



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

RIVELINO CUNHA VILELA

ESTUDO DE TRANSIÇÕES DE FASE EM
CRISTAIS DE L-ALANINA + ÁCIDO
OXÁLICO

FORTALEZA

2013

RIVELINO CUNHA VILELA

**ESTUDO DE TRANSIÇÕES DE FASE EM
CRISTAIS DE L-ALANINA + ÁCIDO
OXÁLICO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Jeferson de Deus Moreno

FORTALEZA

2013

RIVELINO CUNHA VILELA

**ESTUDO DE TRANSIÇÕES DE FASE EM
CRISTAIS DE L-ALANINA + ÁCIDO
OXÁLICO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 14 / 08 /2013

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Antônio J. de Deus Moreno(Coorientador)
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Prof. Dr. João Hermínio da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)-Cariri

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

V755e

Vilela, Rivelino.

ESTUDO DE TRANSIÇÕES DE FASE EM CRISTAIS
DE L-ALANINA + ÁCIDO OXÁLICO / RIVELINO CUNHA
VILELA. – 2013.

113 p.;il.

Tese de Doutorado - Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Centro de Ciências, Fortaleza, 2013.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

1. L-alanina. 2. L-alanina + ácido oxálico. 3. Cristal de aminoácido. 4. Espectroscopia Raman. 5. Transição de fase. I.

CDD:535.846

*À Ana Lígia Viana
Vilela,
minha esposa, minha
vida.*

AGRADECIMENTOS

A **Deus** em primeiro lugar, acima de tudo e por tudo.

Aos Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire e Dr. Antônio Jeferson de Deus Moreno pela orientação que me prestaram durante a realização deste trabalho. Pela confiança depositada para desenvolvimento e conclusão desta Tese;

Ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará pela enorme contribuição que tem feito ao desenvolvimento de pesquisas científicas e formação de recursos humanos neste país;

À minha esposa e filhas, Ana Ligia V. Vilela, Beatriz V. Vilela e Yasmin V. Vilela pelo apoio constante;

Aos meus pais, Manoel Antônio L. Vilela e Umbelina C. Vilela;

Ao Professor Dr. Adenilson Oliveira dos Santos - UFMA - pelo seu apoio na execução e interpretação dos experimentos de difração de raios-x nas amostras de cristal utilizadas neste trabalho;

Ao Professor Dr. Bruno Tavares de Oliveira Abagaro pela colaboração na realização das medidas durante as madrugadas e pelas discussões valiosas que contribuíram para a execução deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho pela sua dedicação ao departamento de Física ao longo de tantos anos, e por suas contribuições para tornar o grupo de espalhamento Raman deste departamento de física em referência internacional;

Ao colega José Gadelha da Silva Filho pela colaboração no cálculo de *ab initio*;

À Dra. Gardenha de Sousa Pinheiro pela colaboração na execução das medidas de DSC;

À Dra. Anida Maria Moraes Gomes pela colaboração na execução das medidas de Espectroscopia no Infravermelho;

Ao Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho, coordenador do curso de pós-graduação;

Aos Profs. Dr. Fábio Sales (IFMA) e Dr. Prof. Dr. Adalto Gomes (IFMA) na condução da coordenação operacional do DINTER;

Aos professores de Física e Química da Universidade Federal do Maranhão, campus Imperatriz pelas discussões e contribuições para o desenvolvimento desta pesquisa, pela disponibilização dos equipamentos do laboratório multidisciplinar do Centro de Ciências Sociais Saúde e Tecnologia;

Às secretárias do curso de pós graduação em Física, Rejane, Ana Cleide;

Ao prof. Dr. João Hermínio da Silva, Neldson e Waldenir pela consideração;

Aos colegas Tiago e Maurício pela boa acolhida em sua casa;

Aos colegas professores e funcionários do Departamento de Ensino Superior do IFMA-Campus Imperatriz, pelo apoio, pelas colaborações e pelo companheirismo;

À CAPES, pelo financiamento de projetos.

“A vida é como uma bicicleta: para manter o equilíbrio tem de se andar para a frente.”

Albert Einstein (1879 - 1955)

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se o efeito da temperatura nos espectros Raman de cristais de L-alanina + ácido oxálico, $C_3H_8NO_2 + \cdot C_2HO_4^-$. Numa análise inicial foram feitas medidas de calorimetria exploratória, análise térmica diferencial, análise termogravimétrica e absorção infravermelho distante (FAR-IR). Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman em policristais a diferentes temperaturas no intervalo compreendido entre a temperatura ambiente e a temperatura de 20 K, sendo fornecida uma identificação tentativa para todos os modos normais de vibração observados. Para auxiliar o entendimento do comportamento do cristal também foram obtidos os difratogramas de raios-X bem como estudada a dependência dos parâmetros de rede em função da temperatura através de dilatomia no intervalo entre 290 K e 93 K. As três técnicas utilizadas em conjunto permitiram mostrar o comportamento estrutural do material em baixas temperaturas. Deste quadro foi possível inferir que os cristais de L-alanina + ácido oxálico apresentam três diferentes transições de fase durante o resfriamento. Em 250 K o aparecimento de um dubleto em 90 cm^{-1} e a anomalia num dos parâmetros de rede apontam para a ocorrência da primeira transição de fase. Em 150 K surgem pelo menos duas novas bandas no espectro Raman, ao mesmo tempo em que ocorrem bruscas mudanças de inclinação nas curvas que representam as dimensões dos eixos a e c do cristal. Também se verifica que, de forma semelhante ao que ocorre com os espectros Raman, aparecem novos picos no difratograma de raios-X em torno desta temperatura, caracterizando assim a segunda transição de fase. A uma temperatura ainda mais baixa, em torno de 43 K, foi verificada a ocorrência da terceira transição de fase, que tem como principal característica a separação de dois modos Raman associados a modos da rede. Mudanças nos ambientes dos grupos CH_3 e do NH_3^+ durante o resfriamento são discutidas. Um importante aspecto apresentado pelos espectros Raman com o resfriamento da amostra foi o deslocamento da banda de mais baixa energia para menores valores de frequências, semelhantemente ao que ocorre com vibrações do tipo soft-mode em materiais ferroelétricos, embora a frequência do modo no cristal de L-alanina + ácido oxálico não tenha ido à zero. Baseado nos resultados acima e nos possíveis sítios de simetria ocupados pelas moléculas através do grupo O=CC nas diversas fases, sugere-se a seguinte sequência de transições de fase $D_2^4 \rightarrow C_{2h}^5 \rightarrow C_s^3 \rightarrow C_2^3$, que aconteceriam, respectivamente, nas temperaturas de 250 K, 150 K e 43 K.

Palavras-chave: L-alanina. L-alanina + ácido oxálico. Cristal de aminoácido. Espectroscopia Raman. Transição de fase.

ABSTRACT

In the present work we have studied the effect of temperature on the Raman spectra of crystals of L-alanine + oxalic acid, $C_3H_8NO_2 + C_2HO_4^-$. In an preliminary analysis differential scanning calorimetry, differential thermal analysis, thermogravimetric analysis and absorption measurements in the far infrared region. Raman spectroscopy measurements were performed on polycrystalline samples at different temperatures varying in the range from room temperature to $T = 20$ K; a tentative assignment of all normal modes was furnished. In order to help the understanding of the crystal behavior we have also obtained X-ray diffractograms and studied the dependence of lattice parameters through dilatometry as a function of temperature in the 290 K – 93 K range. The three different techniques allowed us to construct a picture of the material under low temperature conditions. As a consequence we have realized that L-alanine + oxalic acid crystal undergoes three phase transitions at low temperatures. The splitting of a band at 90 cm^{-1} and an anomaly in one of the lattice parameters are the signature for the first phase transition that is observed at 250 K. At 150 K it was observed the appearance of two new bands in the Raman spectrum and, simultaneously, it was observed change in the curves of a and c lattice parameters. Additionally, it was verified the appearance of new peaks in the X-ray diffractogram at the same temperature, characterizing the second phase transition. At a temperature even lower, at about 43 K, it was verified the occurrence of the third phase transition that has as main characteristic the splitting of two bands that are associated to the lattice modes. Changes in the modes associated with CH_3 and NH_3^+ during the cooling is discussed. An important behavior of the crystal with the cooling process was the red shift of the band of lower frequency, similar to the soft-mode vibration of ferroelectric materials, although the frequency of the mode in L-alanine + oxalic acid does not goes to zero. Based on the results on Raman spectroscopy, dilatometry and X-ray diffraction, and on the possible symmetry sites occupied by the molecules through the $O = CC$ group in the various phases, it is suggested the following sequence of phase transitions $D_2^4 \rightarrow C_{2h}^5 \rightarrow C_s^3 \rightarrow C_2^3$, which should occur at 250 K, 150 K and 43 K.

