristal de nitrato de L-alanina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 2050 a 3070 $\text{cm}^{-1}$ .....	43

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	08
LISTA DE TABELAS .....	10
1 INTRODUÇÃO .....	12
2 ESTRUTURA DO CRISTAL .....	15
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	18
3.1 Crescimento de cristais de nitrato de L-Alanina.....	18
3.2 Análise de difração de raios X (DRX) .....	18
3.3 Medidas de espalhamento Raman a ambiente e a altas pressões.....	19
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	21
4.1 Crescimento do cristal.....	21
4.2 Análise de difração de raios X a temperatura e pressão ambiente.....	22
4.3 Espectroscopia Raman do cristal de nitrato de L-Alanina.....	23
4.3.1 Região de 30 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .....	23
4.3.2 Região de 615 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ .....	24
4.3.3 Região de 1200 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	25
4.3.4 Região de 2800 a 3300 $\text{cm}^{-1}$ .....	27
4.5 Espectroscopia Raman do cristal de nitrato de L-Alanina em altas pressões...30	
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	44
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	45
<b>APÊNDICE A</b>	
A 1. Difração de raios X.....	53
A 2. Refinamento Rietveld.....	54
<b>APÊNDICE B</b>	
B 1. Espectroscopia Raman.....	55
B 2. Tipo de Vibrações e nomenclaturas.....	58

# 1 INTRODUÇÃO

Uma área de grande interesse nos últimos anos é a de crescimento de cristais, fornecendo um importante estudo da estrutura molecular e interação intermolecular, assim como o papel desempenhado por ligações de hidrogênio na sua configuração molecular [1]. Dentre os vários materiais estudados, o que desperta o grande interesse são os cristais de aminoácidos.

Os aminoácidos são pequenas moléculas que formam a base elementar dos peptídeos e proteínas, que são essenciais para a vida. Estas características, seriam suficiente para o estudo dos aminoácidos, mas, estes estudos não se restringem apenas na área biológica [2]. Estes compostos formam estruturas cristalinas tridimensionais [3] constituídos por ligações fracas do tipo Van der Waals e ligações de hidrogênio que resultam em baixa estabilidade mecânica e térmica [4]. Além disso esses materiais despertam interesse por suas propriedades ópticas não lineares (ONL), possibilitando aplicações tecnológicas tais como geradores de segunda harmônico (GSH) e osciladores paramétricos [5].

Os primeiros cristais usados em dispositivos ópticos não lineares como dobradores de frequência foram o dihidrogênio fosfato de potássio (KDP) e seu isomorfo de amônia, porém esses cristais inorgânicos possuem alguns problemas nas aplicações ONL, tais como não linearidade alta, elevado índice de refração, etc [6].

Logo, na procura de novos materiais que compartilham as vantagens dos orgânicos e inorgânicos desenvolveu-se os materiais semiorgânicos. Esses materiais tem uma ampla aplicação em telecomunicações, dispositivos de armazenamento de informações ópticos, grande não linearidade, alta resistência, baixa sensibilidade angular e boa dureza mecânica [7-12].

L-alanina é um ácido com a fórmula química  $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$  e é classificada como aminoácido alifático. É um cristal que quando macerado apresenta-se como um pó branco inodoro que se dissolve facilmente na água, dissolve ligeiramente em álcool e não se dissolve em éter. É um aminoácido que ocorre naturalmente quiral com um grupo metil hidrofóbico não reativo ( $\text{CH}_3$ ) [13].

A L-alanina foi cristalizado, primeiro por Bernal [14] e mais tarde por Simpson [15] e Destro et al [16] e é o mais simples cristal assimétrico com geração de segundo harmônico cerca de um terço maior que o conhecido KDP [17-19].

Alguns complexos de L-alanina foram recentemente cristalizados e vários estudos têm sido realizados por muitos pesquisadores, como por exemplo: os cristais de L-alanina com

ácido oxálico [20], cristais de L-alanina com ácido acético [21], cristais de L-alanina com ácido maléico [22-23]. A estrutura cristalina de alanina com nitrato na proporção 2:1 (SILVA et al., 2001) [24] e 1:1 (NEMEC et al., 1999) também foram relatados [25].

Na proporção 2:1 o composto cristaliza na forma monoclinica com parâmetros de rede ( $a = 7,846$ ;  $b = 5,431$ ;  $c = 12,8064 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 94,65 \text{ \AA}$  e  $V = 543 \text{ \AA}^3$ ) com grupo espacial  $P2_1$ . Foram identificados os modos vibracionais dos grupos moleculares presentes por estudos de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O comportamento térmico do cristais foi investigada usando termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), que indica que o material não se decompõe antes da fusão e é estável até o seu ponto de fusão de 422 K. O espectro de transmitância revelou que o cristal tem uma frequência de corte no baixo UV de 320 nm e tem uma boa transmitância em toda região do visível que mostra a potencialidade das propriedades ONL [26].

Quanto ao nitrato de L-alanina (NLA) na proporção 1:1 que é foco do nosso trabalho foram realizados vários estudos. Estes estudos mostram que esta substância cristaliza num sistema ortorrômbico com grupo espacial  $P 2_12_12_1$ , e parâmetros de rede  $a = 5,6627 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,4705 \text{ \AA}$ ;  $c = 16,142 \text{ \AA}$ ;  $V = 682,86 \text{ \AA}^3$ . No espectro de UV-Vis-NIR do NLA indica uma ampla janela de transmissão óptica na faixa de 290-2000 nm. A GSH na amostra é confirmado, por laser Nd: YAG empregando a técnica do pó de Kurtz e Perry e o seu dano limiar fica em torno de  $7,12 \text{ GW/cm}^2$ . Técnicas de TG e DTA confirmam que a amostra seja estruturalmente estável até 419 K. As propriedades mecânicas dos cristais crescidos são estudados usando dureza Vickers, confirmando a natureza anisotrópica [27]. Os espectros de FTIR e Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier (FT Raman) de cristais naturais e deuterados foram registrados e interpretados. Nos espectros de FTIR estudados até a temperatura de 90 K, assim como as medidas de DSC realizadas na gama de temperaturas de 95 - 413 K não mostraram nenhum indício de transição de fase [25].

Diante do exposto acima e dando continuidade às caracterizações do NLA (1:1) foi utilizado uma técnica de espectroscopia não destrutiva poderosa - Espectroscopia Raman – que tem sido amplamente aplicado para estudar as propriedades dos materiais, incluindo transições de fase estrutural de materiais sob pressões elevadas [28-30].

De acordo com (SOUSA et al., 2017) foi postulado, com base em vários artigos [32-34], que as alterações induzidas nos aminoácidos estão correlacionadas com os parâmetros de ligação de hidrogênio (distâncias de ligação e ângulo de ligação) quando submetidos as variações de temperatura e pressão.

A pressão, sendo uma variável física contínua, reversível e controlada no laboratório, pode facilmente modificar as distâncias entre moléculas e átomos; assim, eles reorientam-se para contornar os obstáculos estéricos, resultando em estruturas cristalinas novas, que não podem ser acessíveis nas condições normais de temperatura e pressão [35]. Além disso, com os avanços significativos nas técnicas de altas pressões nas última décadas, tem sido provado ser uma técnica ideal para gerar novas fases de estados sólidos [36].

A estabilidade estrutural a altas pressões de L-alanina foi previamente discutida. Em experiências de Espalhamento Raman de alta pressão e de Difração de Raios X com radiação Síncrotron, a L-alanina indicou duas transformações de fase estrutural em pressões por volta de 2,3 GPa (para uma fase tetragonal) e 9 GPa (para uma fase monoclínica) [37, 38]. No entanto, em experimentos de difração de raios X e de nêutrons de alta pressão [39, 40] não foram observadas transições de fase estruturais a ~ 2 GPa e as mudanças induzidas pela pressão em espectros de Raman de alta pressão estão associadas a uma alteração conformacional do grupo amina. Além disso o eixo 'a' diminui mais rapidamente do que o eixo 'c' e os dois eixos são iguais na pressão de 2 GPa. Como consequência, a estrutura é metricamente tetragonal neste ponto, mas a verdadeira simetria ainda é ortorrômbica. Portanto, o L-alanina é estável a pelo menos até 9 GPa.

Esta estabilidade termodinâmica estrutural de cristais de L-alanina será útil para sustentar as correlações empíricas para descrever a estabilidade termodinâmica estrutural de compostos semiorgânicos como o NLA, envolvendo especialmente as ligações de hidrogênio em estruturas de cristais.

Seguindo essa linha de pesquisa o objetivo do presente trabalho é investigar o cristal de nitrato de L-alanina sob condições extremas de pressão (faixa de 0 – 7,4 GPa) pela técnica de Espectroscopia Raman, interpretando os resultados em correlação com outros aminoácidos, principalmente a L-alanina, em relação aos efeitos ocorridos nas ligações de hidrogênio.

## 2 ESTRUTURA DO CRISTAL

O nitrato de L-alanina (NLA), cuja a fórmula molecular  $C_3H_8NO_2^+NO_3^-$ , apresentam geometria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial  $P2_12_12_1$  com  $a = 5,6627(6)$  Å;  $b = 7,4705(6)$  Å e  $c = 16,142(1)$  Å [25]. A célula unitária do cristal de NLA, determinada por Nemeč et al [25] a partir de difração de raios X, é mostrada na Figura 1, assim como as interações intermoleculares no cristal.

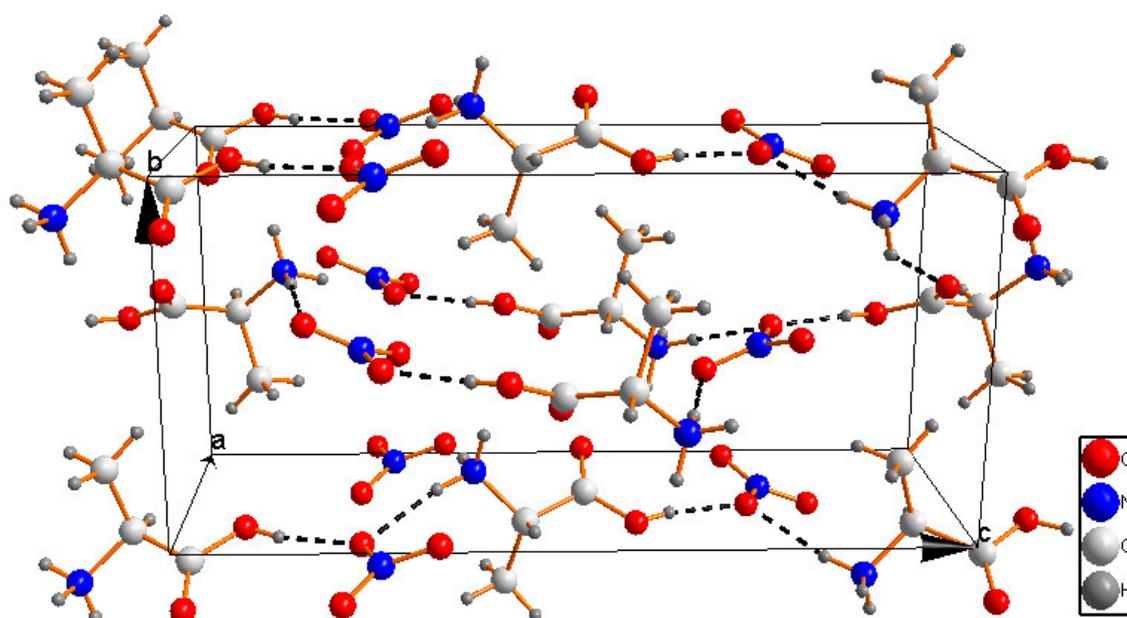


Figura 1. Célula unitária do cristal de nitrato de L-alanina com as ligações de hidrogênio [25].

A estrutura do NLA deriva da estrutura de L-alanina com a adição dos ânions nitrato ( $NO_3^-$ ). Em ambas as estruturas ortorrômbicas ( $P 2_12_12_1$ ) as moléculas são conectadas por três ligações de hidrogênio N-H  $\cdots$  O, e para o NLA estão presentes as ligações de hidrogênio O-H  $\cdots$  O (ver Tabela 1).

As distâncias e ângulos de ligação para a ligação de hidrogênio N-H  $\cdots$  O para a Alanina e NLA são ligeiramente diferentes. O valor médio das distâncias de ligação é 2,835 Å para L-alanina e 2,869 Å para o nitrato de L-alanina. O valor médio do ângulo de ligação é 164,23° para L-alanina e 157,67° para o NLA. Portanto, para a ligação de hidrogênio intermolecular N-H  $\cdots$  O, a L-alanina tem uma ligação ligeiramente mais curta e linear, e consequentemente é ligeiramente mais forte do que o NLA.

A Figura 2 apresenta a molécula de nitrato interagindo com moléculas de L-alanina por meio de ligações de hidrogênio. Assim, os cátions amina ( $NH_3^+$ ) são doadores de hidrogênio, enquanto o ânion nitrato e o oxigênio da carbonila pertencente ao carbono do cátion L-alanina ( $C=O$ ) são aceptores de hidrogênio.

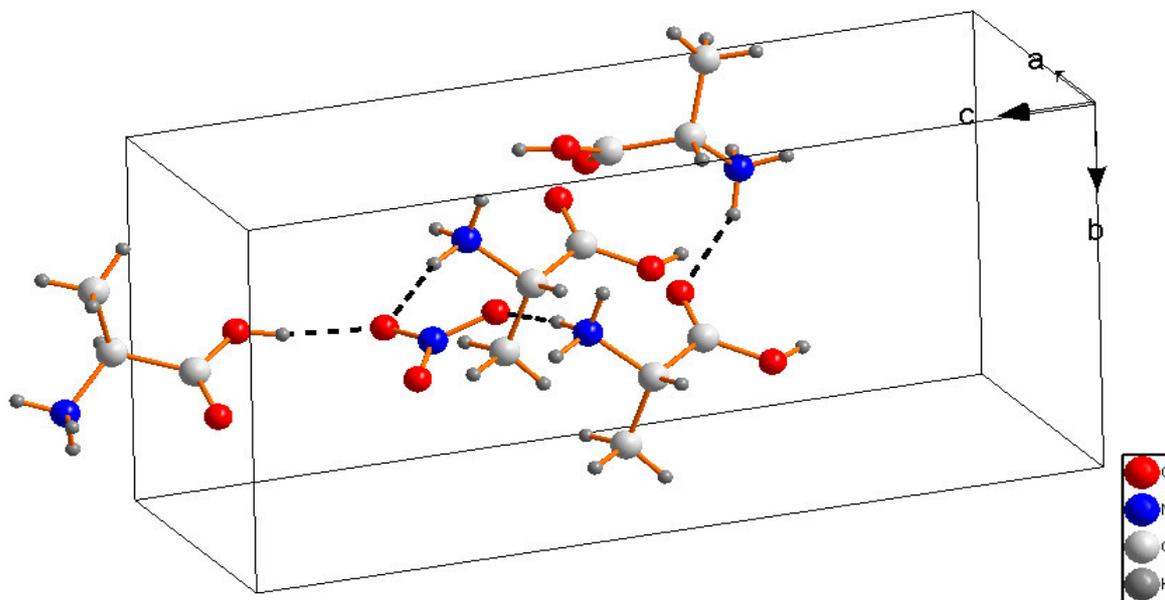


Figura 2. Molécula do cristal de nitrato de L-alanina com as ligações de hidrogênio [25].

Para as estruturas de cristais orgânicos, a ligação de hidrogênio intermolecular  $N-H \cdots O$ , as distâncias de ligação e o ângulo de ligação são em média 2,892 Å e 160°, respectivamente [42].

Tabela 1: Geometria das ligações de hidrogênio no cristal de L-alanina e nitrato de L-alanina.

L-alanina [41]		Nitrato de L-alanina [25]			
Distâncias das Ligações $N \cdots O$ (Å)	Ângulos das Ligações $N \cdots O$ (°)	Distâncias das Ligações $N \cdots O$ (Å)	Ângulos das Ligações $N \cdots O$ (°)	Distâncias das Ligações $O \cdots O$ (Å)	Ângulos das Ligações $O \cdots O$ (°)
2,813(1)	168,1(2)	2,830(2)	172(2)	2,617(10)	169(2)
$N-H(2) \cdots O(2)$	$N-H(2) \cdots O(2)$	$N(1)-H(1) \cdots O(5)$	$N(1)-H(1) \cdots O(5)$		
2,832(2)	163,7(2)	2,877(1)	136(1)		
$N-H(3) \cdots O(2)$	$N-H(3) \cdots O(2)$	$N(1)-H(3) \cdots O(2)$	$N(1)-H(3) \cdots O(2)$		
2,853(3)	160,9(2)	2,900(1)	165(1)	O(1)-H(8) $\cdots$ O(4)	
$N-H(1) \cdots O(1)$	$N-H(1) \cdots O(1)$	$N(1)-H(2) \cdots O(4)$	$N(1)-H(2) \cdots O(4)$		

Na Figura 3 a estrutura da molécula do NLA está na forma de um cátion protonado ( $^+\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-COOH}$ ). O cátion L-alanina protonado e os ânion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) estão ligados por um sistema de ligações de hidrogénio intermoleculares. As Ligações de hidrogénio O-H  $\cdots$  O ligam grupos -COOH e ânion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). As distâncias de ligação O  $\cdots$  O são 2,617 Å.