Keywords: L-alanine. Alanine oxalic acid. Amino acid crystal. Raman spectroscopy. transition phase.

LISTA DE TABELAS

1	Geometria das ligações de hidrogênio no cristal de L-alanina com ácido oxálico.	p. 37
2	Aminoácidos com seus radicais e suas respectivas estruturas químicas.	p. 38
3	Regiões espectrais do infravermelho.	p. 52
4	Parâmetros da célula unitária do cristal de L-alanina+ácido oxálico e da L-alanina obtido por diferentes trabalhos de pesquisa usando difração de raio-x. Todos estes cristais são ortorrômbicos.	p. 64
5	Modos normais de vibração do LAOX, para frequências superiores a 300 cm^{-1} com as respectivas identificações tentativas.	p. 100

LISTA DE FIGURAS

1	Representação esquemática de uma ligação de hidrogênio unindo uma molécula de ácido oxálico (à esquerda) e uma molécula de L-alanina (à direita) [1].	p. 18
2	Espectros Raman da L-leucina em função da pressão no intervalo entre 2800 e 3100 cm^{-1} (pressões em unidades de GPa) [2].	p. 21
3	Espectros Raman da L-valina em função da pressão na região dos modos da rede do material (pressões em unidades de GPa) [3].	p. 22
4	Estrutura geral de um aminoácido	p. 25
5	Aminoácido na forma de íon dipolar, conhecida como zwitterion.	p. 25
6	Relação entre os aminoácidos glicina e alanina e suas respectivas imagens especulares [4].	p. 27
7	Esquema gráfico da atividade ótica de um enantiômero do tipo destrógiro ao ser atravessado por uma luz polarizada.	p. 28
8	Foto de um polarizador usado para medir o efeito de um enantiômero sobre um feixe polarizado de luz.	p. 28
9	Espectros Raman do cristal de L-treonina, para diversos valores de pressão. Adaptado de Silva et. al. [5]	p. 32
10	Estrutura da L-alanina com suas ligações de hidrogênio [6].	p. 34
11	Estrutura da L-alanina e ácido oxálico [1].	p. 36
12	Estrutura do cristal de L-alanina com ácido oxálico ilustrando uma ponte de hidrogênio.	p. 36
13	Representação esquemática da célula unitária ortorrômbica do cristal de L-alanina com ácido oxálico, gerado pelo programa Jmol com informações retiradas da referência [1]	p. 37

14	Foto de um dos exemplares de cristal de L-alanina com ácido oxálico crescido neste trabalho.	p. 42
15	Interferência entre raios-X refletidos por planos de um cristal.	p. 44
16	Esquema simplificado do funcionamento de um difratômetro na geometria Bragg-Brentano.	p. 46
17	Difratograma de Raio-X do cristal de L-alanina+ácido oxálico gerado por programa de <i>software</i> a partir de dados da referência [1]. O eixo-x é dado em termos do ângulo de Bragg 2θ e o eixo-y é a intensidade em unidade arbitrária.	p. 46
18	Difratômetro de Raios-x, modelo Rigaku MiniFlex II, usado para caracterização do critsal.	p. 47
19	Detalhe mostrando o goniômetro do Difratômetro de Raios-x, modelo Rigaku MiniFlex II.	p. 48
20	Foto de um dos exemplares de cristal de L-alanina com ácido oxálico crescido neste trabalho, a face mostrada corresponde ao plano (002), então o eixo c é perpendicular à página.	p. 49
21	Difratograma do monocristal de L-alanina+ácido oxálico identificando o eixo cristalográfico mostrado na Figura20.	p. 49
22	Morfologia do cristal de L-alanina com ácido maleico segundo a referência [7], a disposição dos eixos do cristal de L-alanina com ácido oxálico encontrados neste trabalho são semelhantes.	p. 50
23	Difratograma de Raios-X do cristal de L-alanina+ácido crescido neste trabalho.	p. 51
24	Foto do espectrômetro de absorção de Infravermelho longínquo (FAR) por transformada de Fourier, do Departamento de Física da UFC.	p. 54
25	Componentes básicos de um espectrômetro de infravermelho de transformada de Fourier(FTIR).	p. 56
26	Interferograma originado por uma fonte emissora de duas ondas de frequências diferentes. A função em azul é resultado da soma das duas ondas na parte superior da figura.	p. 56
27	Interferograma de uma fonte policromática.	p. 57

28	Representação esquemática do espectrômetro T64000 utilizado nos experimentos desta Tese.	p. 59
29	(a) Foto do dedo frio com as mangueiras ligadas à bomba de vácuo e ao sistema de refrigeração; (b) vista do espectrômetro T64000 utilizado nos experimentos desta Tese, bem como do laser e outros acessórios necessários à realização de medidas de espectroscopia Raman (crédito das fotos: F.F. de Sousa).	p. 60
30	Difratograma de Raio-X do cristal de L-alanina+ácido crescido neste trabalho.	p. 62
31	Comparação entre os difratogramas obtido neste trabalho e o difratograma calculado pelo programa de <i>software Mercury</i> a partir dos dados da referência [1].	p. 63
32	Curva termogravimétrica (TG) do cristal de L-alanina e ácido oxálico. O ponto de inflexão calculado na depressão da curva está a uma temperatura de $201,9^{\circ}C$	p. 64
33	Análise Térmica diferencial (DTA) da L-alanina e ácido oxálico. O pico da curva ocorre a $200,9^{\circ}C$. O pico da máximo da curva está a uma temperatura de $200,9^{\circ}C$	p. 65
34	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do cristal de L-alanina e ácido oxálico.	p. 66
35	Espectro infravermelho da l-alanina+ácido oxálico para diferentes valores de temperatura.	p. 67
36	Espectros Raman do LAOX na geometria de espalhamento C(AB)C no intervalo entre 20 e 250 cm^{-1} para diversas temperaturas (em K).	p. 69
37	Difratograma de raios-X da LAOX no intervalo 2θ entre 12° e 40° para diversas temperaturas no intervalo entre 293 e 93 K.	p. 72
38	Difratograma de raios-X da LAOX no intervalo 2θ entre 23° e 40°	p. 73
39	Comportamento do parâmetro de rede ao longo do eixo-c para o cristal de LAOX no intervalo de temperatura entre 80 e 450 K.	p. 74

40	Comportamento do parâmetro de rede ao longo do eixo-a para o cristal de LAOX no intervalo de temperatura entre 80 e 450 K. Observe-se, em particular, a anomalia na dimensão do parâmetro de rede em $T = 150$ K.	p. 76
41	Difratograma de raios-X da LAOX no intervalo 2θ entre 12° e 40° .	p. 77
42	Espectros Raman do LAOX não polarizados no intervalo entre 20 e 125 cm^{-1} para diversas temperaturas.	p. 79
43	Espectros Raman do LAOX não polarizados no intervalo entre 100 e 200 cm^{-1} para diversas temperaturas	p. 81
44	Espectros Raman do LAOX não polarizada no intervalo entre 20 e 130 cm^{-1} para diversas temperaturas.	p. 83
45	Número de onda do modo de mais baixa energia do LAOX não polarizado em função da temperatura. A grande diminuição da frequência aponta para o caráter de soft-mode deste modo.	p. 84
46	Espectros Raman do LAOX a baixas temperaturas na região espectral entre 300 e 600 cm^{-1} .	p. 86
47	Espectros Raman do LAOX no intervalo de frequência entre 600 e 1050 cm^{-1} .	p. 88
48	Espectros Raman do LAOX a baixas temperaturas na região espectral entre 1100 e 1350 cm^{-1} .	p. 90
49	Espectros Raman do LAOX a baixas temperaturas na região espectral entre 1350 e 1650 cm^{-1} .	p. 92
50	Espectros Raman do policristal de LAOX a baixas temperaturas na região espectral entre 1620 e 1850 cm^{-1} . As temperaturas, de cima para baixo, foram 290, 268, 250, 232, 215, 198, 189, 164, 145, 124, 106, 85, 63, 53, 43, 33 e 21 K.	p. 95
51	Espectros Raman do policristal de LAOX a baixas temperaturas na região espectral entre 2700 e 3100 cm^{-1} .	p. 97
52	Espectros Raman do policristal de LAOX a baixas temperaturas na região espectral entre 2900 e 3050 cm^{-1} .	p. 98
53	Espectros Raman do policristal de LAOX a baixas temperaturas na região espectral entre 3100 e 3400 cm^{-1} .	p. 99

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	p. 17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	p. 19
2.1	Introdução	p. 19
2.2	Contexto Histórico do Estudo das Propriedades Vibracionais dos Aminoácidos	p. 19
2.3	Aminoácidos	p. 24
2.3.1	Ligações de Hidrogênio e Peptídeos	p. 27
2.4	A Alanina	p. 31
2.5	L-Alanina complexada com Ácido Oxálico	p. 33
3	DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	p. 41
3.1	Preparação das Amostras	p. 41
3.2	Estudo Térmico	p. 42
3.3	Difração de Raios-X	p. 43
3.3.1	Difração de Raios-X à Temperatura Ambiente	p. 46
3.3.2	Difração de Raios-X em Função da Temperatura	p. 48
3.4	Espectroscopia no Infravermelho	p. 50
3.4.1	Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier	p. 53
3.5	Medidas de Espalhamento Raman	p. 58
3.5.1	Sistema para medidas a baixas temperaturas	p. 59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	p. 61
4.1	Caracterização do cristal de L-alanina+ácido oxálico	p. 61

4.2	Modo normal com comportamento do tipo <i>soft-mode</i>	p. 65
4.3	Anomalia em 250 K	p. 71
4.4	Transição de fase em 150 K	p. 74
4.5	Transição de Fase em torno de 43 K	p. 77
4.6	Discussão	p. 80
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	p. 103
	REFERÊNCIAS	p. 105

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a investigação das propriedades vibracionais e estruturais de cristais de aminoácidos tem revelado interessantes características destes sistemas que são fundamentais para a ocorrência da vida no nosso planeta. Antes de discutir resumidamente estas propriedades, é importante tecer algumas linhas a respeito dos aminoácidos de uma maneira geral.

Sabe-se que todas as proteínas dos seres vivos são compostas pela repetição de vinte unidades básicas de moléculas da forma $NH_2 - COOH - CH - R$, onde R é um radical que vai caracterizar as diferentes moléculas. Estas moléculas são os aminoácidos que devido a ocorrência de um carbono quiral podem ser encontradas na natureza na forma L ou na forma D. Entretanto, por uma razão desconhecida, em todas as proteínas só são encontrados aminoácidos na forma L. Obviamente isso não significa que a forma D esteja completamente ausente dos seres vivos. Por exemplo, muitos aminoácidos D são encontrados em bactérias. Mesmo no homem, devido ao processo de envelhecimento (*aging*), o aminoácido ácido D-glutâmico é encontrado em alguns tecidos.

Existem várias hipóteses para tentar explicar a predominância do enantiômero L sobre o enantiômero D na natureza [8, 9, 10, 11]. Elas vão desde o bombardeio de radiação ultravioleta em nuvens de matéria orgânica no espaço interestelar até hipóteses envolvendo teorias de gauge e teoria de supercondutividade, como a ideia proposta por Abdus Salam [12]. Certamente esta é uma questão que ainda está longe de ter uma resposta que seja consenso na comunidade científica.

O fato é que os aminoácidos L participam de milhares de processos bioquímicos, sendo que a maioria deles é de vital importância para a sobrevivência dos organismos vivos. Para citar apenas um exemplo clássico, existe uma doença no ser humano, chamada de fenilcetonúria, na qual o doente não consegue sintetizar a tirosina a partir da fenilalanina. Isso acarreta dois problemas graves. O primeiro é que todas as substâncias nas quais a tirosina é um constituinte importante (como a melanina) deixam de ser produzidas pelo organ-

ismo, ou o são em quantidades ínfimas. O segundo problema é que a fenilalanina começa a se depositar no organismo, em particular nos sistema nervoso, levando eventualmente ao óbito.

Para além das propriedades bioquímicas dos aminoácidos também existe a possibilidade de aplicação dos cristais destas substâncias em algumas aplicações tecnológicas como na geração de segundo harmônicos. Então, pela possibilidade deste tipo de aplicação, além da importância biológica, estes sistemas têm sido bastante investigados no que diz respeito às suas propriedades vibracionais e estruturais.

No presente trabalho será estudado um cristal misto contendo na célula unitária moléculas de aminoácidos (L-alanina) e moléculas de ácido oxálico, como mostrado na Figura 1. Enquanto que nos estudos tradicionais de aminoácidos as ligações de hidrogênio são sempre entre moléculas do mesmo tipo, num cristal misto como o que será aqui investigado, têm-se a oportunidade de ver o comportamento destas ligações entre moléculas distintas. Estudaremos o comportamento do material sob variações de temperatura, pois tais variações influenciam as distâncias das moléculas na célula unitária e, conseqüentemente, produz modificação nas ligações de hidrogênio.

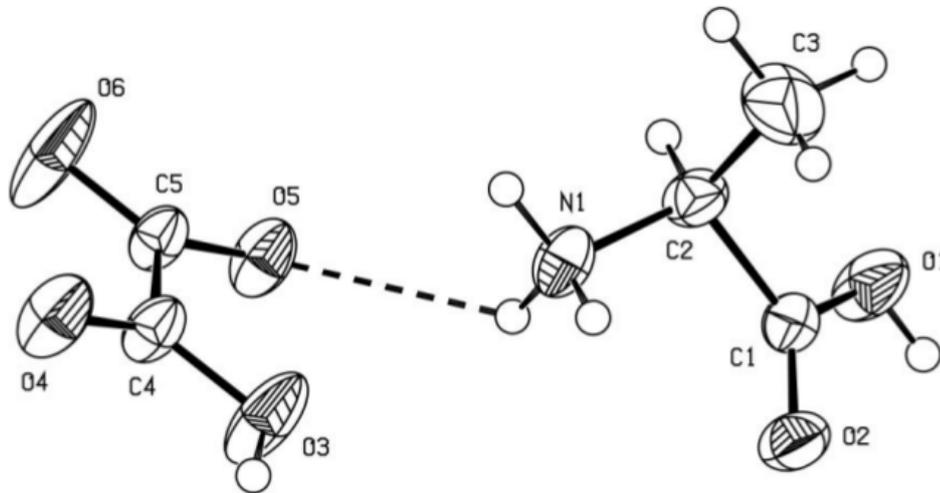


Figura 1: Representação esquemática de uma ligação de hidrogênio unindo uma molécula de ácido oxálico (à esquerda) e uma molécula de L-alanina (à direita) [1].

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Introdução

O avanço de novas tecnologias e o desenvolvimentos de pesquisas científicas tem despertado o interesse pela busca de novos materiais que apresentem as propriedades exigidas por estas aplicações. Neste contexto o interesse por aminoácidos tem crescido nos últimos anos, pois além da necessidade de se conhecer melhor suas características por se tratar de elementos fundamentais relacionados a seres vivos, podem apresentar diversas propriedades que o colocam como excelentes opções para substituir materiais inorgânicos em dispositivos optoeletrônicos. As propriedades óticas não-lineares dos aminoácidos advêm do fato que todos os aminoácidos, com exceção da glicina, contém átomos de carbono quiral e cristalizam-se em grupos espaciais sem centro de simetria. Diversos estudos têm analisado e comprovado as suas propriedades não-lineares, tais como a geração de segundo harmônico, que tem grande aplicabilidade em laser de alta potência, sensores, chaves óticas, limitadores, moduladores e outros dispositivos [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19].

Neste capítulo inicial serão abordadas as características dos aminoácidos tal que se possa lançar as ideias fundamentais para se prosseguir no estudo proposto neste trabalho.