Para ligações de hidrogênio O-H  $\cdots$  O fracas, O  $\cdots$  O, as distâncias de ligação são superiores a 2,73 Å e a ligação mais forte é encontrada quando a distância O  $\cdots$  O é inferior 2,73 Å, de acordo com (BROWN, 1976) [43]. Portanto, no cristal de NLA a distância de ligação O  $\cdots$  O são 2,617 Å, sendo menor que 2,73 Å, sendo assim, caracterizada como uma ligação de hidrogênio forte. De fato, a distância de ligação O  $\cdots$  O no NLA aproxima-se do fosfato cíclico (forma monoclinica) que é 2,507 Å, considerada como um modelo de ligação forte [44].

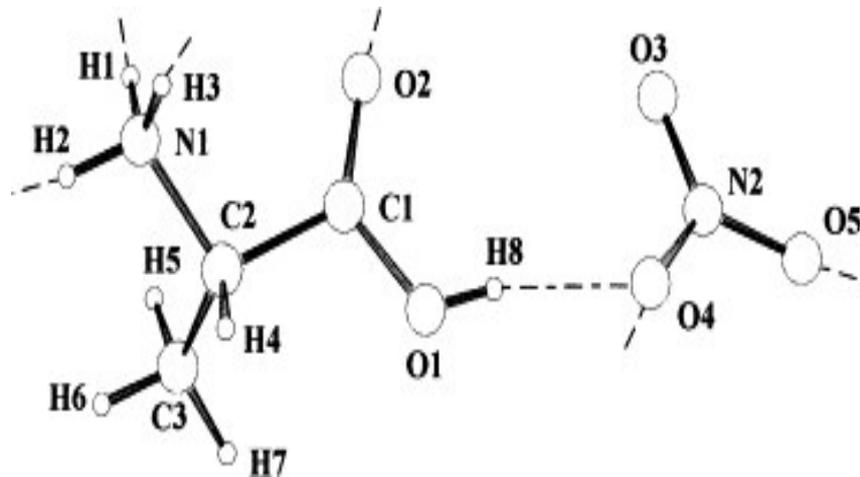


Figura 3. Molécula do cristal de nitrato de L-alanina [25].

### **3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Nessa seção do trabalho são apresentados a preparação da solução para crescimento de cristais e os detalhes empíricos das técnicas experimentais que foram utilizadas para caracterizar os cristais produzidos. O crescimento de cristais e a análise de difração de raios X foram realizadas na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) da Universidade Federal do Maranhão, campus Imperatriz. As medidas de Espalhamento Raman ambiente e a altas pressões foram realizadas no Laboratório de Física de Materiais a Altas Pressões da Universidade Federal do Ceará, campus Pici.

#### **3.1 Crescimento de cristais de nitrato de NLA**

A solução para crescimento de cristais de nitrato de L-Alanina (NLA) foi preparada com L-alanina e ácido nítrico numa proporção molar de 1:1, misturada em água deionizada. A temperatura da solução foi controlada em 40 ° C e utilizando um agitador magnético durante três hora para homogeneizar. O pH da solução foi medido com o auxílio de um Phmetro de bancada HI 2221 da HANNA Instruments®, eletrodo em policarbonato com faixa de medição de 0,00 a 14,00 previamente calibrado quando as mesmas estavam sendo preparada. Em seguida, o recipiente contendo a solução foi tampado com Parafilm®, e colocado na bancada da sala de crescimento de cristais, onde a temperatura é mantida constante em 25 °C, para que a água evapore lentamente e provoque uma supersaturação e conseqüentemente o crescimento do cristal.

#### **3.2 Análise de difração de raios X (DRX)**

Para a realização da análise de difração de raios X (DRX), os cristais foram puerizados e colocados em um porta amostra de vidro. O aparelho utilizado para realização das medidas foi um Difrátômetro Rigaku Modelo: Miniflex II (Figura 4) empregando radiação Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda=1.5418$  angstrom) e com passos de 0,02° e 2 segundos de aquisição por passo, no intervalo de  $\theta$ -2 $\theta$  de 10° a 60° para confirmar a formação da fase do material e os parâmetros de rede. Logo após, com o auxílio do programa GSAS as análises foram refinadas através do método Rietveld [45].



Figura 4: Difratorômetro Rigaku Modelo: Miniflex II

### 3.3 Medidas de espalhamento Raman a ambiente e altas pressões

Para as medidas ambiente e altas pressões foi utilizado o espectrômetro Horiba Jobin Yvon Triplemate 64000 equipado com CCD resfriada a nitrogênio líquido com geometria de retroespalhamento. As fendas foram ajustadas para a obtenção de uma resolução espectral de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . O feixe do laser foi focado com auxílio de um microscópio modelo Olympus BX40 equipado com uma lente objetiva de 20x de distância focal  $f = 20,5 \text{ mm}$ . A fonte de excitação foi um laser semiconductor da Coherent modelo *Verdi-V5*, operando na linha de 532 nm e ajustado a uma potência de 250 mW. (Figura 5).



Figura 5. Espectrômetro Jobin Yvon T 64000 utilizado para as medidas a altas pressões.

Para as medidas de altas pressões hidrostáticas foi utilizada uma célula de membrana com bigorna de diamante MDAC (*Membrane Diamond Anvil-Cell*). O funcionamento desta ocorre quando se aplica uma força externa para pressionar a amostra que se encontra imersa em um fluido transmissor, dentro de uma gaxeta entre dois extremos de diamante.

Na montagem do experimento, uma gaxeta de aço inoxidável com um orifício de diâmetro de 130  $\mu\text{m}$ , foram indentadas até uma espessura 54  $\mu\text{m}$ . Neste espaço foi colocado um pequeno cristal de NLA e o rubi, logo após foi adicionado o meio compressor (Figura 6). Foi utilizado como meio transmissor de pressão o óleo mineral nujol.

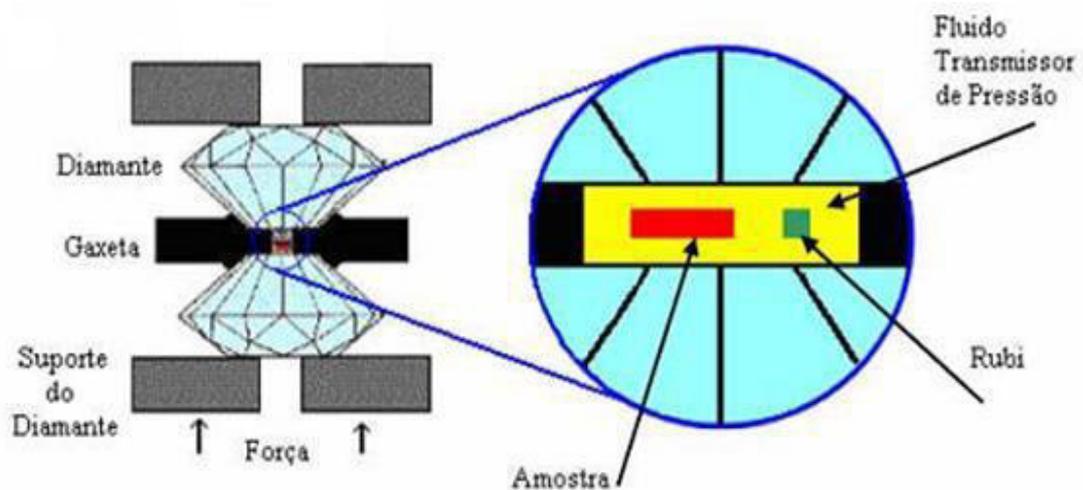


Figura 6. Ilustração esquemática de uma MDAC [46].

O rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$ ) possui uma propriedade luminescente interessante até 190 kbar: suas linhas de luminescência deslocam  $7,53 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  [47-48]. Essa linearidade na sua luminescência permite-nos calcular a pressão no interior da célula utilizando a relação matemática:

$$P_x = \frac{\omega_x - \omega_0}{7,535}$$

onde  $\omega_x$  é o número de onda da luminescência do rubi a uma pressão  $P_x$  e  $\omega_0$  é o número de onda da luminescência do rubi à pressão ambiente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção abordaremos o estudo de difração de raios X para a confirmação do crescimento do cristal de nitrato de L-alanina (NLA) e comparar os parâmetros de rede experimentais ao relatado na literatura. Além disso, verificou-se o comportamento desse cristal quando submetido a variações de pressões através do Espalhamento Raman.

### 4.1 Crescimento do cristal

A Figura 7 apresenta os cristais de NLA crescidos a partir de solução submetido à técnica da evaporação lenta do solvente. Esse material cresceu em solução com pH 1,0, ou seja, em solução ácida, com duração de seis meses.

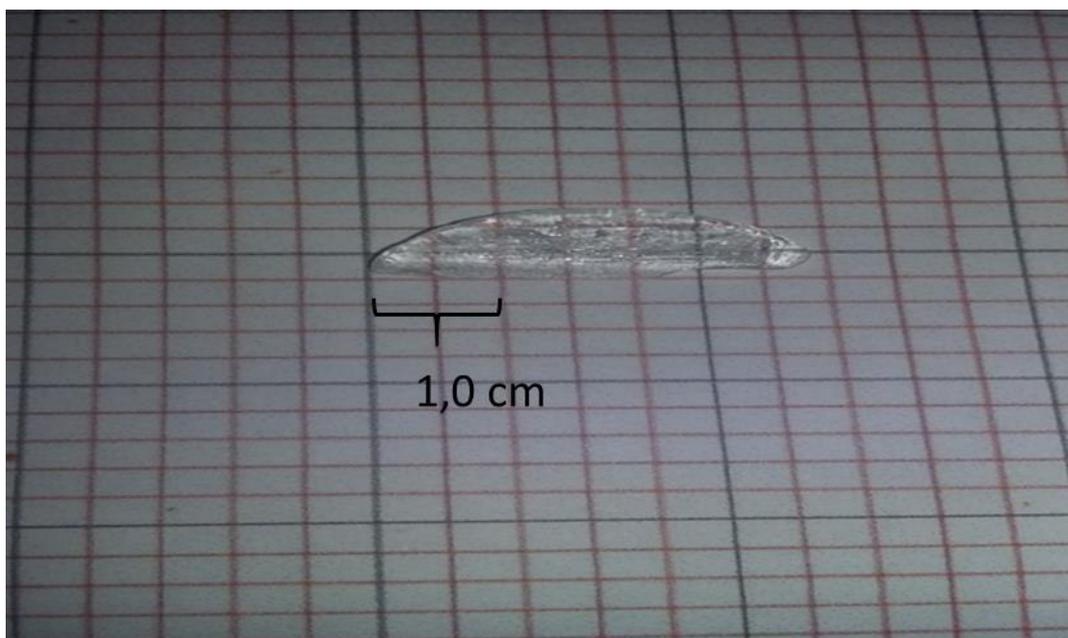


Figura 7. Cristais de NLA preparados pela técnica de evaporação lenta do solvente.

### 4.2 Análise de difração de raios X a temperatura e pressão ambiente

A Figura 8 apresenta a medida de difração de raios X a temperatura e pressão ambiente refinada pelo método Rietveld.

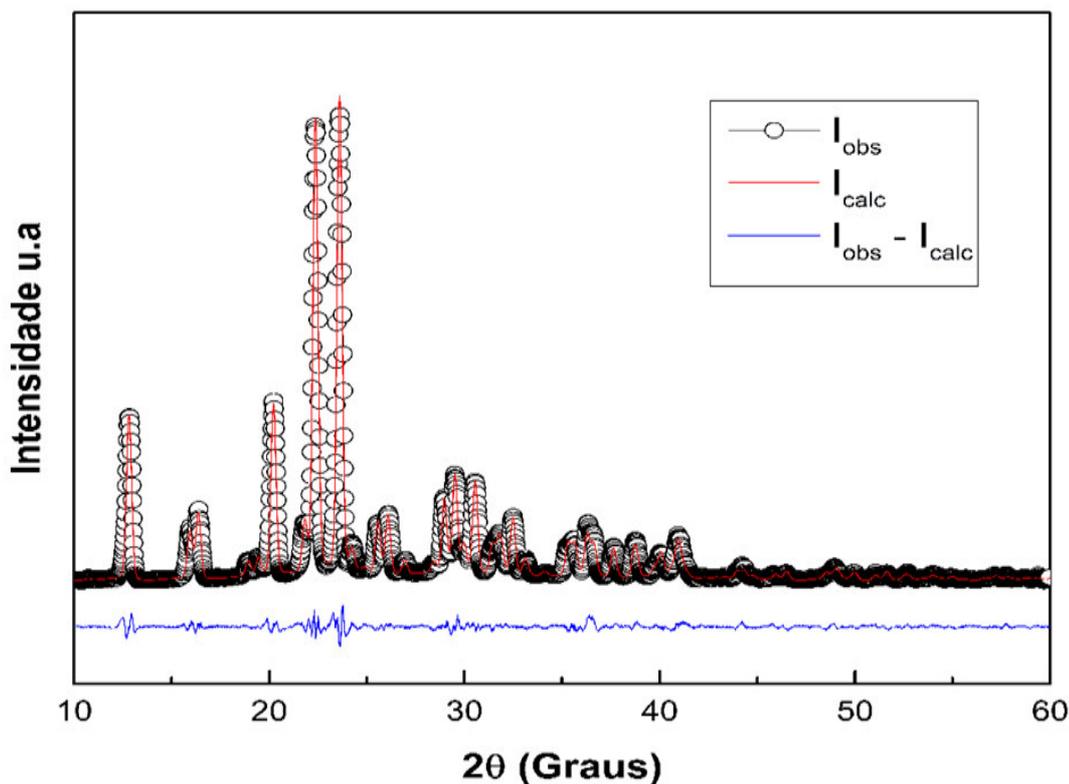


Figura 8. Gráfico refinado pelo método Rietveld da medida experimental do cristal de NLA.

As variáveis que avaliam a concordância entre as intensidades observadas e calculadas no método Rietveld foram satisfatórias, com valor para  $R_p$  de 5,52 % e  $R_{wp}$  igual a 7,73 %. A razão entre  $R_{wp}$  e  $R_p$ , conhecido como *goodness of fit* (S) possui um resultado de 1,4.

Analisando os parâmetros de rede da célula unitária, obtemos valores bastante próximos do descrito pela referência [25], conforme apresentado na Tabela 2.

**Tabela 02** – Parâmetros de rede experimentais e da literatura para o cristal de NLA.

Parâmetro	NLA	Referência [25]
a(Å)	5,6450 (9) Å	5,6627 (6) Å
b(Å)	7,4535 (2) Å	7,4705 (6) Å
c(Å)	16,0922 (7) Å	16,1420 (10) Å
V(Å <sup>3</sup> )	677,09 Å <sup>3</sup>	682,86 Å <sup>3</sup>

### 4. 3 Espectroscopia Raman do cristal de nitrato de L-Alanina

Semelhante ao espectro de absorção de infravermelhos, a região dos espectros Raman de 500 a aproximadamente 1700  $\text{cm}^{-1}$  é conhecida como a "região de impressão digital" e contém a maioria das bandas Raman, usadas para identificar exclusivamente um determinado material. A maioria das bandas de impressões digitais derivam a partir de vibrações de deformações do CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, que são onipresente em moléculas orgânicas. Algumas diretrizes na atribuição de bandas de impressão digital para características estruturais têm evoluído, em grande parte, empiricamente, ao longo do tempo e estes podem ser usados com cautela para relacionar os sinais de Raman à estrutura molecular. No entanto, a proximidade das bandas e sua sensibilidade a mudanças devido a alterações estruturais podem tornar a tarefa muito difícil, particularmente em misturas. Muitos trabalhos utilizam as fortes modificações que ocorre no espectro Raman com substituição isotópica, para isolar e identificar elementos estruturais específicos no interior da impressão digital [49].

Para compreender as ligações químicas e os modos de vibração no material, esperamos encontrar bandas que correspondam aos modos normais de estiramento para CH<sub>2</sub>, C = O, COO, NH<sub>3</sub> e outros. Desta forma, espectros Raman da amostra NLA a temperatura ambiente foi baseado nos resultados de um estudo anterior sobre a interpretação dos espectros vibracionais de L-alanina [50-52], nitrato de L-leucina [53], nitrato de L-valina [54] e o nitrato de monoglicina [55].

#### 4. 3.1 Região de 30 a 600 $\text{cm}^{-1}$

Na primeira região geralmente estudada na espectroscopia Raman tem-se os modos de vibração que são classificados como modos externos ou modos de rede. Esses modos são classificados até 150  $\text{cm}^{-1}$  no nitrato de L-alanina e são modos relativos à vibração de toda a rede cristalina, por isso são modos importantes para a detecção de transições de fase estrutural em cristais.

A Figura 9 mostra os espectros Raman do cristal de nitrato de L-alanina na faixa de 30 a 600  $\text{cm}^{-1}$ . A banda de baixa intensidade em 397  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a deformação do esqueleto da molécula,  $\delta$ (esqueleto), em concordância com a vibração observada na L-alanina [50-52]. No nitrato de L-leucina [53] esse modo foi associado à banda em 399  $\text{cm}^{-1}$ .