2.2 Contexto Histórico do Estudo das Propriedades Vibracionais dos Aminoácidos

O estudo das propriedades vibracionais de aminoácidos começou ainda na década de 70 do século passado quando alguns trabalhos versaram sobre os espectros Raman da L-alanina [20, 21]. Nestes trabalhos iniciais foi possível a identificação de alguns modos de vibração, bem como se verificou o que ocorria com os espectros Raman a baixas temperaturas [22]. Posteriormente, na década de 80, começaram a aparecer trabalhos

apresentando os espectros Raman de aminoácidos em amostras deuteradas, o que permitia uma melhor identificação dos modos normais de vibração destes materiais [23, 24].

Um passo posterior importante no estudo destes materiais foi a investigação sob condições de altas pressões. Os estudos pioneiros de Moreno et al.[25] mostraram que a aplicação de pressão em cristais de aminoácidos produzia efeitos espetaculares, como a indução de três diferentes transições de fase no cristal de L-asparagina monohidratada no pequeno intervalo de pressão entre 0 e 1,3 GPa. Posteriormente, a título de completeza da informação descobriu-se que entre 2 e 30 GPa, a L-asparagina monohidratada sofre mais 5 transições de fase [26]. O interesse nestas transições advieram do fato de que o aumento da pressão obriga a aproximação das moléculas na célula unitária, modificando a complexa rede de ligações de hidrogênio e produzindo, eventualmente, uma transição de fase. Obviamente que se a pressão for aumentada bastante, o material poderá ir para uma rota de amorfização, ou seja, o cristal poderá perder a ordem de longo alcance, como acontece com o topiramato [27].

Um passo adiante foi dado com o trabalho na L-alanina, que quando submetida a condições de altas pressões apresenta uma transição de fase estrutural em torno de 2,2 GPa [28]. Posteriormente, a partir destes trabalhos, uma série de resultados foram apresentados na literatura investigando uma quantidade razoável de cristais de aminoácidos [29, 5, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38].

Assim, as ligações de hidrogênio, que desempenham um papel fundamental em tudo que diz respeito aos processos bioquímicos, incluindo-se aí os processos enzimáticos importantíssimos para a vida dos seres vivos, podem ser investigadas indiretamente com a aplicação de pressão hidrostática e mesmo, em alguns casos com a variação de temperatura. Este último ponto será central na discussão deste trabalho.

Para exemplificar o que ocorre tipicamente com os espectros Raman de um cristal de aminoácido submetido a condições de altas pressões, a Figura 2 apresenta a evolução dos modos Raman da L-leucina na região espectral entre 2800 e 3100 cm^{-1} , onde é possível inferir-se através da mudança do formato das bandas, que grandes modificações conformacionais estão ocorrendo nas moléculas no interior da célula unitária.

No caso do cristal de L-valina, um estudo no qual se utilizou a espectroscopia Raman mostrou a ocorrência de claras mudanças em modos torcionais das unidades CO_2 e CH no intervalo de pressão entre 2,8 e 3,5 GPa [39]. Também foram observadas mudanças significativas nos modos da rede no mesmo intervalo de pressão (Figura 2), o que sugere a ocorrência de uma mudança estrutural com modificações nas ligações de hidrogênio

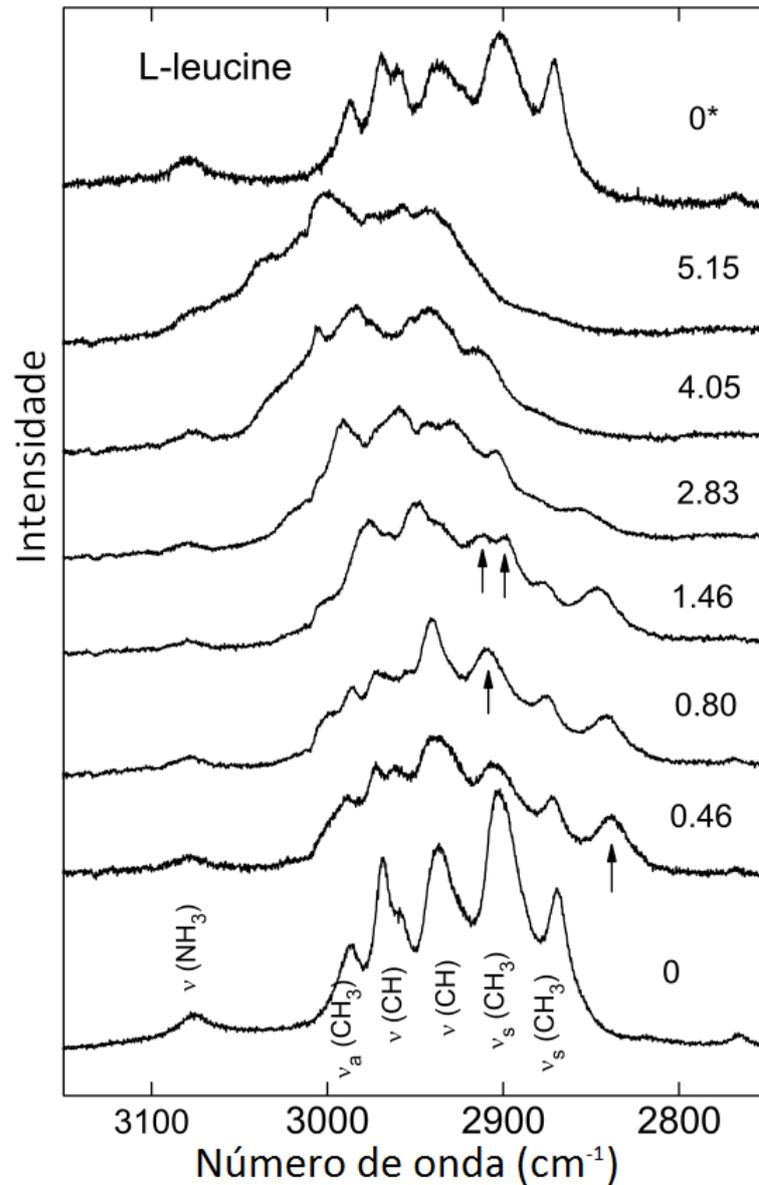


Figura 2: Espectros Raman da L-leucina em função da pressão no intervalo entre 2800 e 3100 cm^{-1} (pressões em unidades de GPa) [2].

(aqui visto por modificações na unidade CO_2). Este quadro mostra, por um lado, que as estruturas cristalinas de aminoácidos são suscetíveis a mudanças com a aplicação de pressões com valores moderados e, por outro lado, as dinâmicas destas transições são bastante diferentes, possivelmente estando conectadas às diversas ligações de hidrogênio que mantêm as moléculas unidas na estrutura cristalina.

Os parágrafos anteriores parecem sugerir que as modificações que ocorrem com os espectros Raman são fundamentalmente consequência de efeitos de variação de pressão. Entretanto, variação de outros parâmetros termodinâmicos, como a temperatura, também

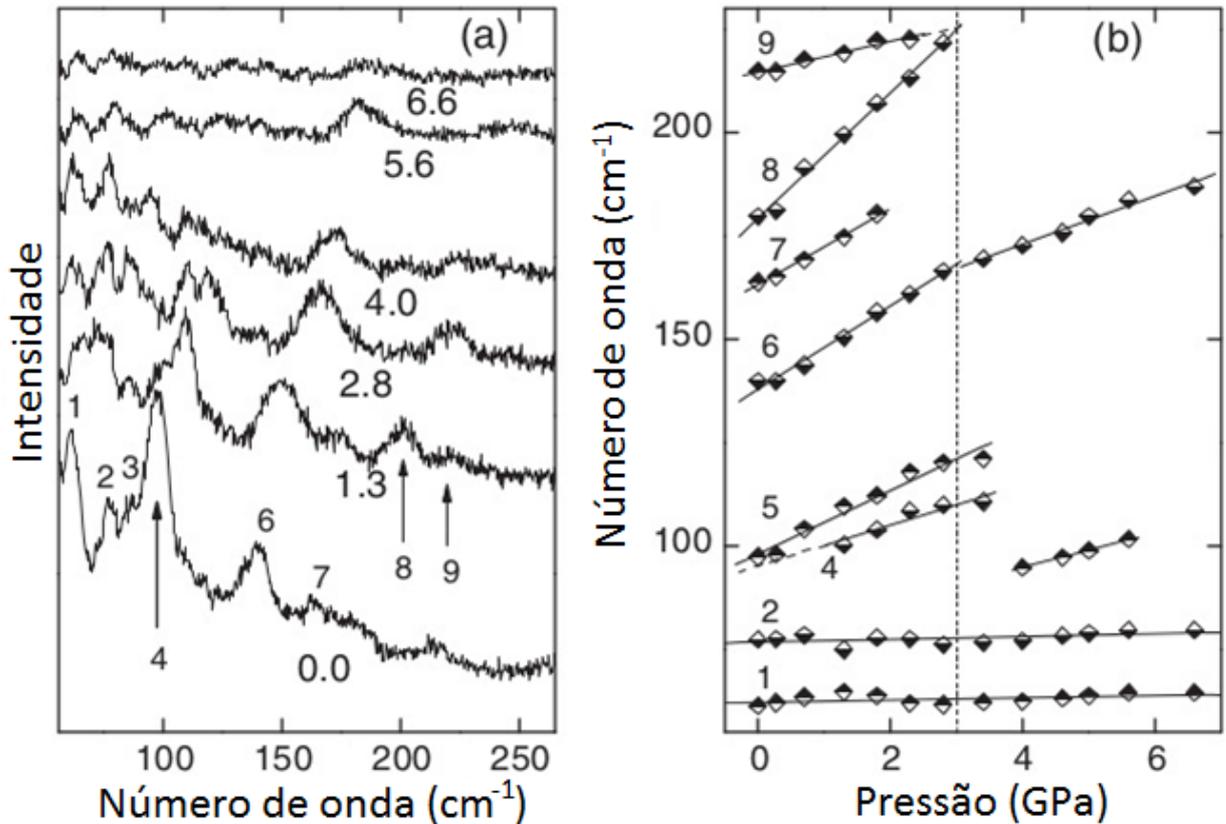


Figura 3: Espectros Raman da L-valina em função da pressão na região dos modos da rede do material (pressões em unidades de GPa) [3].

pode produzir alguns efeitos relevantes. Uma vez que os principais resultados na presente tese foram conseguidos com variação de temperatura, faremos uma breve discussão desses efeitos.

Comecemos com a própria L-alanina. Com variação de temperatura não foram observados muitos efeitos que possam ser associados à uma mudança estrutural. Entretanto, muitas anomalias foram detectadas, algumas delas ainda sem um entendimento claro sobre as suas razões. Por exemplo, sabe-se que a L-alanina apresenta expansão térmica negativa ao longo do eixo-c [22]; este eixo é aquele que possui a mais forte cadeia de ligações de hidrogênio [40]. Foi observada também uma dependência anormal da energia da banda infravermelho associada à torção do NH_3^+ [21] e uma grande velocidade do som também ao longo do eixo-c quando comparado com cálculos teóricos [41], além de uma condutividade térmica anormal [42]. Ainda de trabalhos já publicados na literatura sabe-se que há indícios da ocorrência de um acoplamento não-linear da vibração de torção do NH_3^+ com fônons da rede [40]. Adicionalmente, sob o escrutínio de experimentos com medidas de luz despolarizada descobriu-se uma pequena quebra de simetria na temperatura de aprox-

inadadamente 250 K [43]. Uma técnica de muita sensibilidade às mudanças de simetria é a espectroscopia Raman; medidas Raman mostraram que deve existir uma instabilidade em torno de 220 K na L-alanina, além do fato de aparecer um pico associado a um modo da rede em temperaturas abaixo de 170 K [40]. Por fim, pode-se afirmar que leves mudanças conformacionais afetando principalmente os grupo NH_3^+ em aproximadamente 220 K e o grupo metil, para temperaturas inferiores a 170 K foram descritas pela Ref. [40].

Todo o quadro desenhado no parágrafo anterior se refere a L-alanina pura. O que aconteceria se o cristal deste aminoácido fosse parcial ou totalmente deuterado? A resposta a esta pergunta foi dada nos trabalhos das Ref. [33, 44] onde mostrou-se que a L-alanina- d_7 , ou seja, a L-alanina totalmente deuterada apresenta uma transição de fase estrutural em 170 K, além de se confirmar que todos os grupos NH_3^+ ficam distorcidos para temperaturas abaixo de 220 K. As diferenças entre os resultados da L-alanina deuterada e a L-alanina hidrogenado (i.e., não deuterada) foi interpretada como consequência de diferentes dimensões e geometrias das ligações de hidrogênio que estabilizam a estrutura cristalina. Existe um efeito, conhecido como efeito Ubbelohde, no qual as ligações de hidrogênio formadas com deutério são mais curtas do que aquelas formadas com hidrogênio, que explicaria a diferença de comportamento entre os dois cristais de L-alanina. Foi observado que a deuteração nas ligações de hidrogênio produz uma diminuição das distâncias NH em aproximadamente 0,03 Å e devido aos vínculos estruturais um aumento nas distâncias NO_2 entre 170 e 300 K. Além disso foi observado através de medidas de difração de nêutrons em policristais de alanina parcialmente deuterada, $CD_3CD(NH_3^+)COO^-$ [L-alanina- d_4], que o cristal sofre uma transição de fase estrutural em 260 K que pode ser relacionada a mudanças nas frequências vibracionais do modo de torção do CO_2^- , (τCO_2^-). No que diz respeito à investigação na L-alanina- d_3 , $CH_3CH(ND_3^+)COO^-$, verificou-se uma mudança de intensidade entre 80 e 100 K de bandas que estão relacionadas à deformação do grupo ND_3^+ , modificação esta que foi associada a uma outra mudança conformacional. Portanto, o quadro acima mostra que mesmo a L-alanina hidrogenada não sofrendo transição de fase a baixas temperaturas, ela se mostra com um comportamento bastante complexo, e se formos olhar para o cristal parcial ou totalmente deuterado, mais complicado ainda se torna o quadro.

Outro cristal de aminoácido que foi investigado a baixas temperaturas foi a L-isoleucina [34]. Num estudo realizado com espectroscopia Raman mostrou-se que no intervalo de temperatura entre 30 e 300 K não existe nenhuma mudança nos espectros que possam ser associadas a alguma transição de fase. É verdade que outras técnicas não foram utilizadas para se averiguar o material também nas mesmas condições, como foi feito com

o cristal de L-alanina. Assim, embora através da técnica de espectroscopia Raman não seja possível inferir alguma mudança, mesmo conformacional, não está descartado que não existam outras anomalias associadas ao cristal de L-isoleucina.

Diferentemente da L-isoleucina, que aparentemente não possui modificações a baixas temperaturas, e da L-alanina, que possui diversas anomalias, mas nenhuma diretamente associada a uma transição de fase estrutural (pelo menos no cristal hidrogenado), a L-valina parece sofrer uma transição de fase em condições criogênicas.

2.3 Aminoácidos

Os aminoácidos são moléculas orgânicas constituídas basicamente por átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, e nitrogênio. Alguns aminoácidos também podem conter enxofre. São fundamentais para a formação das proteínas, e portanto para os organismos vivos. As proteínas exercem funções importantíssimas nos seres vivos que envolvem desde o funcionamento de RNA, DNA até a produção de imunoglobulinas e síntese de anticorpos. As proteínas são macromoléculas compostas de longas cadeias que podem conter até 200 aminoácidos, porém todos estes pertencem a um mesmo grupo de 20 aminoácidos. Cada um destes tem a mesma estrutura básica, um carbono central C_α , denominado carbono alfa que liga-se a quatro grupos químicos, como mostra a Figura 4. O primeiro grupo é o radical amina $-NH_2$, a segunda ligação é feita com o hidrogênio -H, a terceira ligação é com o grupo carboxila $-COOH$, e finalmente o radical R que confere diferentes propriedades físicas e químicas e identifica cada aminoácido. O caso mais simples é o da glicina, em que o radical R é um único átomo de Hidrogênio H. A tabela 2 mostra os 20 aminoácidos mais comuns e seus respectivos radicais.

A forma geral de um aminoácido pode ser escrita como $RCH(NH)COOH$. No entanto, quando os aminoácidos estão no estado sólido eles apresentam-se como íons dipolares, chamados de zwitterions, nos quais o grupo carboxila está presente como íon carboxilato $-COO^-$, e o grupo amina está presente como um grupo amônio $-NH_3^+$ conforme mostra a Figura 5 [45]. Os aminoácidos são anfóteros, isto é, podem reagir ora como ácido, ora como base dependendo do outro reagente presente. Pois se o reagente for ácido, o aminoácido comportar-se-á como uma base; e se o reagente for uma base, então o aminoácido comportar-se-á como um ácido [46].