A banda em  $528\text{ cm}^{-1}$  é identificada como o *rocking* do grupo COOH  $\{\rho(\text{COOH})\}$ . No nitrato de L-valina [54] esta atribuição é associada a uma banda em  $538\text{ cm}^{-1}$  e no nitrato de L-leucina em  $538\text{ cm}^{-1}$ .

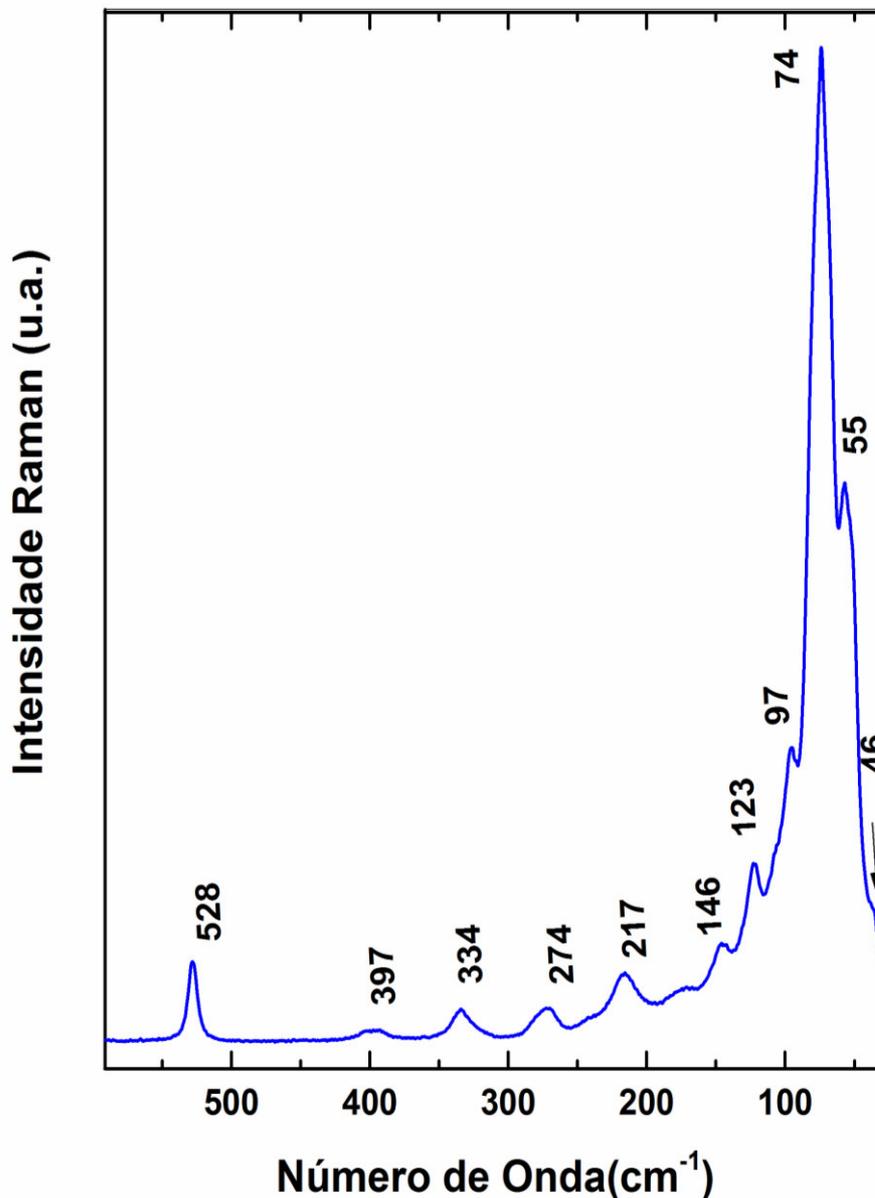


Figura 9. Espectros Raman do cristal de nitrato de L-alanina à temperatura e pressão ambiente na região de  $30\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.2 Região de $615\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$

As vibrações e os espectros Raman à temperatura ambiente do cristal de nitrato de L-alanina (NLA) são apresentados na tabela 3 e Figura 10, respectivamente. As bandas em  $711$ ,  $732$  e  $747\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento dos ânions nitrato  $\nu_4\text{NO}_3^-$ . No cristal de nitrato de monoglicina as duas primeiras bandas são assinaladas em  $711$  e  $738\text{ cm}^{-1}$  [55]. A vibração de

estiramento simétrico do esqueleto é atribuída à banda em  $817\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s\text{C-C}$ ) e as bandas em  $921$  e  $978\text{ cm}^{-1}$  é caracterizada pelo *rocking* do  $\text{CH}_3$ .

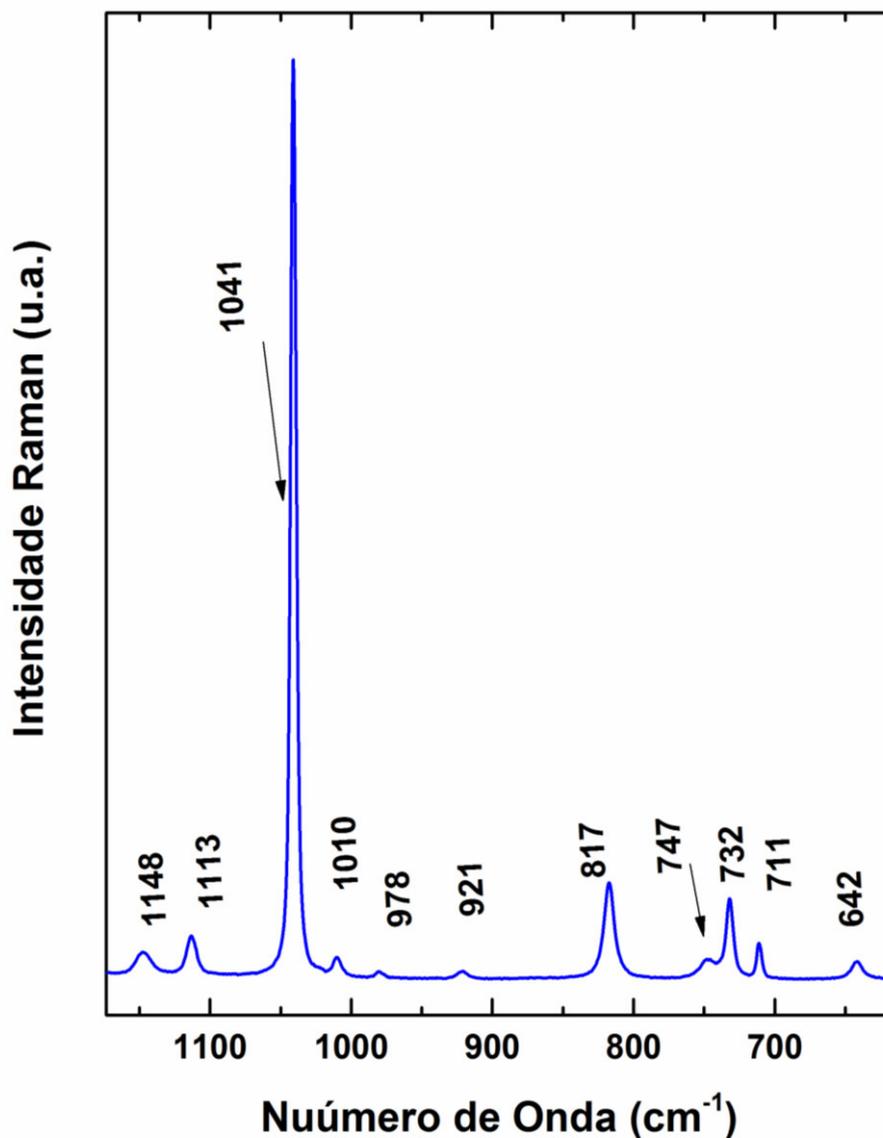


Figura 10. Espectros Raman do cristal de nitrato de L-alanina à temperatura e pressão ambiente na região de  $615\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ .

A banda intensa em  $1041\text{ cm}^{-1}$  é associada ao estiramento do grupo nitrato  $\nu_1\text{NO}_3^-$ , que confirma que o íon nitrato ligou-se ao aminoácido [25]. No nitrato de L-valina [54] esta atribuição se dá em  $1050\text{ cm}^{-1}$  e no nitrato de L-leucina este modo é associado à banda em  $1055\text{ cm}^{-1}$  [53].

#### 4.3.3 Região de $1200\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$

Na Figura 11 e tabela 3, respectivamente, são apresentados os espectros e os modos vibracionais do cristal de nitrato de L-alanina (NLA) em condições normais de temperatura e

pressão. A banda em  $1230\text{ cm}^{-1}$  é associada a deformação angular do  $\delta(\text{C-O-H})$ . A banda em  $1325\text{ cm}^{-1}$  foi associadas ao estiramento do grupo nitrato  $\nu_3\text{NO}_3^-$ . Para a banda observada em  $1358\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à deformação do CH  $\{\delta(\text{C}^\alpha\text{H})\}$ . No nitrato de L-valina [54] esta atribuição se dá em  $1357\text{ cm}^{-1}$ .

A presença de íons de alanina na estrutura do cristal reflete-se nas bandas de vibração de estiramento de C-O ( $\sim 1422\text{ cm}^{-1}$ ) e deformação no plano C-O-H  $\{\delta(\text{C-O-H})\}$  ( $\sim 1230\text{ cm}^{-1}$ ) [25]. A banda em  $1725\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a um estiramento  $\nu(\text{C=O})$ , que indica também a presença do cátion alanina. No nitrato de L-valina [54] este estiramento foi associado à banda em  $1730\text{ cm}^{-1}$  e no nitrato de  $\alpha$ -glicina [55] este modo é associado à banda em  $1723\text{ cm}^{-1}$ .

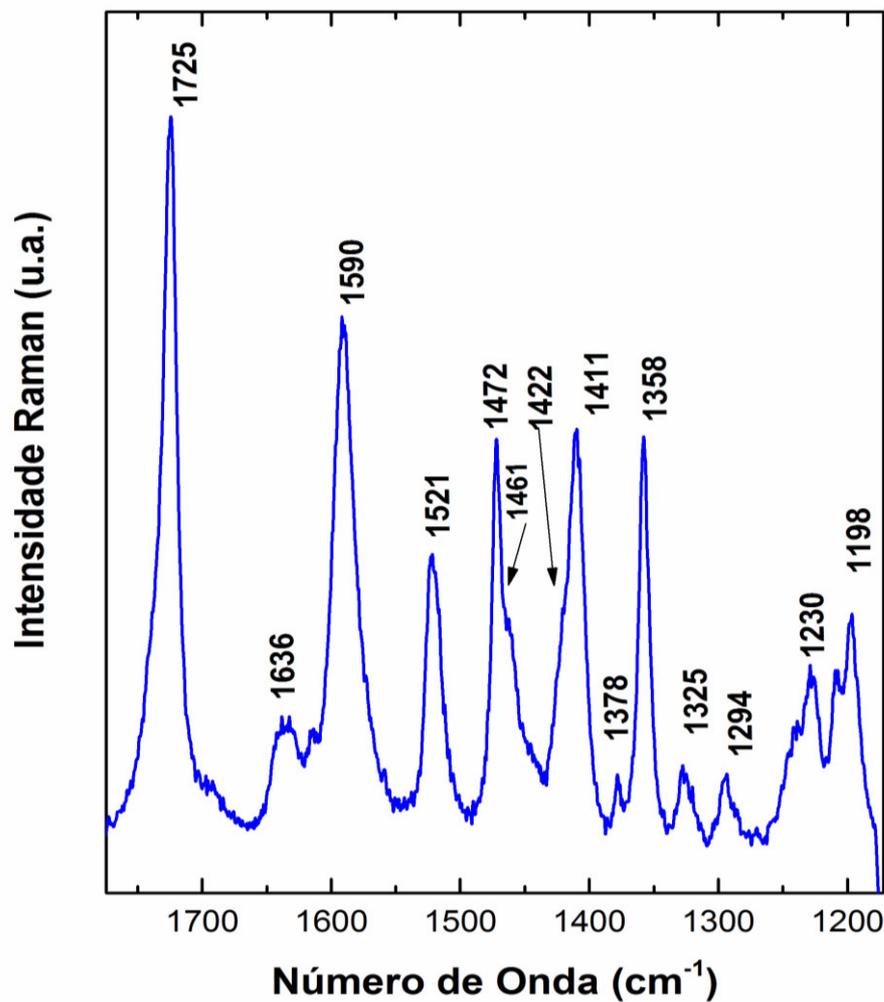


Figura 11. Espectros Raman do cristal de nitrato de L-Alanina à temperatura e pressão ambiente na região de  $1200\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.4 Região de 2800 a 3300 $\text{cm}^{-1}$

A região de alta frequência dos espectros Raman do cristal de nitrato de L-alanina é apresentada na Figura 12. A vibração de estiramentos dos grupos CH e  $\text{CH}_3$  pode ser observado nas regiões em 2950-3015  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros de Raman. As posições e intensidades dos picos em questão são muito semelhantes aos da alanina pura.

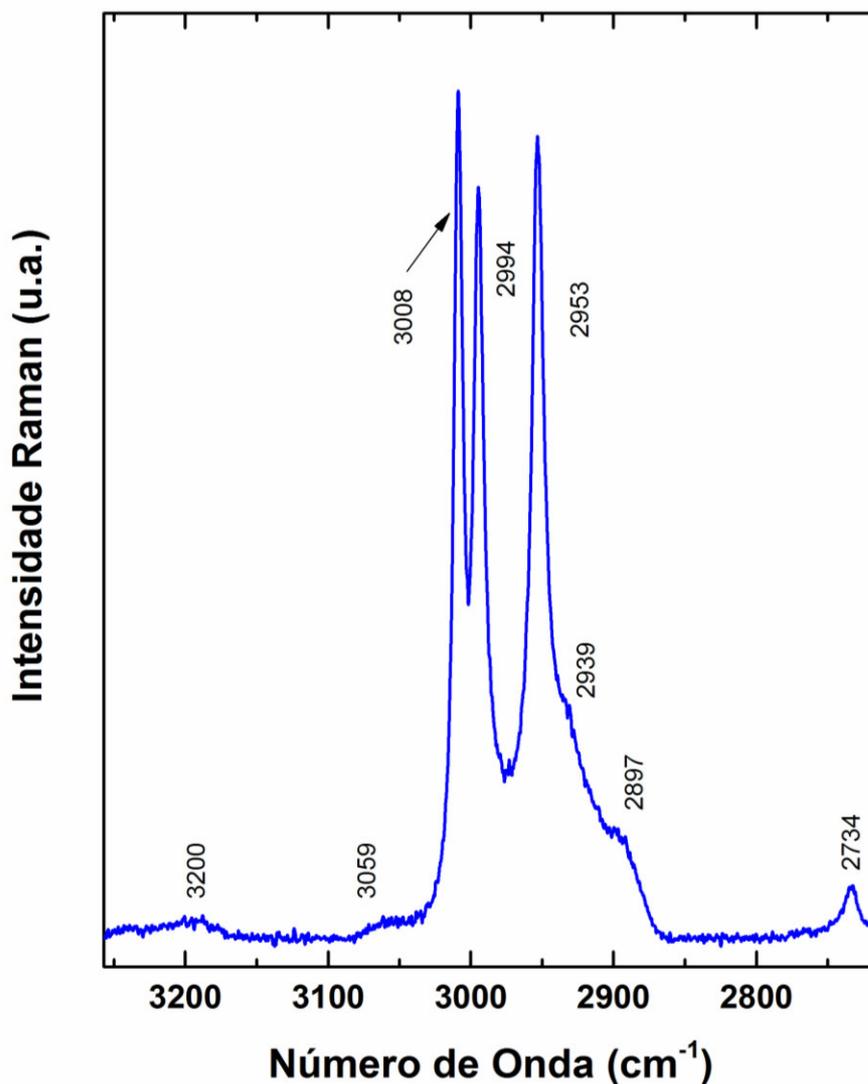


Figura 12. Espectros Raman do cristal de nitrato de L-Alanina à temperatura e pressão ambiente na região de 2800-3300  $\text{cm}^{-1}$ .

As bandas em 3059 e 3200  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento da ligação de hidrogênio  $\nu(\text{N}\cdots\text{H}-\text{O})$ . No nitrato de L-leucina [53] este estiramento foi associado a uma banda em 3200  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 3. Identificação dos modos normais do cristal de NLA a temperatura e pressão ambiente.