Os aminoácidos são divididos em essenciais e não-essenciais. Os aminoácidos essenciais são aqueles que o organismo não é capaz de sintetizar, mas são necessários para o seu

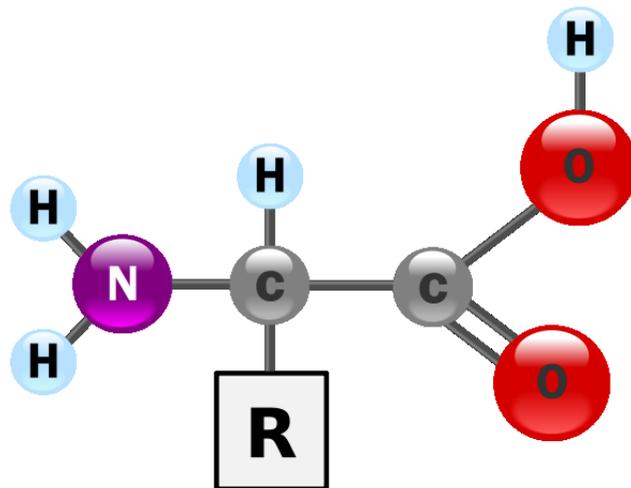


Figura 4: Estrutura geral de um aminoácido

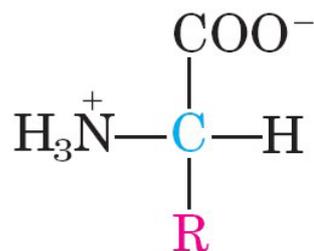


Figura 5: Aminoácido na forma de íon dipolar, conhecida como zwitterion.

funcionamento. O organismo humano é incapaz de sintetizar cerca de metade dos vinte aminoácidos comuns, que devem ser obtidos pela ingestão de alimentos ricos em proteínas. Os aminoácidos não-essenciais são sintetizados pelo organismo a partir de determinados metabolismos e também são necessários para o seu bom funcionamento.

A presença do carbono alfa, chamado de carbono quiral, com quatro ligantes diferentes confere aos aminoácidos uma assimetria na molécula que a torna opticamente ativa [47]. A assimetria é causada pela disposição espacial dos quatro diferentes grupos químicos ligados ao carbono. Segundo diversos autores, estas ligações formam uma estrutura espacial tetraédrica na qual o carbono ocupa uma posição no centro do tetraedro e os ligantes ocupam os seus quatro vértices. Como estes grupos químicos normalmente são diferentes uns dos outros, ocorre que a troca de posições destes grupos localizados nos vértices do tetraedro pode produzir duas moléculas com estruturas que são geometricamente equivalentes a imagens invertidas ou espelhadas uma da outra. Portanto estes dois tipos de moléculas não são sobreponíveis uma sobre a outra, elas são assimétricas

[48]. A Figura 6 ilustra as estruturas de dois aminoácidos, a glicina e a alanina, e as relações com suas imagens especulares. Como a glicina tem um hidrogênio no lugar do radical, isto lhe confere características de simetria e sua imagem especular pode ser sobreposta à molécula inicial. Já para a alanina, como se observa na parte b da Figura 6, a sua imagem especular não se sobrepõe à molécula inicial gerando uma nova estrutura para a molécula.

Assim os aminoácidos, com exceção da glicina, quando submetido a passagem de luz polarizada desvia a luz para a direita ou esquerda em relação ao observador. A Figura 7 mostra o esquema gráfico com os componentes principais de um polarímetro, uma fonte de luz (geralmente uma lâmpada de sódio), um polarizador, um tubo para colocar a substância opticamente ativa a ser submetida ao feixe de luz, e um analisador com uma escala para medir a rotação do plano de polarização. Se o tubo contiver um enantiômero, o plano de polarização da luz será girado quando ela passar através do tubo. Para detectar o máximo de brilho da luz, o observador deverá rodar o eixo do analisador na direção horária ou anti- horária. Uma substância que gira a luz polarizada na direção horária é dita dextrógira, e aquela que desvia a luz polarizada no sentido anti-horário, é dita levógira (do latim: dexter, direita, e laevus, esquerda). Também usa-se a designação D para os aminoácidos destrógiros, e L para os levógiros.

A Figura 8 mostra a foto de um polarizador simples que funciona segundo este princípio.

Um fato interessante e ainda digno de nota sobre a assimetria dos aminoácidos, embora não faça parte do escopo deste trabalho, é a forma como a natureza seleciona a quiralidade dos aminoácidos presentes nos organismos [49, 50]. Dos vinte aminoácidos que formam todas as proteínas dos organismos vivos somente um aminoácido, a glicina, não é quiral. E todo o restante existe sobre um único tipo de configuração espacial, os L-aminoácidos. Desde que Pasteur, em torno de 1849, notou a existência de duas estruturas não sobreponíveis de cristais de uma mesma molécula, o fenômeno da quiralidade tem intrigado os cientistas. Diversos autores têm discutido o processo e origem desta seletividade da natureza [51, 12, 52, 53, 54, 33, 55], várias hipóteses tem sido levantadas, mas continua sendo alvo de pesquisa mesmo porque sua explicação está intimamente ligada ao processo de origem da vida na Terra.

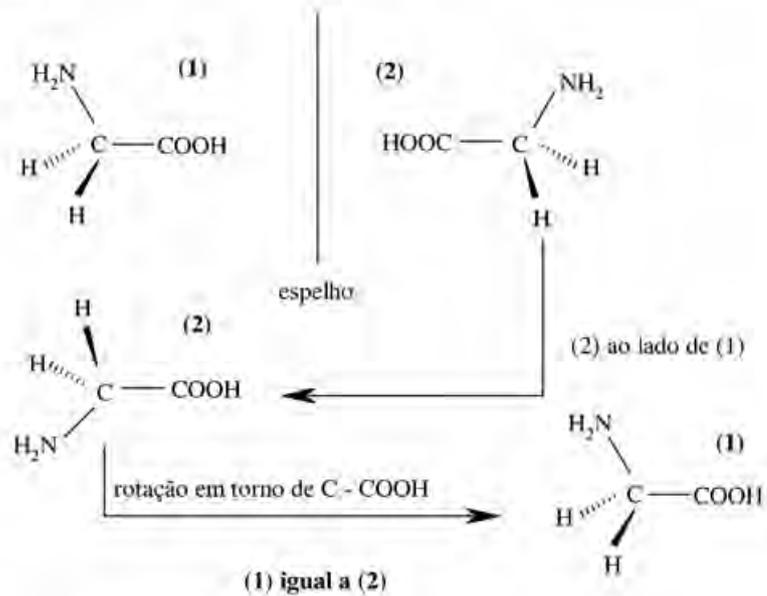
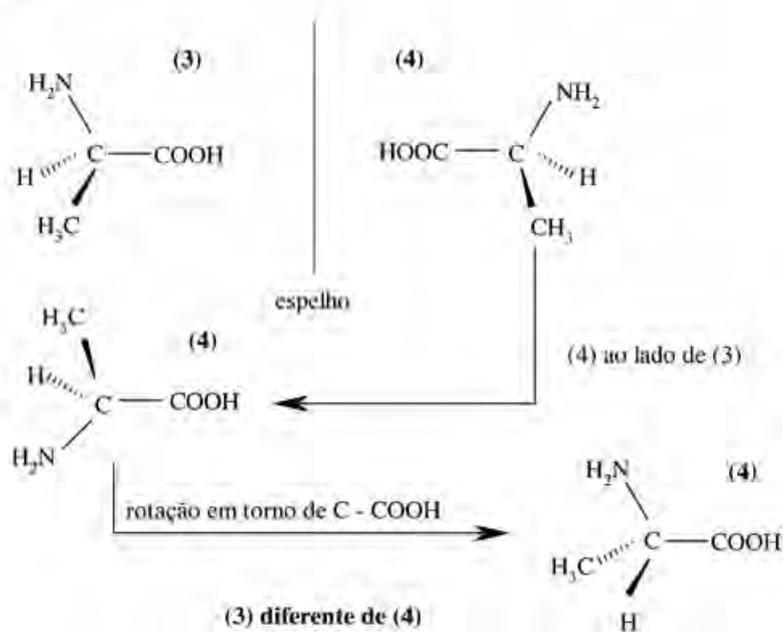
A - Glicina**B - Alanina**

Figura 6: Relação entre os aminoácidos glicina e alanina e suas respectivas imagens espelhadas [4].

2.3.1 Ligações de Hidrogênio e Peptídeos

Para que ocorra a formação de proteínas a partir dos aminoácidos, é necessário que o grupamento carboxila de um dos aminoácidos perca uma hidroxila (OH), disponibilizando uma ligação. O grupamento amina do outro aminoácido perde um hidrogênio

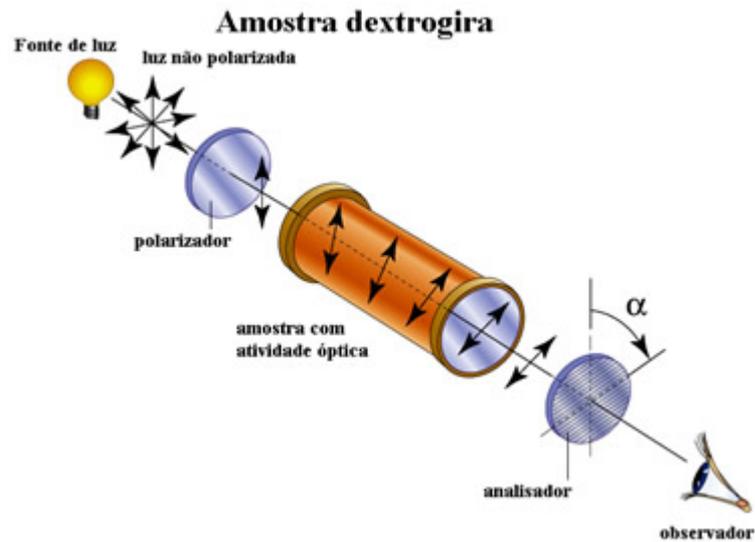


Figura 7: Esquema gráfico da atividade ótica de um enantiômero do tipo destrógiro ao ser atravessado por uma luz polarizada.



Figura 8: Foto de um polarizador usado para medir o efeito de um enantiômero sobre um feixe polarizado de luz.

(H), disponibilizando também uma ligação. Assim, a união dos aminoácidos ocorre por essas ligações que ficaram disponíveis, definindo, assim, uma ligação peptídica e formando um peptídeo. A hidroxila (OH) que foi liberada pelo grupo carboxila se une ao hidrogênio (H) liberado pelo grupo amina do outro aminoácido, conseqüentemente formando uma molécula de água. A proteína assim formada é então constituída de longas cadeias de aminoácidos enfileirados que formam estruturas semelhantes a longas cordas. As ligações de hidrogênio são importantes na agregação lateral destas cadeias entre si. Cada estrutura contém um grupo carbonil CO, que é um bom aceitador de ligações de hidrogênio e um

grupo NH, que é um bom doador de ligações de hidrogênio. Estes grupos interagem um com o outro e com grupos funcionais das cadeias laterais para estabilizar a estrutura [56].

De uma forma geral uma ligação de hidrogênio é um tipo de força de atração entre moléculas, ligando duas partes parcialmente carregadas e com polaridades opostas. Em macromoléculas como aminoácidos e proteínas as ligações de hidrogênio podem ocorrer entre duas partes de uma mesma molécula. Apesar de ser a mais forte das interações intermoleculares, ela ainda é mais fraca do que as ligações iônicas e as covalentes. O átomo de hidrogênio que participa da ligação está ligado a um átomo fortemente eletronegativo, como o oxigênio (O), o nitrogênio (N) ou o fluor (F), que é chamado doador na ligação de hidrogênio. Este átomo atrai a nuvem de elétrons do hidrogênio e por descentralização da sua nuvem eletrônica deixa o átomo com uma carga parcialmente positiva. Uma ligação de hidrogênio surge quando esta densidade de carga positiva atrai um elétron de outro átomo, que torna-se o aceitador da ligação de hidrogênio. A ligação de hidrogênio não é uma simples atração entre cargas, ela possui algum grau de orientação preferencial e conforme mostrado por Isaacs et. al. [57] tem algumas características de ligação covalente. Não é fácil, por exemplo, dizer a qual átomo ou molécula pertence o núcleo de hidrogênio que participa da ligação. Nem mesmo a definição de quem é o doador ou o aceitador. Em química convencionam-se que o doador é o átomo que, na separação de doador e aceitador, retém o hidrogênio aumentando sua carga positiva. É portanto o átomo ou molécula que torna-se mais positivo, por reter a carga do próton do hidrogênio [58].

Em cristais de aminoácidos as estruturas são tridimensionais e as ligações de hidrogênio exercem um papel fundamental na formação destes cristais e suas propriedades físicas, são usualmente mais fortes e direcionais do que as interações de Van der Waals. Consequentemente, as ligações de hidrogênio têm sido objeto de intenso estudo nos últimos anos por diversos pesquisadores, principalmente em materiais inorgânicos como a família KDP [59, 60], mas também tem crescido rapidamente o interesse por cristais orgânicos [61, 62, 63, 64, 65]. Cristais de aminoácido apresentam-se como excelentes oportunidades para pesquisas sobre interações intermoleculares e especialmente com ligações de hidrogênio. Estes sistemas podem ser usados para estudar as propriedades de proteínas, pois estas são construídas por cadeias de aminoácidos. Cristais de aminoácidos servem ainda para fins biomédicos, como drogas, e outras importantes aplicações (como em dispositivos óticos não-lineares), portanto o controle de suas estruturas e propriedades são de grande interesse científico e tecnológico[66].

Estruturas moleculares com ligações de hidrogênio comumente apresentam alguma

flexibilidade estrutural que podem gerar transições de fase em função de diferentes variáveis, como pressão e temperatura. Pesquisas realizadas por Horiuchi, Kumai e Tokura [67] têm associado as ligações de hidrogênio com as propriedades dielétricas e magnéticas de cristais orgânicos. Observaram alterações significativas de elevação na temperatura do ponto Curie destes materiais devido a deuteração do cristal. Verificaram ainda que sob um campo elétrico moderado, à temperatura ambiente, o cristal orgânico pode exibir uma polarização compatível com as apresentadas por materiais inorgânicos.

A influência da ligação de hidrogênio na coesão das moléculas pode ser estudada usando espectroscopia Raman, para tanto pode-se analisar o comportamento das bandas associadas com as ligações de hidrogênio $N-H\dots O$. Silva et. al. realizaram experimentos de espectroscopia Raman em cristais do aminoácido L-treonina sob altas pressões, que variaram até aproximadamente 43 kbar[5]; os resultados mostraram duas mudanças de fase como consequência do aumento de pressão. Uma transição de fase ocorreu a uma pressão em torno de 22,4 kbar com modificações na região de bandas externas e a outra ocorreu a uma pressão próxima a 30,0 kbar. Também foram observadas alterações significativas nos modos internos do cristal. Os autores atribuíram as modificações de simetria translacional sofrida pelo cristal a uma diminuição do comprimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas. A Figura 9 mostra o gráfico com os resultados obtidos por Silva et. al. [5] para o espectro Raman da L- treonina submetidos a diferentes valores de pressão. É possível observar as diversas modificações sofridas pelos espectros para cada valor de pressão.

Pesquisas sobre transição de fase em cristais de L-leucina em função da variação da temperatura foram realizadas por Façanha et. al.[36], onde usaram a técnica de espectroscopia Raman. Foi observado que o cristal de L-leucina sofre uma transição de fase a uma temperatura em torno de 353K. Esta transição é evidenciada por uma série de modificações em bandas localizadas nas regiões de frequência dos modos internos. Nesta mesma temperatura, modos externos também sofreram alterações que confirmaram a transição de fase estrutural. Os autores indicaram que estas transições estão relacionadas ao rompimento de ligações de hidrogênio entre os grupos amino e diferetes átomos de outras moléculas que formam o cristal.