Número de onda (cm-1) NLA	Número de onda (cm-1) Ref.[25]	Atribuição
<b>46</b>	—	Modos da rede
<b>55</b>	—	Modos da rede
—	—	Modos da rede
<b>74</b>	70	Modos da rede
—	81	Modos da rede
<b>97</b>	94	Modos da rede
<b>123</b>	122	Modos da rede
<b>146</b>	143	Modos da rede
<b>217</b>	214	$\delta$ (esqueleto)
<b>274</b>	272	$\delta$ (esqueleto)
<b>334</b>	333	$\tau\text{NH}_3$
<b>397</b>	400	$\delta$ (esqueleto)
<b>528</b>	528	$\rho\text{COO}$
<b>642</b>	642	$\delta\text{COO}$
<b>711</b>	711	$\nu_4\text{NO}_3^-$
<b>732</b>	731	$\nu_4\text{NO}_3^-$
<b>747</b>	746	$\nu_4\text{NO}_3^-$
<b>817</b>	817	$\nu_s\text{C}^b-\text{C}^\alpha$
<b>921</b>	920	$\rho\text{CH}_3$
<b>978</b>	980	$\rho\text{CH}_3$
<b>1010</b>	1010	$\nu\text{C}-\text{C}$
<b>1041</b>	1041	$\nu_1\text{NO}_3^-$
<b>1113</b>	1113	$\nu_a\text{C}^\beta-\text{C}^\alpha-\text{N}$

Tabela 3. (Continuação)

1148	1146	$\rho NH_3^+$
<b>1198</b>	1199	$\rho NH_3^+$
<b>1230</b>	1227	$\delta C-O-H$
<b>1325</b>	1327	$\nu NO_3^-$
<b>1358</b>	1357	$\delta C^\alpha H$
<b>1379</b>	1378	$\delta_s CH_3$
<b>1411</b>	1410	$\nu NO_3^-$
<b>1422</b>	1422	$\nu C-O$
<b>1461</b>	1461	$\delta_{as} CH_3$
<b>1472</b>	1472	$\delta_{as} CH_3$
<b>1521</b>	1520	$\delta_s NH_3^+$
<b>1590</b>	1592	$\delta_{as} NH_3^+$
<b>1636</b>	1630	$\delta_{as} NH_3^+$
<b>1725</b>	1724	$\nu C=O$
—	2650	$\nu N-H\cdots O, \nu O-H\cdots O$
<b>2734</b>	2734	$\nu N-H\cdots O, \nu O-H\cdots O$
<b>2908</b>	2895	$2 \times \delta_a CH_3$
<b>2939</b>	2930	$\nu_s CH_3$
<b>2953</b>	2953	$\nu C^\alpha-H$
<b>2994</b>	2995	$\nu C^\alpha-H$
<b>3008</b>	3009	$\nu_{as} CH_3$
<b>3059</b>	3060	$\nu N\cdots H-O$
<b>3200</b>	3207	$\nu N\cdots H-O$

Notação para os modos:  $\nu$  – estiramento;  $\nu_s$  – estiramento simétrico;  $\nu_a$  – estiramento assimétrico;  $\delta$  – deformação angular no plano ou *scissoring*;  $\gamma$  – deformação angular fora do plano;  $\tau$  – *twisting*;  $\rho$  – *rocking*; tors – torsão;

#### 4.5 Espectroscopia Raman do cristal de nitrato de L-Alanina em altas pressões

Os experimentos Raman a altas pressões hidrostáticas no cristal de nitrato de L-alanina (NLA) foram realizados à temperatura ambiente nos ciclos de compressão e descompressão, no intervalo de pressão entre 0,0 e 7,4 GPa. A ausência do intervalo espectral de  $1250 - 1380 \text{ cm}^{-1}$  se deve ao fato desta região apresentar um pico muito intenso referente ao diamante. Com o aumento da pressão hidrostática observamos mudanças nas intensidades relativas das bandas que se estabilizam em  $\sim 4,5 \text{ GPa}$ . Os espectros obtidos indicam uma possível transição de fase na região de 3,5-4,1 GPa.

A Figura 13 mostra a evolução dos modos de menor número de onda no cristal de NLA ( $w < 150 \text{ cm}^{-1}$ ) que estão relacionados com os modos da rede. Bandas denotadas por **A** ( $45 \text{ cm}^{-1}$ ) e **B** ( $50 \text{ cm}^{-1}$ ), são atribuídas como vibração intermolecular do cátion alanina protonado, em analogia com as bandas observadas em  $41 \text{ cm}^{-1}$  (banda A) e  $48 \text{ cm}^{-1}$  (banda B) no cristal de L-alanina (TEIXEIRA et al., 2000) [37].

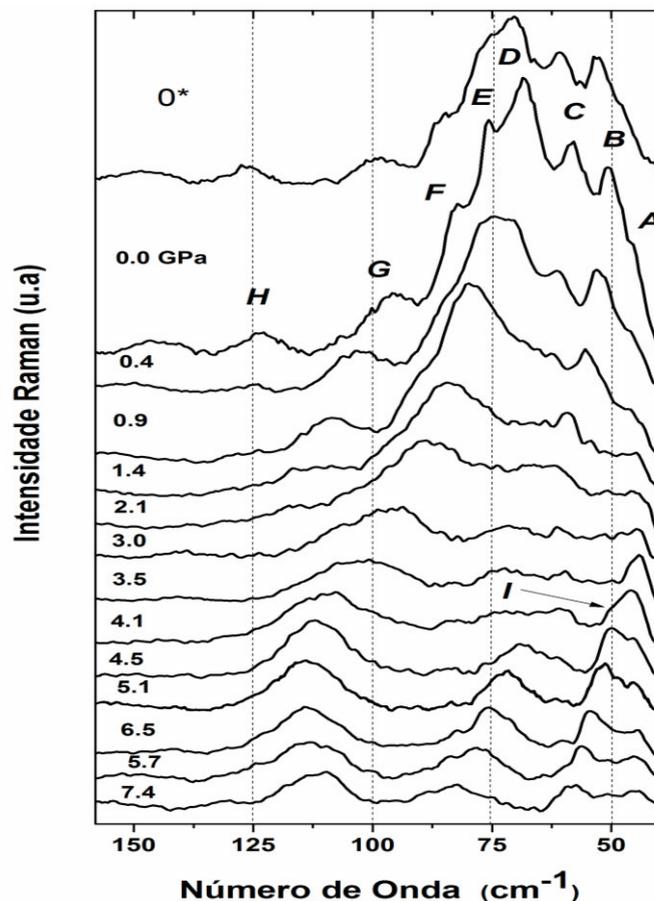


Figura 13. Espectros Raman do cristal de nitrato de L-alanina na região espectral entre  $30 \text{ cm}^{-1}$  e  $150 \text{ cm}^{-1}$  no intervalo de pressão entre 0,0 GPa e 7,4 GPa.

Na região do número de onda entre 50 e 100  $\text{cm}^{-1}$  observam-se cinco bandas denotadas por *C* (58  $\text{cm}^{-1}$ ), *D* (68  $\text{cm}^{-1}$ ), *E* (76  $\text{cm}^{-1}$ ), *F* (83  $\text{cm}^{-1}$ ) e *G* (96  $\text{cm}^{-1}$ ) à pressão atmosférica, onde atribuímos como libração molecular dos ânions nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), como ocorre no nitrato de monoglicina [55-56]. De fato, essas bandas não são observadas nesta região no cristal de L-alanina [37].

Na Figura 14 é apresentado a evolução dos modos Raman com a pressão na região espectral entre 40-130  $\text{cm}^{-1}$  no intervalo de pressão entre 0 e 7,4 GPa. Na Figura 13 e 14 é possível observar o desaparecimento entre 3,5 GPa e 4,1 GPa das bandas designadas por *C*, *D*, *F* e *G* (símbolo  $\square$  na Figura 14) e o aparecimento de uma banda em cerca de 49  $\text{cm}^{-1}$ , banda *I* na Fig. 13 (símbolo  $\blacktriangle$  na Figura 14).

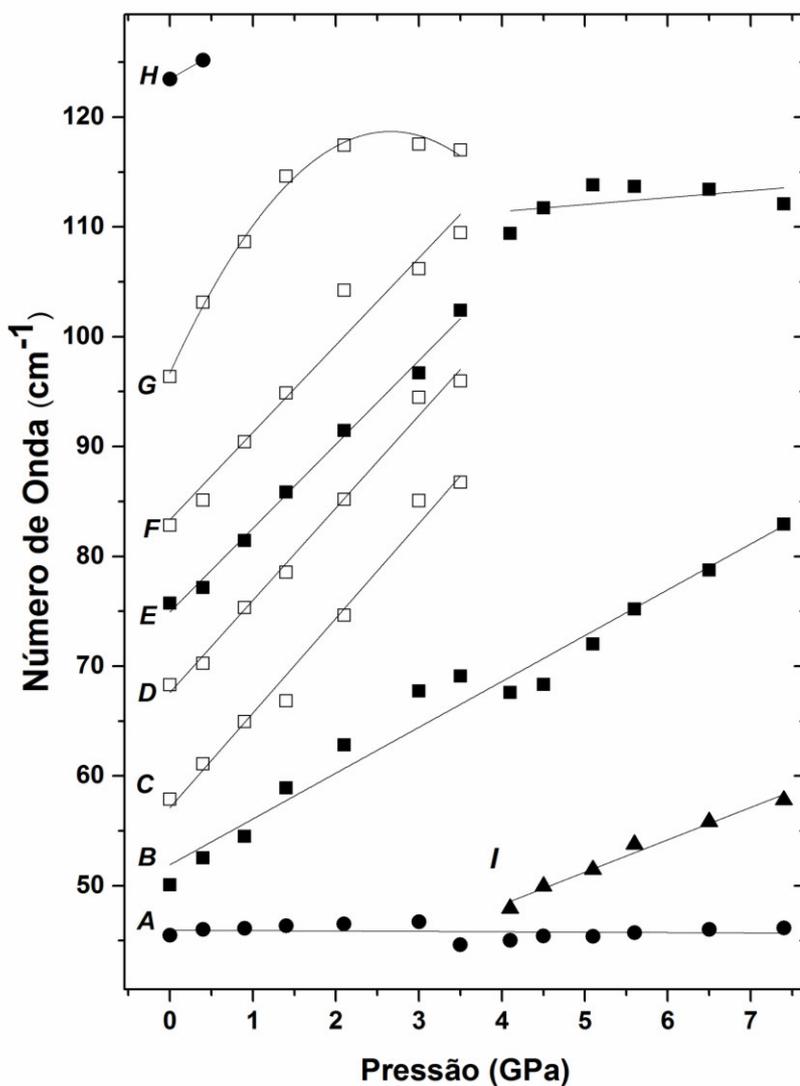


Figura 14. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de nitrato de L-alanina na região entre 30 e 150  $\text{cm}^{-1}$ .

Na Tabela 4 são listados os coeficientes dos ajustes lineares dos modos Raman para o cristal de NLA em função da pressão hidrostática, na região espectral entre 30 a 150  $\text{cm}^{-1}$ .

A diferença entre os efeitos de pressão em ligações de hidrogênio intermoleculares em L-alanina e NLA pode ser avaliada através da análise das bandas atribuídas como vibração intermolecular. As bandas A (45  $\text{cm}^{-1}$ ) e B (50  $\text{cm}^{-1}$ ) na Figura 14, são similares (número de onda) com as bandas observadas a cerca de 41  $\text{cm}^{-1}$  (banda A) e 48  $\text{cm}^{-1}$  (banda B) no cristal de L-alanina, (TEIXEIRA et al., 2000) [37].

No cristal de L-alanina, as bandas A e B (TEIXEIRA et al., 2000), apresentam um regime de comportamento linear com:  $d\omega/dP = 3,09 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  e  $d\omega/dP = 5,09 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ , respectivamente, até pelo menos 9 GPa. No cristal de NLA, a banda A apresenta um regime de comportamento linear diferente com  $d\omega/dP = -0,05 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  e a nova banda I, acima de 4,1 GPa, apresenta um regime de comportamento linear com  $d\omega/dP = 2,95 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  (Tabela 4). A banda B da L-alanina apresenta um regime de comportamento linear semelhante com a banda B do NLA com  $d\omega/dP = 4,17 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$

As mudanças no comportamento das bandas atribuídas como vibração intermolecular, a aproximadamente 40 e 50  $\text{cm}^{-1}$  em cristais de L-alanina e NLA sugerem que a banda B do NLA são dominadas pelas ligações N-H  $\cdots$  O, enquanto que, a banda A, são dominadas pelas ligações O-H  $\cdots$  O, que não ocorrem na estrutura de L-alanina.

Para o cristal de L-alanina, que já possui ligações de hidrogênio curtas em condições ambiente, os efeitos da pressão é de baixa compressão e de desvio de linearidade, de acordo com o que foi estudado pela difração de raios X e difração de nêutrons em pó em função da pressão (Funnell et al., 2010) [40]. De acordo com (TEIXEIRA et al., 2000), a evolução da pressão com o número de onda nos espectros Raman do cristal de L-alanina, mostram um valor de  $d\omega/dP = -2,0 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ , negativo, relacionado com a banda de torção  $\text{NH}_3^+$ , que aponta para um enfraquecimento das forças constante em pressões maiores. Esse efeito foi relacionado com as ligações N-H  $\cdots$  O que se tornam menos lineares com a pressão [32]. Na Ref. (Funnell et al., 2010) os resultados apoiam esta explicação: o ângulo de ligação N-H  $\cdots$  O diminui de 161,0 (6) para 141,5 (4).

Neste contexto, é especialmente importante observar o comportamento da banda A (Tabela 4), com baixo valor  $d\omega/dP = -0,05 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ , e a divisão do modo  $\nu_1$  em duas bandas, que é observada na pressão de 2,6 GPa (ver Figura 18), com  $d\omega/dP = -1,69 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ , valor negativo. Possivelmente, um efeito semelhante deve ocorrer com as ligações O-H $\cdots$ O(4) (com comprimento de 2,617 Å) no NLA e os efeitos de pressão nestas Ligações de Hidrogênio devem ser responsáveis pela ocorrência de mudanças estruturais e de transição de fase.

Tabela 4. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) para os modos Raman do cristal de nitrato de L-alanina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 30 e 150  $\text{cm}^{-1}$

Atribuição	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{\text{exp}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )	
A	45,94	45	- 0,05	
B	50,27	50	4,17	
C	57,10	58	9,73	$P < 4,1$ GPa
D	67,60	68	8,61	$P < 4,1$ GPa
E	74,94	76	8,61	$P < 4,1$ GPa
	108,88		0,61	$P > 4,1$ GPa
F	83,34	83	8,4	$P < 4,1$ GPa
H	123,48	123	4,32	$P < 0,9$ GPa
I	36,46	48	2,89	$P > 4,1$ GPa

Considerando o comportamento da banda **G** na Fig. 14, os números de onda experimentais assume uma função quadrática dada por:

$$\omega = 96,67 \text{ cm}^{-1} + 16,57 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1} P - 3,12 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-2} P^2. \quad (1)$$

Na região nos modos de rede as mudanças podem ser assim resumidas: i) desaparecem as bandas denotadas por **C**, **D**, **F** e **G**; ii) aparecimento da banda **I** e iii) três regimes lineares nas bandas **A**, **B** e **E**. São consistentes com a hipótese de que o cristal sofre uma transição de fase por volta de 4,1 GPa. É importante mencionar que os cristais ópticos não lineares (ONL) L-asparagina mono-hidratada [28], L-treonina [29], e L-fenilalanina com ácido nítrico [30], foram estudados através do espalhamento Raman de alta pressão. Mudanças no espectro Raman na região de menor número de onda ( $< 200 \text{ cm}^{-1}$ ) estão associadas à transição de fase.

O espectro de descompressão da região entre 30 e 150  $\text{cm}^{-1}$  evidencia que o processo de retorno à pressão ambiente é reversível, pois o espectro sinalizado como 0\* na Figura 13 é qualitativamente igual àquele medido a pressão ambiente, antes da compressão. Após se atingir a máxima pressão de 7,4 GPa, efetuou-se a liberação da pressão. Os valores atingidos foram iguais a 6,4; 3,6; 2,4; 1,0 e 0 GPa. Tais resultados são mostrados na Figura 15, evidenciando que a possível transição de fase estrutural do material estudado até 7,4 GPa é reversível.

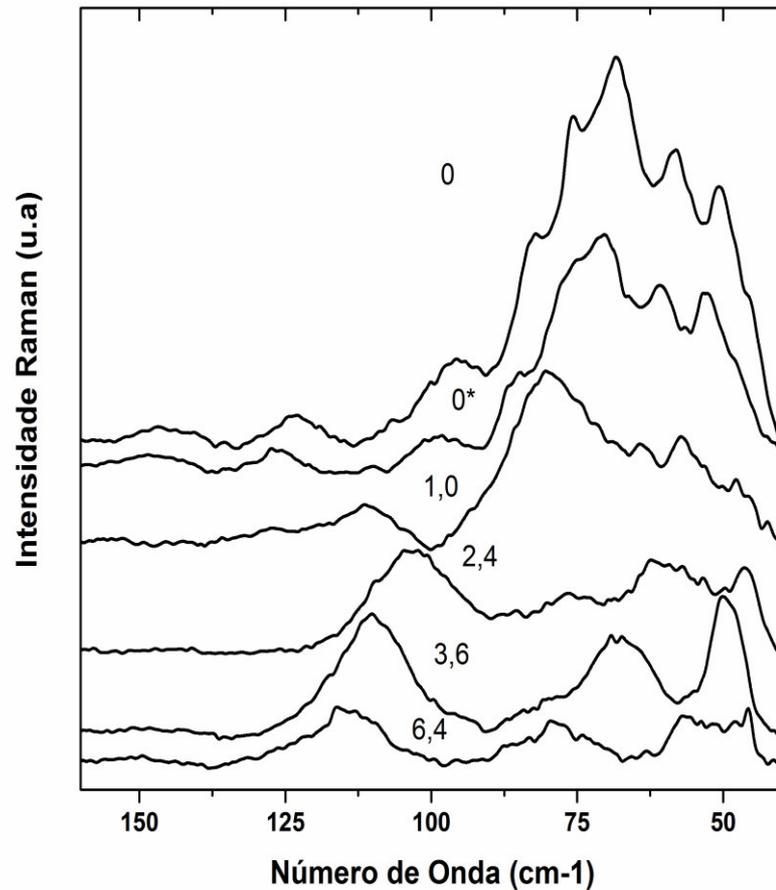


Figura 15. Espectros Raman de decompressão do cristal de nitrato de L-alanina no intervalo de frequência entre 30 e 150  $\text{cm}^{-1}$  para diversos valores de pressão (em GPa).

Dando continuidade ao estudo de espalhamento Raman nos cristais de NLA, abordaremos a região de alta energia associado aos modos internos. A Figura 16 apresenta os espectros Raman do cristal de NLA com a pressão na faixa de 0 a 7,4 GPa e região espectral 600-1250  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas compreendidas nesta região são associadas ao estiramento dos grupos  $\text{NO}_3^-$  e do esqueleto  $\text{CCN}^+$ , assim como as deformações angulares do grupo  $\text{COOH}$ .

Com o aumento da pressão, as bandas em 920 e 980  $\text{cm}^{-1}$ , *rocking* ( $\rho\text{CH}_3$ ), sofrem um aumento de frequência (ver Fig. 17). Com a elevação da pressão, espera-se um encurtamento das Ligações de Hidrogênios e, conseqüentemente, um aumento no número de onda. O mesmo comportamento é observado nas bandas em 817 e 1112  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, que são atribuída ao estiramento do esqueleto ( $\nu_{\text{as}}\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N}$ ), que deve estar associado à diminuição da ligação intramolecular.

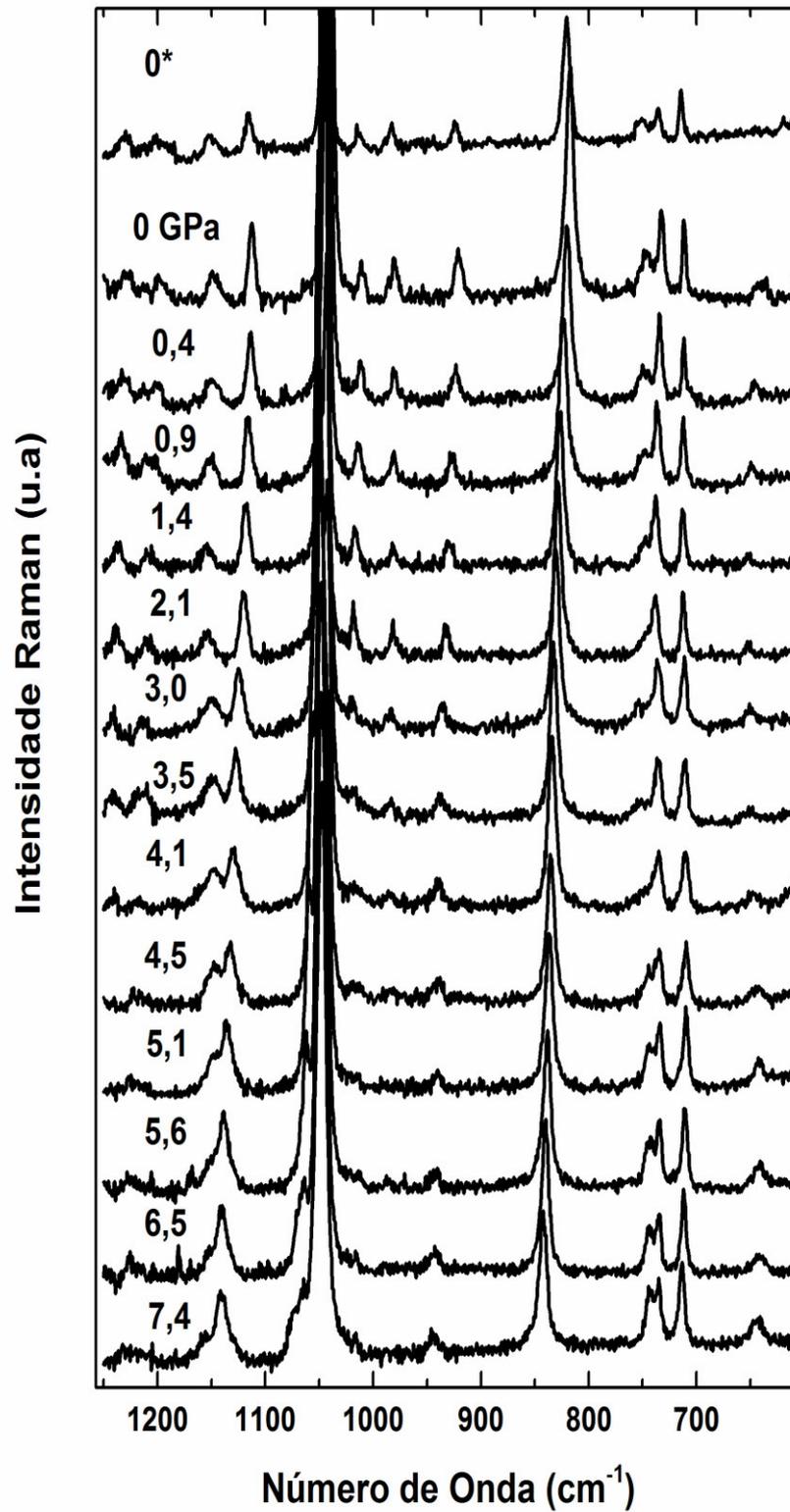


Figura 16. Espectros Raman do cristal de nitrato de L-alanina no intervalo de frequência entre 600 e 1250 cm<sup>-1</sup> para diversos valores de pressão (em GPa).

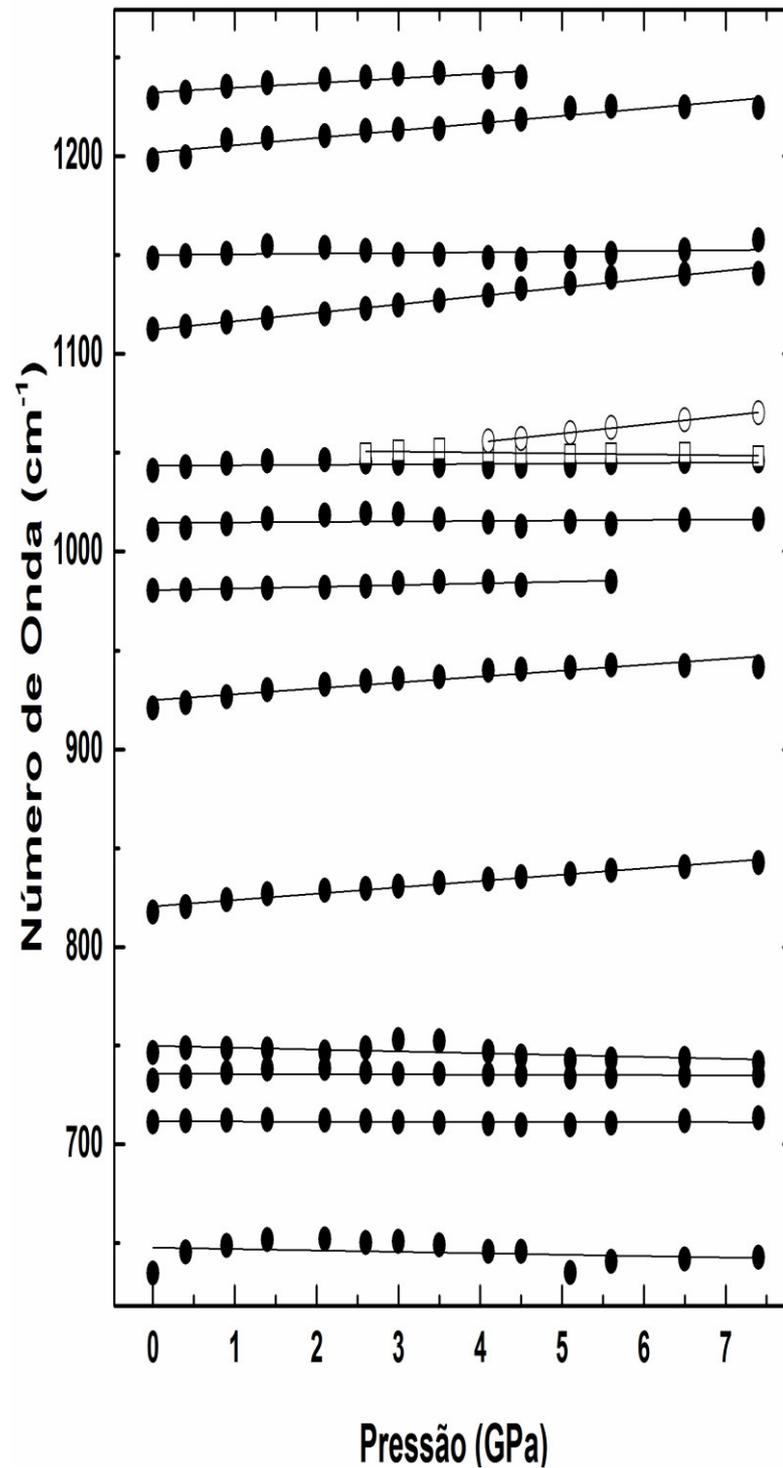


Figura 17. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de nitrato de L-alanina na região entre 600 e 1250  $\text{cm}^{-1}$ .

As bandas em 711, 732 e 746  $\text{cm}^{-1}$   $\{v_4(\text{NO}_3^-)\}$  sofrem um pequeno decréscimo na frequência, mas não sofrem grandes modificações durante a elevação da pressão. O mesmo comportamento é observado para banda em 648  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída a deformação no plano do grupo  $\delta\text{COO}$  (Tabela 5).

Tabela 5. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) para os modos Raman do cristal de nitrato de L-alanina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 600-1250  $\text{cm}^{-1}$ .

Atribuição	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{\text{exp}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )	
$\delta\text{COO}$	647,76	634,83	- 0,71	
$\nu_4\text{NO}_3^-$	711,63	711,27	- 0,05	
$\nu_4\text{NO}_3^-$	735,79	732,28	- 0,11	
$\nu_4\text{NO}_3^-$	749,94	746,47	- 0,94	
$\nu_s\text{C}^b\text{-C}^a$	820,52	817,55	3,20	
$\rho\text{CH}_3$	924,91	920,83	2,98	
$\rho\text{CH}_3$	980,36	980,26	0,88	
$\nu\text{C-C}$	1014,5	1010,89	0,24	
$\nu_1\text{NO}_3^-$	1043,4	1041,05	0,23	
	1052,0		- 0,47	P > 2,1 GPa
	1037,5		4,44	P > 4,1 GPa
$\nu_{\text{as}}\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N}$	1112,3	1112,53	4,26	
$\rho\text{NH}_3^+$	1150,1	1148,60	0,34	
$\rho\text{NH}_3^+$	1201,9	1198,18	3,71	
$\delta\text{C-O-H}$	1232,4	1229,37	2,37	P < 4,5 GPa

$\nu_s$  – estiramento simétrico;  $\nu_{\text{as}}$  – estiramento assimétrico;  $\delta$  – deformação angular no plano ou *scissoring*;  $\rho$  – *rocking*.

A evolução dos modos Raman com a pressão na região espectral do modo de estiramento simétrico, os ânion nitrato  $\nu_1\text{NO}_3^-$ , entre 0,0 e 7,4 GPa, é apresentada na Figura 18. Analisando o modo de vibração interna  $\nu_1\text{NO}_3^-$ , observa-se uma banda em 1041  $\text{cm}^{-1}$  (a pressão ambiente) até a pressão de 2,1 GPa. Em torno de 2,6 GPa ocorre o *splitting* do modo  $\nu_1$  e duas bandas é observada a 3,0 GPa. A 4,1 GPa uma outra banda, marcada por um asterisco, é agora observada a 1043  $\text{cm}^{-1}$ . Na pressão de 5,1 GPa, três bandas aparecem em número de ondas de 1044, 1049 e 1060  $\text{cm}^{-1}$ . Portanto, o *splitting* do modo  $\nu_1$  em 4,1 GPa, observada na Fig. 17 e 18, corroboram a hipótese anterior de uma transição de fase estrutural no NLA. Possivelmente os grupos  $\text{NO}_3^-$  são distribuídos em duas simetrias de sítio não equivalentes na fase de alta pressão. O *splitting* do modo  $\nu_1$  a 2,6 GPa pode ser devido à variação no acoplamento intermolecular e não mostra a evidência de quaisquer transições de fase estruturais nesta

pressão. Efeito semelhante ocorre com *wagging* do  $\text{COO}^-$  do  $\alpha$ -glicina que se divide a  $\sim 5$  GPa, embora o cristal seja estável até 23 GPa. [57]. Além disso, a divisão em  $\sim 5$  GPa na vibração do estiramento do  $\text{COO}^-$  é observada no cristal de L-treonina. Sistema com ligações de hidrogênio fracas e fortes (ligação  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  e  $\text{O-H} \cdots \text{O}$ ) e estáveis entre 1,6-8,2 GPa [58]. A origem física desta divisão em 2,6 GPa no NLA é uma redução das distâncias intermoleculares (alterações estruturais), de modo que o acoplamento intermolecular torna-se mais forte com a pressão.

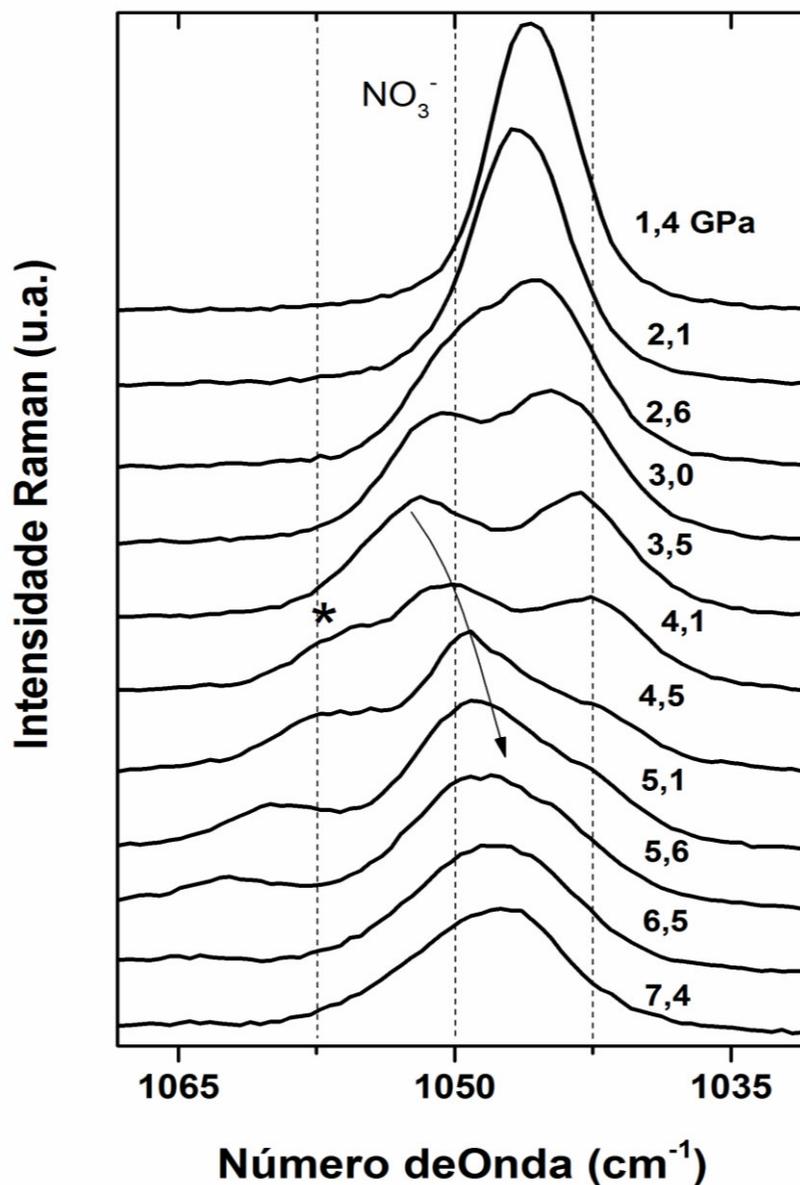


Figura 18. Ajustes das bandas entre 1015 e 1085  $\text{cm}^{-1}$  apresentando o surgimento de uma banda em 1043  $\text{cm}^{-1}$ .

O *splitting* do modo de estiramento simétrico dos ânion nitrato  $\text{NO}_3^-$  a 4,1 GPa (Figura 18), na mesma faixa de pressão onde mudanças ocorre nos modos de rede, também sugerem modificações significativas nas Ligações de Hidrogênio. O  $\text{NO}_3^-$  participa nas ligações N-H  $\cdots$  O e O-H  $\cdots$  O. Um átomo de oxigênio do ânion nitrato (O5 na referência [25]) é parte de uma forte ligação N-H  $\cdots$  O com comprimentos de 2,830 Å e outro átomo de oxigênio (O4 na referência [25]) é parte de duas ligações de Hidrogênio: uma fraca (tipo de ligação N-H  $\cdots$  O) com comprimento de 2,900 (1) Å e outra forte (tipo O-H  $\cdots$  O) com comprimento de 2,617 Å. E um átomo de oxigênio do ânion nitrato (O3 na referência [25]) que não participa nas ligações de hidrogênio.

Para a formação da nova fase de altas pressões no NLA, a pressão hidrostática aplica mudanças diferentes nas ligações N-H  $\cdots$  O e O-H  $\cdots$  O e espera-se grande participação dos átomos de oxigênio O4 e O5.

A Figura 19 apresenta os espectros Raman do cristal de NLA no intervalo de frequência entre 1430 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  submetidos a pressões na faixa de 0 a 7,4 GPa. As bandas nesta região estão associadas à deformações angulares das ligações de hidrogênio formadas entre o grupo amina pertencentes ao cátion alanina, os ânions nitrato e a carbonila de outro cátion alanina. Além disso, tem-se nessa região o *bending* do  $\text{CH}_3$  e *stretching* do  $\text{C}=\text{O}$ .

As bandas em 1521, 1592, 1617 e 1639 são associadas ao *scissoring* de ligações de hidrogênio {deformações simétrica ( $\delta_s\text{NH}_3^+$ ) e assimétrica ( $\delta_{as}\text{NH}_3^+$ )}. Observando a Figura 20 e a Tabela 6, podemos notar que as três bandas sofrem uma diminuição do número de onda com a elevação da pressão. Comportamento similar foi observado no nitrato de monoglicina [56].

Outra mudança foi observado relativa a banda em 1725  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao  $\nu\text{C}=\text{O}$ . Esta banda é observada a pressões até 2,1 GPa (1730  $\text{cm}^{-1}$ ). O *splitting* do modo  $\nu\text{C}=\text{O}$  encontrado em 4,1 GPa em duas bandas é observada na Figura 19 e 20. Nessa mesma região de pressão é que ocorre as mudanças observadas na região de baixo número de onda em 4,1 GPa. O grupo carbonila interage através de ligações de hidrogênio com um ânion nitrato e esse mesmo grupo nitrato interage através de ligações de hidrogênios com grupos  $\text{NH}_3^+$ . As vibrações desse ânion nitrato ligando a rede cristalina do material podem estar causando esse comportamento no estiramento do grupo carbonila.

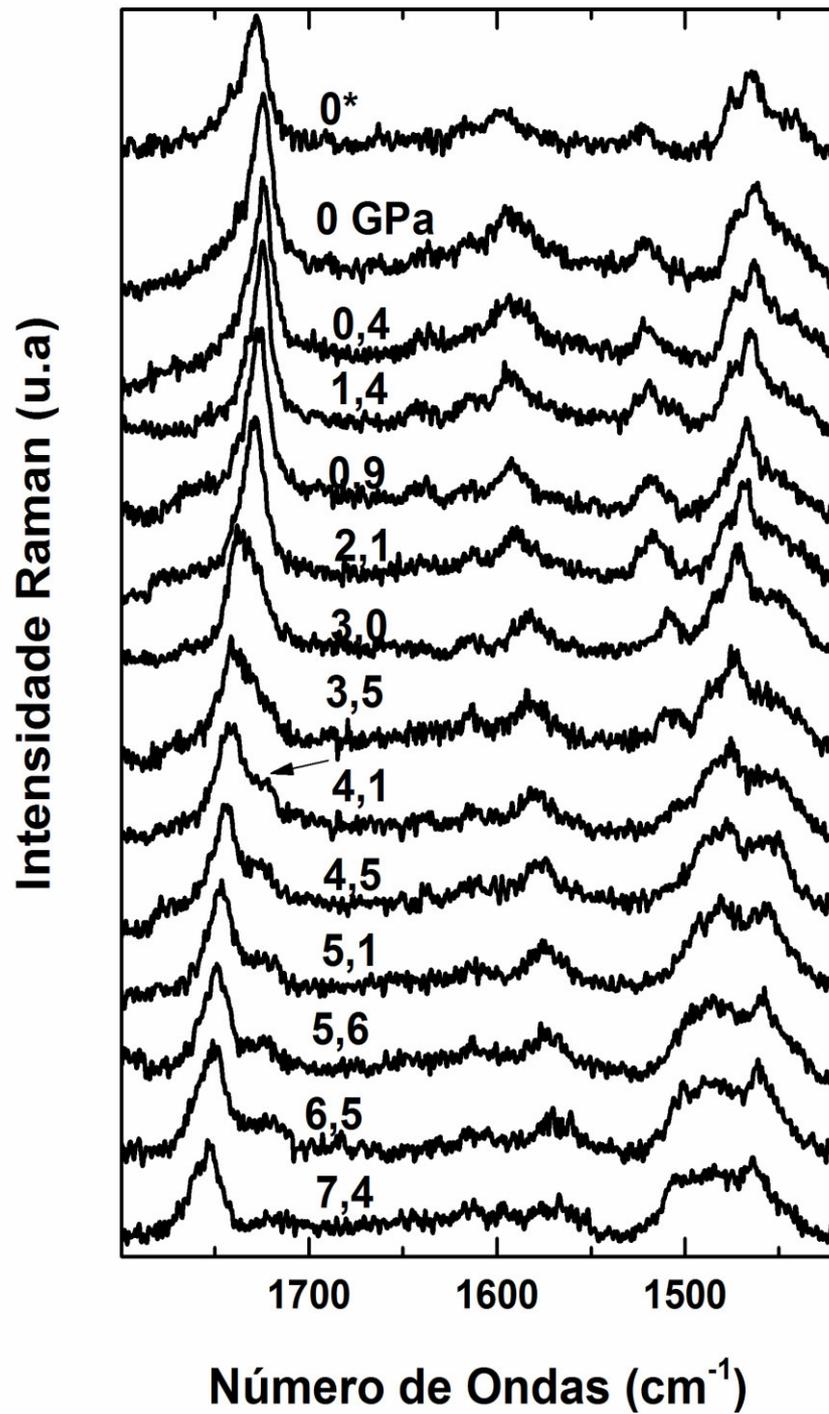


Figura 19. Espectros Raman do cristal de NLA no intervalo de frequência entre 1430 e 1800 cm<sup>-1</sup> para diversos valores de pressão.

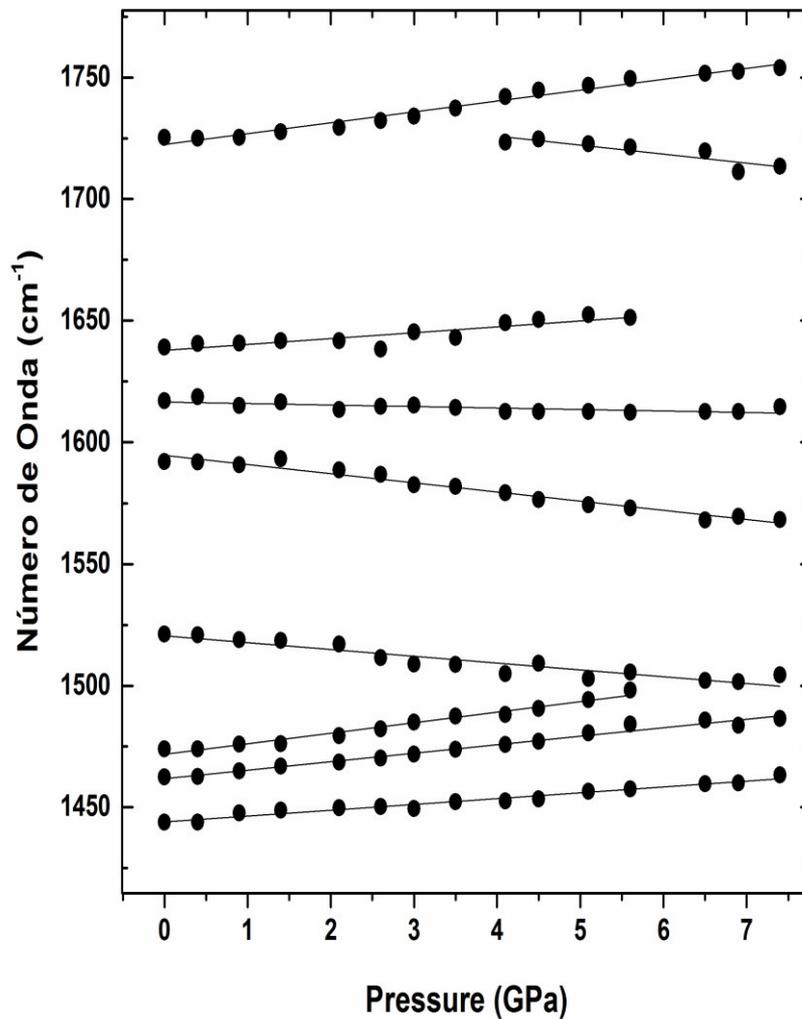


Figura 20. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de nitrato de L-alanina na região entre 1430 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 6. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) para os modos Raman do cristal de nitrato de L-alanina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 1430 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

Atribuição	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{\text{exp}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )	
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1444,02	1443,89	2,39	
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1461,80	1462,45	3,49	
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1471,82	1473,95	4,32	
$\delta_{\text{s}}\text{NH}_3^+$	1520,51	1521,30	-2,80	
$\delta_{\text{asl}}\text{NH}_3^+$	1594,70	1592,16	-3,76	
$\delta_{\text{as}}\text{NH}_3^+$	1616,56	1617,00	-0,61	
$\delta_{\text{asl}}\text{NH}_3^+$	1637,81	1639,15	2,41	
	1740,71	1723,30	-3,70	P > 4,1 GPa
$\nu\text{C=O}$	1722,44	1725,39	4,47	

$\nu$  – estiramento;  $\delta$  – deformação angular no plano ou *scissoring*;

A Figura 21 apresenta o gráfico da evolução dos espectros Raman do cristal de nitrato de L-alanina (NLA) com variação da pressão de 1,4 a 5,1 GPa na região espectral entre  $2050\text{ cm}^{-1}$  e  $3070\text{ cm}^{-1}$ . São observadas três bandas a  $2971$ ,  $3015$  e  $3029\text{ cm}^{-1}$  em 2,1 GPa. É possível observar o desaparecimento, entre 3,5 GPa e 4,1 GPa, da banda  $3029\text{ cm}^{-1}$  em 2,1 GPa, atribuído como  $\nu\text{C}^{\alpha}\text{-H}$  [25].

O comportamento da frequência com a pressão é apresentada na Figura 22, semelhante ao observado com as bandas *E* na Figura 13, a banda  $2971\text{ cm}^{-1}$  em 2,1 GPa, exibem dois regimes lineares: para pressão acima de 4,1 GPa,  $d\omega/dP$  tem um valor inferior (Tabela 7). As alterações nas bandas designadas como estiramento CH (Figura 21 e 22) estão associadas com a unidade  $-\text{CH}_3$  do cátion alanina protonado ( $+\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{-OH-COOH}$ ) e não participam das ligações  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  e  $\text{O-H} \cdots \text{O}$ . Este comportamento tem semelhança com transições de fase em cristais de L-treonina (com ligações  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  e  $\text{O-H} \cdots \text{O}$ ) entre 8,2 e 9,2 GPa [58] e cristais monoclinico de L-cisteína (com  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  e  $\text{S-H} \cdots \text{S}$ ) a  $\sim 3.9$  GPa [59] onde se observa o desaparecimento da banda associada ao estiramento do CH.

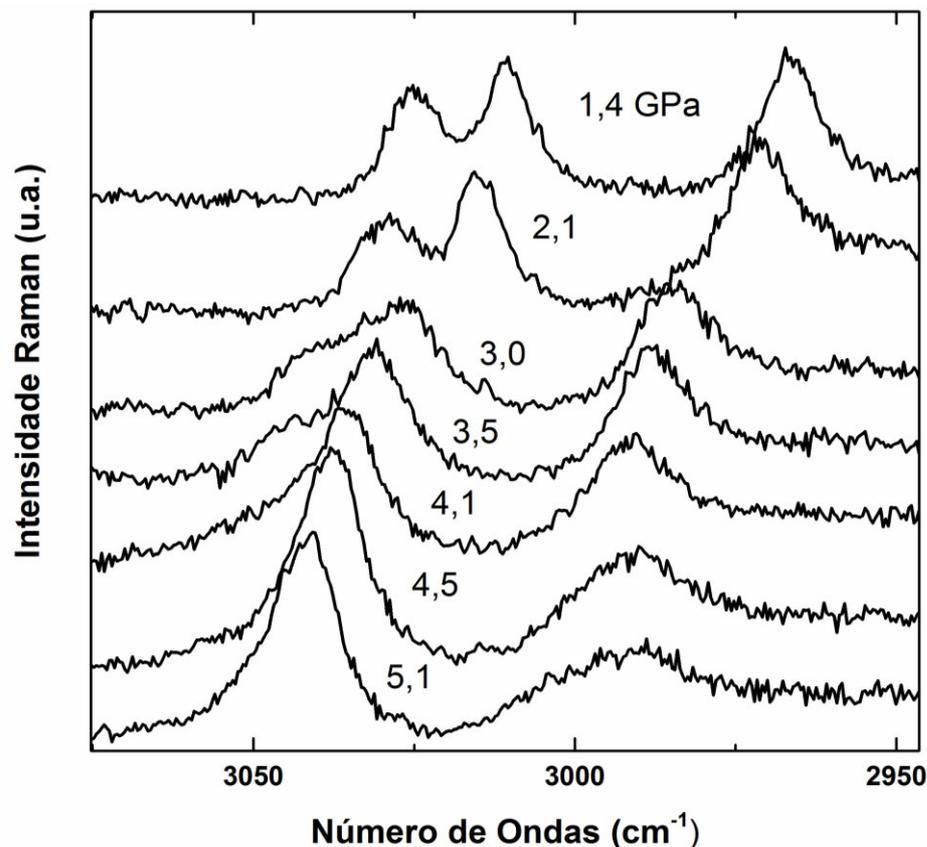


Figura 21. Espectros Raman do cristal de nitrato de L-alanina no intervalo de frequência entre  $2050$  e  $3070\text{ cm}^{-1}$  para diversos valores de pressão.

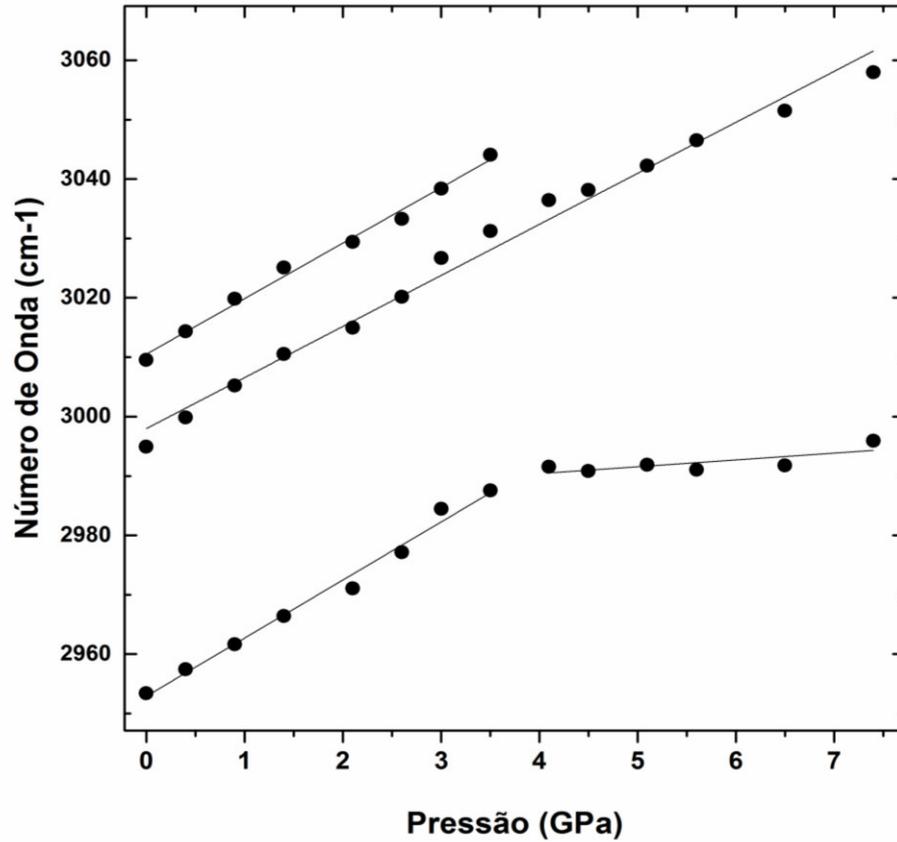


Figura 22. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de nitrato de L-alanina na região entre 2050 e 3070  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 7. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) para os modos Raman do cristal de nitrato de L-alanina em função da pressão hidrostática na região espectral entre 2050 a 3070  $\text{cm}^{-1}$ .

Atribuição	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{\text{exp}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )	
$\nu\text{C}^{\alpha}\text{-H}$	2952,89	2953,42	9,78	$P < 4,1$ GPa
	2985,81		1,15	$P > 4,1$ GPa
$\nu\text{C}^{\beta}\text{-H}$	2997,98	2994,93	8,59	
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	3010,48	3009,52	9,35	$P < 4,1$ GPa

$\nu$ - estiramento;  $\nu_{\text{as}}$  – estiramento assimétrico.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, estudamos as características do cristal nitrato de L-alanina (NLA) e verificamos que ele pode ser preparado pela técnica de evaporação lenta do solvente.

Na caracterização estrutural pelo método de difração de raios X, podemos confirmar que o material de estudo são cristais de nitrato de L-alanina, pela semelhança entre os parâmetros de rede experimentais e teórico e pelo resultado satisfatório obtido pelo método Rietveld com os parâmetros que verificam a diferença entre os valores experimentais e calculado baixos, com  $R_p = 5,52 \%$ ,  $R_{wp} = 7,73 \%$  e  $S = 1,4$ .

O conjunto das mudanças nos espectros de baixo número de onda (por exemplo, o aparecimento de uma nova banda, a descontinuidade das curvas  $d\omega/dP$  e o desaparecimento das bandas) e modos internos (*splitting* da banda associado ao estiramento do ânion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e modos C=O, desaparecimento de bandas e dois regimes lineares na variação do número de onda) designado como *stretching* C – H, permite visualizá-los como meio de prova para uma transição de fase induzida pela pressão sofrida pelo cristal de NLA entre 3,5 e 4,1 GPa.

O mecanismo de transição de fase no cristal de NLA está relacionado com os efeitos da pressão hidrostática em dois tipos de ligações de Hidrogênio (N-H  $\cdots$  O e O-H  $\cdots$  O), com alta contribuição das ligações de hidrogênio O-H  $\cdots$  O (com comprimento de 2,616 Å, à pressão ambiente) que ligam o cátion alanina protonado ao ânion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Possivelmente, as ligações O-H  $\cdots$  O tornam-se menos lineares com a pressão. Também, o mecanismo de transição de fase relacionou-se com a mudança nas disposições do ânion  $\text{NO}_3^-$  e mudanças na conformação do cátion alanina protonado.

Como perspectivas de trabalhos futuros, podemos citar:

- Um estudo através de medidas de difração de raios X com a elevação da pressão para verificar a estrutura das novas fases discutidas nesse trabalho;
- Realizar medidas de difração de raios X a baixas e altas temperaturas e verificar eventuais mudanças e verificar as mudanças nos parâmetros de rede do cristal;
- Estudar esse material pela técnica de Espectroscopia Raman submetido a variações de temperatura, para verificar o comportamento do cristal a este fator externo.

## REFERÊNCIAS

- [1] R. J. C. Lima, P. T. C. Freire, J. M. Sasaki, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho and R. L. Moreira. Temperature-dependent Raman study of taurine single Crystal; **J. Raman Spectrosc.** 2001; 32: 751–756.
- [2] M. Fleck, A. M. Petrosyanp, Salts of Amino Acids: Crystallization, structure and properties, **Springer International Publishing.** 2014; 574.
- [3] J.C.A. Boeyens and J.F. Ogilvie (eds.), Models, Mysteries and Magic of Molecules, **Springer International Publishing.** 2008; 167-192.
- [4] Kanika Thukral, N. Vijayan, Sonia, D. Haranath, K.K. Maurya, J. Philip, V. Jayaramakrishnan. Comprehensive study on L-Proline Lithium Chloride Monohydrate single crystal: A semi organic material for nonlinear optical applications. **Arabian Journal of Chemistry**, 2015.
- [5] V.G. Dmitnev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan. Handbook of Nonlinear Optical Crystal, **Springer Series on Optical Sciences.** 1997.
- [6] D. Eimerl, Electro-optic, linear, and nonlinear optical properties of KDP and its isomorphs, *Ferroelectrics*, 1987; 72:1, 95-139.
- [7] L. Gobinathana, K. Boopathy, P. Vennila and G. Venkatesh, Growth and characterization of pure and L-alanine doped urea cobalto chloride NLO materials. **Der Pharma Chemica**, 2015, 7(6): 163-167
- [8] Yun Zhang, Hua Li, Bin Xi, Yunxia Che, Jimin Zheng, Growth and characterization of l-histidine nitrate single crystal, a promising semiorganic NLO material; **Materials Chemistry and Physics**, 2008; 198: 192–195.
- [9] V. K. Dixit, S. Vanishri, H. L. Bhat et al., Crystal growth and characterization of a new nonlinear optical material: urea L-Malic acid; **Journal of Crystal Growth**, 2003; 253: 460–466.

- [10] S. Moitra and T. Kar, Studies on the crystal growth and characterization of urea l-malic acid single crystals grown from different solvents, **Materials Letters**, 2008; 62: 609–1612.
- [11] L. Zhu, J. Zhang, D. Chen et al., “Characteristics of an organic nonlinear optical material urea L-malic acid film; **Materials Letters**, 2006; 60: 1740–1743.
- [12] F. Helen, G. Kanchana, Growth and characterization of metal ions doped l-serine NLO singlecrystals for optoelectronic applications; **Journal Optik**, 2014; 60: 2051-2056.
- [13] T. Vela, P. Selvarajan, T. H. Freeda, Growth and Characterization of Bis-L-alanine Picrate (BLAP) Single Crystals; **Journal of Experimental Sciences**, 2010; 1: 29-32.
- [14] J.D. Bernal, The crystal structure of the natural amino acids and related compounds; **Z. Kristallogr**, 1931; 78: 363.
- [15] H.J. Simpson Jr., R.E. Marsh, The crystal structure of L-alanine; **Acta Cryst**, 1966; 8: 550-555.
- [16] R. Destro, R.E. Marsh, R. Bianchi, A low-temperature (23 K) study of L-alanine; **J.Phys.Chem**, 1988; 92: 966-973.
- [17] V. Bisder-Leib, M.F. Doherty, Modeling Crystal Shape of Polar Organic Materials: Applications to Amino Acids; **Cryst. Growth Des.**, 2003; 3: 221
- [18] Thenneti Raghavalu, G. Ramesh Kumar, S. Gokul Raj, V. Mathivanan, R.Mohan, Nucleation thermodynamical studies on nonlinear optical l-alanine single crystals, **Journal Crystal Growth**, 2007; 307: 112
- [19] M. Diem, P.L. Polavarapu, M. Oboodi, L.A. Nafie, **J. Am. Chem. Soc.**, 1982; 104: 3329
- [20] Dhanuskodi S. and Vasantha K., The structural, thermal and optical characterization of a NLO material: L-alaninium oxalate, **Cryst. Res. Tech.**, 2004; 39: 259-265.

- [21] Mohan Kumar R., Rajan Babu D., Jayaraman D., Jayavel R. and Kitamura K. Studies on the growth aspects of semi-organic L-alanine acetate: a promising NLO crystal, **Journal Crystal Growth**, 2005; 275: 7.
- [22] Natarajan S., Martin Britto S.A. and Ramachandran E. Growth, Thermal, Spectroscopic, and Optical Studies of L-Alaninium Maleate, a New Organic Nonlinear Optical Material, **Crystal Growth and Design**, 2006; 6: 137-140.
- [23] Martin Britto Das S.A., Ramachandran E., Raji P., Ramachandran K. and Natarajan S., Photoacoustic studies on the thermal properties of the NLO compound: L-alaninium maleate, **Cryst. Res. Tech.**, 2007; 42: 610-606.
- [24] Silva M.R., Paixao J.A., Beja A.M. and da Veiga L.A., Strong hydrogen-bonded amino acid dimers in L-alanine alaninium nitrate, **Acta Crystallographica C**, 2001; 57: 838-840.
- [25] Nemeč I., Cisarova I., Micka Z., The crystal structure, vibrational spectra and DSC measurement of mono-L-alaninium nitrate, **J. Mol. Struct.**, 1999; 476: 243-253.
- [26] M. Lydia Caroline, S. Vasudevan, Growth and characterization of an organic nonlinear optical material: L-alanine alaninium nitrate, **Materials Letters**, 2008; 62: 2245–2248
- [27] M. Vimalan, X. Helan Flora, S. Tamilselvan, R. Jeyasekaran, P. Sagayaraj, C. K. Mahadevan, Optical, thermal, mechanical and electrical properties of a new NLO material: Mono- L-alaninium nitrate (MAN), **Scholars Research Library**, 2010; 1 (3): 44-53.
- [28] A. J. D. Moreno, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, M. A. Araújo Silva, I. Guedes, J. M. Filho, Pressure induced phase transitions in monohydrated L-asparagine aminoacid crystals, **Solid State Communications**, 1997; 103 (12): 655-658.
- [29] B.L. Silva, P.T C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, M A. Pimenta, M.S.S. Dantas, High-pressure Raman spectra of L-threonine crystal, **Journal Raman Spectroscopy.**, 2000; 31: 519–522.

- [30] K. Pereira da Silva, M. Ptak, P.S. Pizani, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, P.T.C. Freire, Raman spectroscopy of L-phenylalanine nitric acid submitted to high pressure, **Vibrational Spectroscopy**, 2016; 85: 97–103.
- [31] J.C.F. Sousa, R.J.C. Lima, P.F. Façanha Filho, A.O. Dos Santos, P.T.C. Freire, High-temperature study of beta-alanine crystals, **Vibrational Spectroscopy**, 2017; 89: 69–74.
- [32] P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J.M. Filho, R.J.C. Lima, A.M.R. Teixeira, The behavior of NH<sub>3</sub> torsional vibration of L-alanine, L-threonine and taurine crystals under high pressure: A Raman spectroscopic study, **Vibrational Spectroscopy**, 2007; 45: 99.
- [33] R.J.C. Lima, E.C. Santos-Junior, A.J.D. Moreno, P.F. Façanha-Filho, P.T.C. Freire, M.I. Yoshida, Thermal study of L-alanine, L-threonine, and taurine crystals related to hydrogen bonding, **J. Therm. Anal. Calorim.**, 2013; 111: 627.
- [34] A.L.O. Cavaignac, R.J.C. Lima, P.F. Façanha-Filho, A.J.D. Moreno, P.T.C. Freire, High-temperature Raman study of L-alanine, L-threonine and taurine crystals related to thermal decomposition, **Physica B**, 2016; 484: 22 - 26.
- [35] C. Murli, N. Lu, Z. Dong, Y. Song, Hydrogen Bonds and Conformations in Ethylene Glycol under Pressure, **J. Phys. Chem. B**, 2012; 116: 12574–12580
- [36] A. F. Goncharov, Raman spectroscopy at high pressure, **International Journal of Spectroscopy**, 2011;2012: 1-16
- [37] A.M.R. Teixeira, P.T.C. Freire, A.J.D. Moreno, J.M. Sasaki, A.P. Ayala, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, High-pressure Raman study of l-alanine crystal, **Solid State Communications**, 2000; 116 (16): 405–409.
- [38] J. Staun Olsena, L. Gerwardb, P.T.C. Freirec, J. Mendes Filhoc, F.E.A. Meloc, A.G. Souza Filho, Pressure-induced phase transformations in L-alanine crystals, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 2008; 68: 1641–1645.

- [39] N. A. Tumanov, E. V. Boldyreva, B. A. Kolesov, A. V. Kurnosov and R. Quesada Cabrera, Pressure-induced phase transitions in L-alanine, revisited, **Acta Cryst.**, 2010; B66: 458-471.
- [40] N. P. Funnell, A. Dawson, D. Francis, A. R. Lennie, W. G. Marshall, S. A. Moggach, J. E. Warren, S. Parsons, The effect of pressure on the crystal structure of L-alanine, **Cryst. Eng. Comm.**, 2010; 12: 2573–2583.
- [41] M. S. Lehmann, T. F. Koetzle, and W. C. Hamilton, Precision Neutron Diffraction Structure Determination of Protein and Nucleic Acid Components. I. The Crystal and Molecular Structure of the Amino Acid L-Alanine, **J. Am. Chem. Soc.**, 1971; 11973:2657-2660.
- [42] By Robin Taylor, Olga Kennard and Werner Versichel, The Geometry of the N-H---O=C Hydrogen Bond. 3\* Hydrogen-Bond Distances and Angles, **Acta Cryst.** 1984; B40: 280-288.
- [43] I. D. Brown, On the Geometry of O-H---O Hydrogen Bonds, **Acta Cryst.**, 1976; A32: 24-31.
- [44] K. C. Kumara Swamy, Sudha Kumaraswamy, and Praveen Kommana, Very Strong C-H---O, N-H---O, and O-H---O Hydrogen Bonds Involving a Cyclic Phosphate, **J. Am. Chem. Soc.**, 2001; 123: 12642-12649.
- [45] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, GSAS: General Structure Analysis System (LANSCS, New Mexico, 1994).
- [46] J. R. Maia, Estudo do L- Histidinato de Niquel (II) Monohidratado sob Condições Extremas de Temperatura e Pressão por Espectroscopia Raman, Universidade Federal do Ceará, 2014.
- [47] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, Calibration of the pressure dependence of the  $R_1$  ruby fluorescence line to 195 kbar, **Journal of Applied Physics**, 1975; 46: 2774-2780.

- [48] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, and S. Block, Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence, **Science**, 1972; 176: 284-285.
- [49] Amanda L. Jenkins, Richard A. Larsen, Timothy B. Williams, Characterization of amino acids using Raman spectroscopy, **Spectrochimica Acta: Part A**, 2005; 61: 1585–1594
- [50] K. Machida, A. Kagayama, Y. Saito, T. Uno. Polarized Raman spectra and intermolecular potencial of L-alanine Crystal, **Spectrochimica Acta A**, 1978; 34: 909-914
- [51] H. Susi, D.M. Byler, Vibrational Analysis of L-alanine and deuterated analogs, **J. Molecular Structure**, 1980; 63: 1.
- [52] M. Diem, Infrared Vibrational Circular Dichroism of Alanine in the Midinfrared Region: Isotopic Effects, **J. Am. Chem. Soc.**, 1988; 110: 6967-6970.
- [53] Ivan Nemeč, Zdeněk Míčka, FTIR and FT Raman study of L-leucine addition compound with nitric acid, **Journal of Molecular Structure**, 1999; 482–483: 23–28.
- [54] Beulah J. M. Rajkumary, V. Ramakrishnan, Infrared and Raman spectra of L-valine nitraten and L-Leucine nitrate, **Journal of Raman Spectroscopy**, 2000; 31: 1107–1112.
- [55] Jan A. Baran, Marek A. Drozd, Henryk Ratajczak, Polarised IR and Raman spectra of monoglycine nitrate single crystal, **Journal of Molecular Structure**, 2010; 976: 226–242
- [56] J.O. Carvalho, G.M. Moura, A.O. Dos Santos, R.J.C. Lima, P.T.C. Freire, P.F. Façanha Filho, High pressure Raman spectra of monoglycine nitrate single Crystal, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 2016; 161: 109–114
- [57] C. Murli, S. M. Sharma , S. Karmakar, S.K. Sikka,  $\alpha$ -Glycine under high pressures: a Raman scattering study, **Physica B.**, 2003; 339: 23–30.
- [58] R.O. Holanda, J.A. Lima Jr., A. Polian, New pressure-induced phase transitions of L-threonine crystal: A Raman spectroscopic study, **J. Mol. Struct.**, 2015; 1092: 160–165.

- [59] V.S. Minkov, S.V. Goryainov, E.V. Boldyreva, C.H. Görbitz, Raman study of pressure-induced phase transitions in crystals of orthorhombic and monoclinic polymorphs of L-cysteine: dynamics of the side chain, **J. Raman Spectrosc.**, 2010; 41: 1458-1468.
- [60] Beckhoff, B.; Kanngießer, B.; Langhoff, N.; Wedell, R.; Wolff, H. Handbook of practical X-ray fluorescence analysis. **Springer Science & Business Media**, 2007. ISBN 3540367225.
- [61] C. Suryanarayana, M. Grant Norton (1998), 'X-Ray Diffraction a Practical Approach', Plenum Press, New York and London.
- [62] H.P. Klug, L.E. Alexandar, X-ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edn., John Wiley and Sons, 1954.
- [63] BRAGG, W. L. The development of X-ray analysis. New York - United States: Dover, 1992.
- [64] H. M. Rietveld, The Rietveld Method - A Historical Perspective, *Aust. J. Phys.*, 1988; 41: 113-16
- [65] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed. (Elsevier, 2003), p. 435.
- [66] Porto, S. P. S.; Wood, D. L. *Journal of the Optical Society of America*, 1962; 52(3): 251–252
- [67] JOSÉ ALVES DE LIMA JÚNIOR, Propriedades Vibracionais de Cristais de L-Valina 79f, dissertação (Mestrado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2004).
- [68] F. J. Holler, D. A. Skoog, S. R. Crouch, *Princípios de Análise Instrumental* (Bookman, Porto Alegre, 2009), p. 1056.
- [69] J. R. Ferraro, J.S. Ziomek, *Introductory Group Theory and Its Application to Molecular Structure*, **Plenum Press**, New York, (1975).

## APÊNDICE A

### A.1 Difração de raios X

Os raios X são adequados para explorar o arranjo estrutural dos átomos e moléculas pois o comprimento de ondas de raios X é da ordem do tamanho dos átomos. São constituídos por radiação eletromagnéticas com comprimentos de onda curto, produzida pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição eletrônica de elétrons dos orbitais internos dos átomos. O intervalo de comprimento de onda dos raios X varia de cerca de  $10^{-5}$  Å a 100 Å. Porém, a espectroscopia convencional de raios X geralmente fica restrita à região de 0,1 Å a 25 Å, aproximadamente [60].

Difração de raios X (DRX) é uma técnica analítica eficaz utilizado para identificar e caracterizar materiais cristalinos desconhecidos. A descoberta da difração de raios X a partir de cristais por Max Von Laue em 1912 marcou o início de uma nova era para visualizar as estruturas atômicas tridimensionais dentro de um cristal [61].

Uma estrutura de cristal é uma distribuição tridimensional regular dos átomos no espaço. Os átomos estão dispostos de modo que eles formam uma série de planos paralelos, separados uns dos outros por uma distância “d”, que varia de acordo com a natureza do material. Quando os fótons de raios X colidem com elétrons, alguns fótons do feixe incidente será desviado. Ondas difratadas de diferentes átomos podem interferir uns com os outros e a distribuição de intensidade resultante é fortemente modulada por esta interação. Se os átomos estão dispostos de uma forma periódica, como na forma de cristais, as ondas difratadas consistirá de interferência em picos máximos ou seja, o pico com a mesma simetria como na distribuição dos átomos [62].

Para qualquer cristal, existem planos em uma série de orientações diferentes, cada um com seu próprio espaçamento específico “d”. Quando um feixe de raios X monocromática com comprimento de onda “ $\lambda$ ”, projetada sobre um material cristalino com um ângulo “ $\theta$ ”, ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro “ $\lambda$ ” (ver figura 23). Ao variar o ângulo teta, a lei de Bragg

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (1)$$

é satisfeita por diferentes espaçamentos “d” dos materiais cristalinos. Traçando as posições angulares e intensidades dos picos de difração resultante produz uma radiação padrão, o que é característico da amostra.

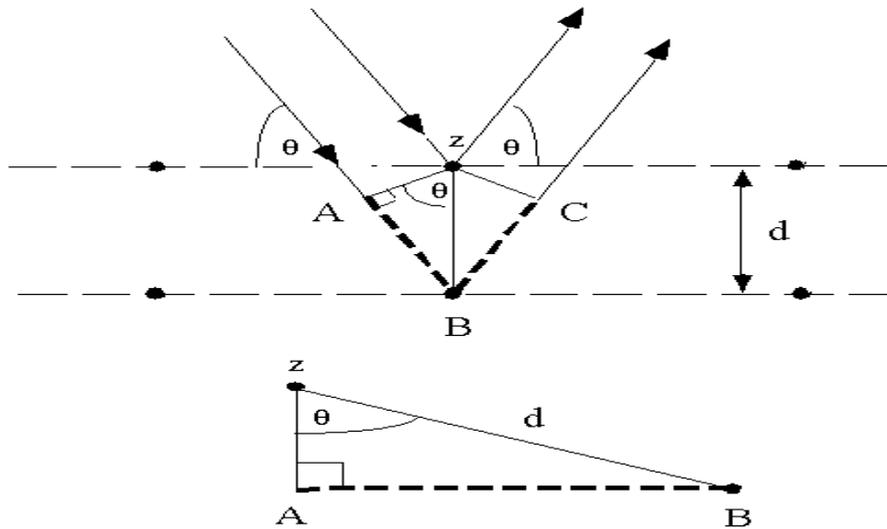


Figura 23 - Difração de Raios X por planos cristalinos com espaçamento interplanar  $d$  (BRAGG, 1992) [63].

## A.2 Refinamento Rietveld.

Durante os primeiros anos da década de 60 o holandês Hugo Rietveld, desenvolveu um método de ajuste dos parâmetros de estruturas para minimizar as diferenças entre os valores observados e calculados. Durante esse período era dado ênfase sobre a difração de nêutrons no monocristal, já que o método do pó era considerado inferior para o refinamento da estrutura. Com o desenvolvimento da tecnologia computacional e somente a partir de 1977 que o método se tornou aceito para difração de pó de raios X [64].

Esta técnica de refinamento de estrutura conhecido como Método Rietveld é utilizado mundialmente na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. Os padrões de difração de nêutrons e raios X são constituídos por reflexões (picos de difração) que se encontram em posições angulares  $2\theta$ . A altura, largura e as posições dessas reflexões podem ser usados para determinar de forma precisa a estrutura do material. O método de Rietveld faz uso do método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis apresentem muito próximos dos perfis medidos. O procedimento permite refinar os parâmetros geométricos das fases presentes, com as características

cristalográficas, dando ao método do pó uma aplicação semelhante à difração de monocristal utilizando a aproximação dos mínimos quadrados para realizar o refinamento.

Em resumo, o princípio desse método é minimizar a função residual ( $S_y$ ) partir da diferença entre as intensidades (ponto a ponto) calculados ( $Y_i \text{ calc}$ ) e observados ( $Y_i \text{ obs}$ ) dado pela equação:

$$S_y = \sum_i \omega_i [\gamma_i \text{ obs} - \gamma_i \text{ calc}]^2 \quad (2)$$

onde  $w_i = 1/y_i$  é o peso estatístico, ou seja, a intensidade observada no  $i$ -ésimo ponto,  $y_{i\text{obs}}$  é a intensidade observada do  $i$ -ésimo ponto, e  $y_{i\text{calc}}$  é a intensidade calculada do  $i$ -ésimo ponto.

## APÊNDICE B

### B.1 Espectroscopia Raman

O fenômeno conhecido como efeito Raman foi descrito pelo físico Chandrasekhra Venkata Raman no ano de 1928, obtendo o prêmio Nobel de física em 1930. Utilizando apenas a luz solar como fonte, um telescópio como coletor e seus olhos como detector [65].

Em 1962 os físicos Sergio Porto e D.L. Wood, trabalhando nos Bell Telephone Laboratories em New Jersey, introduzem o uso da radiação laser como fonte de excitação na espectroscopia Raman, utilizaram laser pulsado de rubi [66]. Desde então essa técnica vem sendo muito utilizada na determinação vibracional de vários tipos de materiais e principalmente os cristais.

Quando um feixe de luz é transmitida através de uma substância transparente a partir de um átomo ou molécula no interior de um material, a maioria dos fótons são elasticamente espalhados. Isto é conhecido como dispersão de Rayleigh, em que os fótons dispersos têm a mesma energia  $E$  dos fótons incidentes dada pela equação:

$$E = h\nu_o \quad (3)$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu_o$  é a frequência da luz incidente. No entanto se é usada uma radiação monocromática, ou radiação de uma banda de frequência muito estreita, a luz que é dispersa é conhecido como espalhamento inelástico da luz. Essas variações de frequência

observadas no fenômeno de espalhamento Raman, são equivalentes a variações de energia e revelam a natureza química e o estado físico das amostras independente da radiação incidente.

Na Figura 24 é apresentado o diagrama energético onde existe três mecanismos básicos de dispersão dos fótons quando incidem em uma molécula: espalhamento Stokes, espalhamento anti - Stokes e espalhamento Rayleigh. Nos dois primeiros casos, a molécula pode passar de um estado vibracional para outro e diferenciam-se nas grandezas de frequência  $\nu_0 - \nu_v$  e  $\nu_0 + \nu_v$ , que correspondem aos espalhamentos Raman Stokes e Raman anti - Stokes, respectivamente.

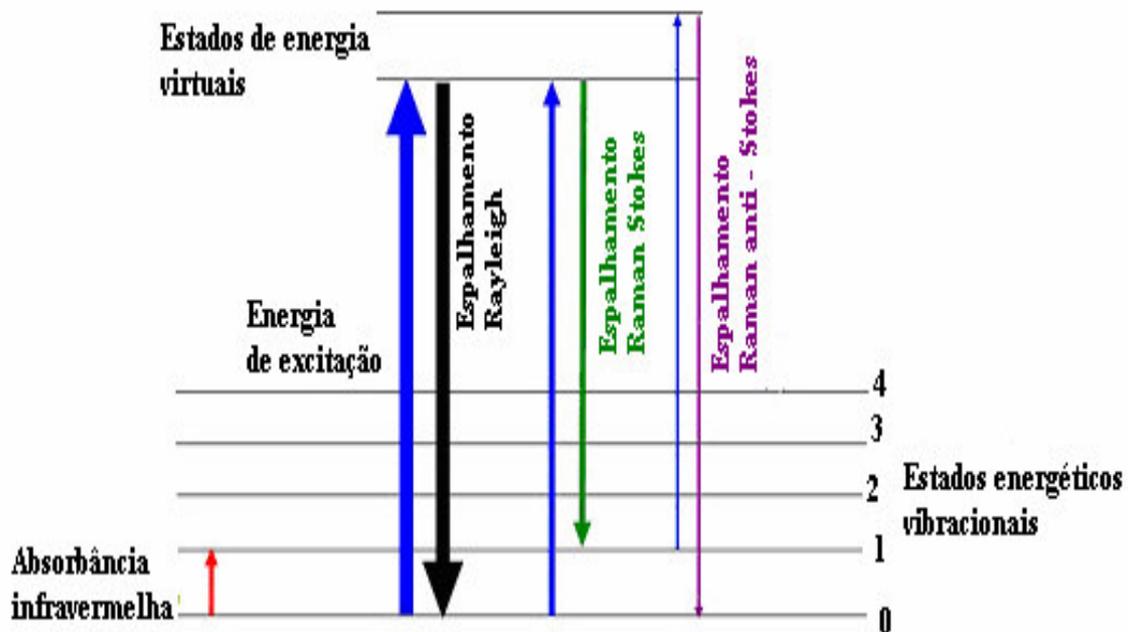


Figura 24: Diagramas de transição eletrônica para o espalhamento Raman: espalhamento elástico (Rayleigh), espalhamento inelástico (Stokes) e espalhamento inelástico (anti-Stokes) [67].

No espalhamento Stokes o fóton com energia  $h\nu_0$ , incide no estado fundamental da molécula, e é espalhado até um estado virtual de onde decai com energia  $h\nu_0 - e_v$ . No espalhamento anti - Stokes o fóton com energia  $h\nu_0$  incide em um estado excitado vibracional, e é espalhado até um estado virtual de onde decai com energia  $h\nu_0 + e_v$  atingindo o estado fundamental da molécula. Em ambos os casos a diferença de energia dispersada, corresponde à diferença energética entre o estado vibracional fundamental e um dos seus estados excitados. No mecanismo Rayleigh, não há variação energética entre o fóton incidente e o espalhado.

Segundo a teoria clássica [68-69], o espalhamento Raman pode ser explicado analisando-se uma radiação que possui uma frequência inicial ( $\nu_0$ ) que incide em uma amostra

contendo átomos, compostos iônicos e/ou compostos moleculares. A nuvem eletrônica destes estão passíveis de serem distorcida pelo efeito do campo elétrico (E) dessa radiação  $\nu_0$ . O campo elétrico (E) do feixe incidente pode ser definido pela seguinte equação:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (4)$$

onde  $E_0$  é a amplitude da onda.

Conseqüentemente, ocorrerá uma alteração no momento de dipolo ( $m$ ) da amostra, que depende do campo elétrico e da constante de proporcionalidade chamada de polarizabilidade ( $\alpha$ ), definido como:

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (5)$$

A polarizabilidade é a medida de deformação da nuvem eletrônica sofrida por um átomo ou composto na sua distribuição eletrônica em reação a um campo elétrico externo. Essa constante é influenciada pela distância internuclear:

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq})(\partial\alpha/\partial r), \quad (6)$$

sabendo que  $\alpha_0$  é a polarizabilidade da ligação na distância internuclear de equilíbrio ( $r_{eq}$ ) e  $r$  é a separação internuclear em qualquer instante.

Podemos também prever a distância internuclear máxima ( $r_m$ ) provocada por uma frequência vibracional ( $\nu_v$ ) comparada à variação da distância internuclear de equilíbrio, de acordo com a equação abaixo:

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_v t). \quad (7)$$

Conhecendo a relação da variação da distância de equilíbrio, podemos substituir em (3), deixando esta equação em função da polarizabilidade:

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial r) r_m \cos(2\pi\nu_v t). \quad (8)$$

Com essa definição anterior, podemos chegar a uma expressão para o momento de dipolo elétrico, substituindo (8) em (5) e realizando uma identidade trigonométrica:

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + E_0/2 r_m (\partial\alpha/\partial r) \cos[2\pi t(\nu_0 + \nu_v)] + E_0/2 r_m (\partial\alpha/\partial r) \cos[2\pi t(\nu_0 - \nu_v)]. \quad (9)$$

O primeiro termo da equação faz referência ao espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh). O segundo termo da equação faz referência ao espalhamento anti-Stokes ( $\nu_0 + \nu_v$ ), enquanto que o terceiro termo refere-se ao espalhamento Stokes ( $\nu_0 - \nu_v$ ). Nos casos do espalhamento Raman, a excitação das moléculas depende da variação da polarizabilidade da ligação, fenômeno necessário para a existência do efeito Raman, ou seja, a taxa de mudança da polarizabilidade com a vibração da molécula ( $\partial\alpha/\partial r$ ) for zero, a variação da vibração não é ativa no Raman. Portanto, para ser ativo no Raman, a taxa de polarizabilidade ( $\alpha$ ) com a vibração da molécula deve ser diferente de zero.

## B. 2 Tipos de vibrações e nomenclaturas

Na vibração do tipo estiramento (*stretching*) os átomos se movem de tal forma que suas distâncias relativas sofrem variações, podendo ser de dois tipos: simétrico ou assimétrico que pode ser observado nas figuras 25 e 26.

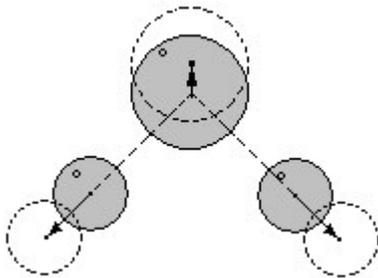


Figura 25: estiramento simétrico

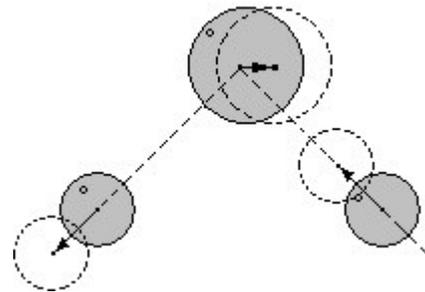


Figura 26: estiramento assimétrico

Na vibração do tipo dobramento (*bending*) os ângulos é que variam, os tipos de dobramento são *scissoring*, *wagging*, *twisting* e *rocking* observados nas figuras 27 – 30.

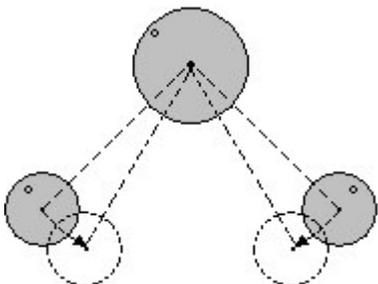


Figura 27: *scissoring*

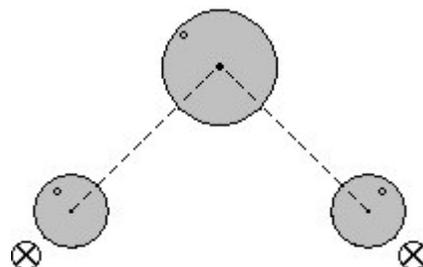


Figura 28: *wagging*

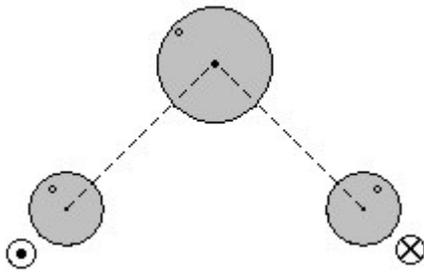


Figura 29: *twisting*

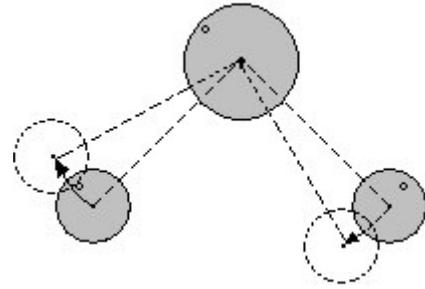


Figura 30: *rocking*

*Torção*: tipo de vibração que ocorre em torno do átomo central [67].

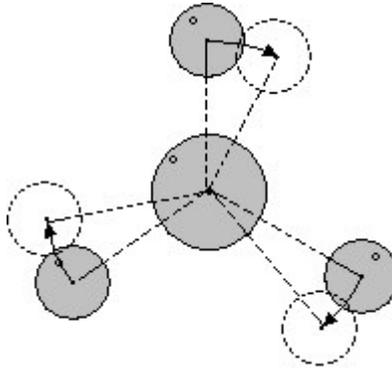


Figura 31: vibração do tipo torção