Outra forma bem difundida de se investigar as propriedades dos cristais de aminoácidos e suas ligações de hidrogênio é pela deuteração. A deuteração das moléculas causa mudanças nas distâncias das ligações de hidrogênio, que podem modificar a estabilidade da estrutura cristalina e provocar transições de fase. Souza et. al. usaram técnicas de difração de nêutrons, espalhamento inelástico de nêutrons e espectroscopia Raman para

investigar as mudanças causadas pela deuteração em cristais de L-alanina [44]. Alterações nos parâmetros estruturais foram analisadas e relacionadas com o surgimento de novos modos vibracionais na região dos modos de rede do cristal. As diferenças entre o cristal não-deuterado e o deuterado foram interpretadas como consequência das diferentes dimensões e geometrias das ligações de hidrogênio que formam a estrutura cristalina. Os comprimentos das ligações de hidrogênio no cristal deuterado apresentaram uma redução em relação ao cristal de alanina não- deuterado entre as temperaturas de 170K e 300K. Além destes, muitos outros autores realizaram pesquisas em aminoácidos e exploram as propriedades das ligações de hidrogênio para caracterizar seus materiais e ter um melhor conhecimento básico de sistemas moleculares biológicos. Apresentamos aqui apenas uma revisão resumida sobre pesquisas em cristais de aminoácidos, para um pouco mais de detalhes indicamos as referências seguintes [68, 69, 70, 71, 72, 73, 74].

2.4 A Alanina

A tabela 2 mostra as estruturas químicas dos aminoácidos, onde vê-se que a alanina tem a mais simples das estruturas quirais, somente a glicina que é não-quiral possui uma estrutura mais simples. Esta característica torna a alanina um material que desperta muito o interesse de pesquisadores, que procuram estudá-la para se ter um melhor conhecimento dos aminoácidos em suas funções biológicas e em aplicações tecnológicas. Assim, a alanina tem aspectos que otimizam as análises tanto experimental quanto computacionalmente.

O enantiômero L-alanina é um dos aminoácidos mais abundantemente encontrados em proteínas, já sua forma destrógiro D-alanina ocorre somente nas paredes de algumas células bacterianas e em alguns antibióticos peptídicos. A alanina é um aminoácido não-essencial, ou seja, é produzido pelo corpo humano e não necessita ser obtido diretamente por dietas. Nos alimentos ela é encontrada com abundância em carnes e em outros alimentos de origem animal e vegetal como frutos do mar, produtos lácteos, ovos, peixe, gelatina, feijões, nozes, sementes, soja, soro de leite, levedo de cerveja, arroz integral, milho, legumes, cereais integrais e etc.

A L-alanina é o aminoácido cujo radical R ligado ao carbono alfa C_α é o grupo metil CH_3 . No estado sólido suas moléculas apresentam a estrutura zwitteriônica $CH_3C(NH_3^+)HCO_2^-$ e organizam-se numa estrutura cristalina ortorrômbica com grupo espacial $P2_12_12_1(D_2^4)$. A célula unitária é formada por quatro moléculas e à temperatura

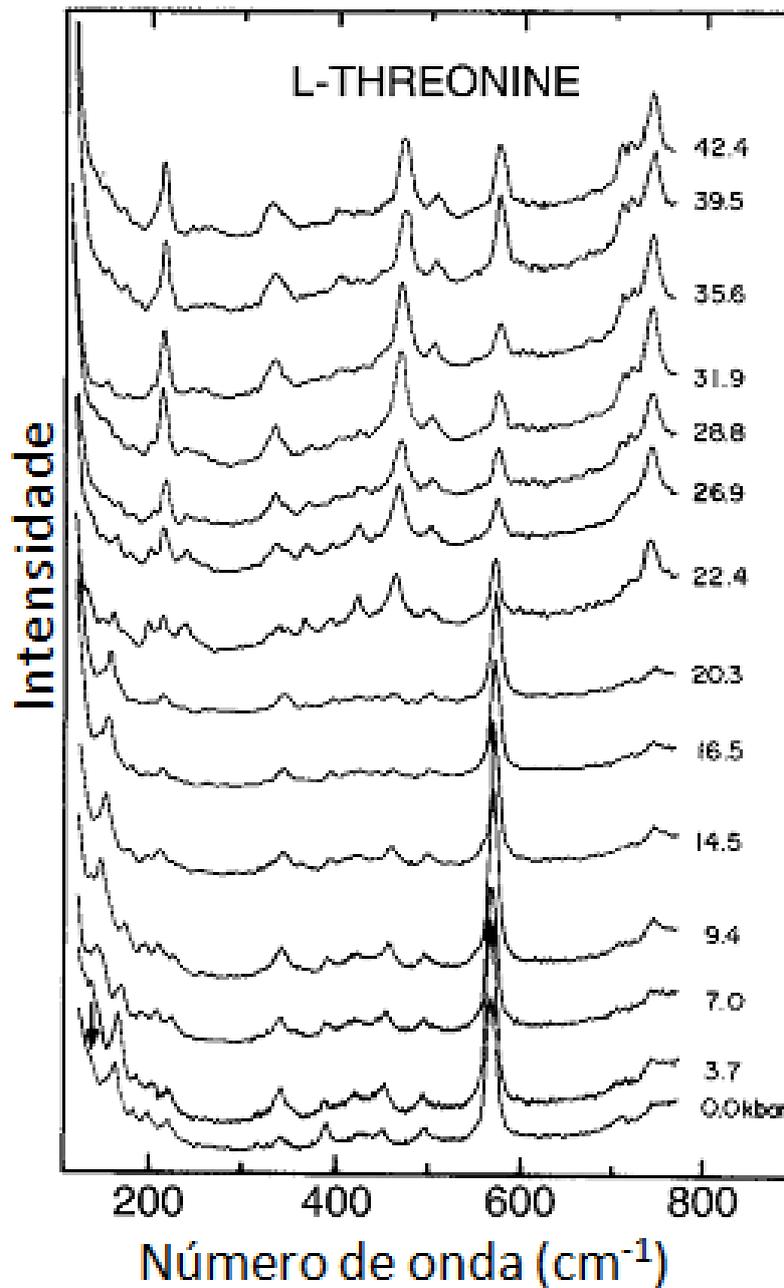


Figura 9: Espectros Raman do cristal de L-treonina, para diversos valores de pressão. Adaptado de Silva et. al. [5]

ambiente possui as seguintes dimensões: $a = 6,032 \text{ \AA}$, $b = 12,343 \text{ \AA}$, $c = 5,784 \text{ \AA}$ [6]. As ligações intermoleculares são feitas através de ligações de hidrogênio $N - H \dots O$, onde os três prótons do grupo amina NH_3^+ participam das ligações com os átomos de oxigênio O do grupo carboxílico COO^- . Uma das ligações de hidrogênio une as moléculas ao longo do eixo c , formando estruturas como que colunas. As outras duas ligações de hidrogênio unem as colunas formando a rede tridimensional da estrutura; a Figura 10 mostra a estrutura assim formada. As ligações de hidrogênio têm grande importância neste sistema por conta

da perspectiva de se obter um melhor conhecimento das propriedades de moléculas de importância biológica. Na década de 60 Harry J. Simpson e Richard E. Marsh cresceram cristais de L-alanina e usando difração de raio-x determinaram a estrutura e os parâmetros de rede do cristal [6].

Uma quantidade considerável de estudos tem sido realizado para determinar os espectros vibracionais dos cristais de L-alanina focando os modos de vibração dos cristais associados a suas interações intermoleculares e intermoleculares. Também tem sido abordado a dependência dos modos de vibração ativos no Raman em relação a temperatura e pressão em cristais de L-alanina [28].

Medidas de condutividade térmica feitas por R. S. Kwok et al [42] mostraram que os modos de rede da L-alanina são fortemente anarmônicos. K. Suriya Kumar et al [75] realizaram uma análise da estabilidade térmica de cristais de L-alanina usando DSC (calorimetria diferencial de varredura) na região de temperatura entre -100°C e 400°C , onde a amostra apresentou uma boa estabilidade térmica com um pico endotérmico a 299°C . Destaca-se também que em 2004 M. Barthes [40] tenha reportado a presença de pequenas mudanças no calor específico da L-alanina em torno de -30 a 33°C , que foi associada a uma transição de fase estrutural de segunda-ordem.

As propriedades óticas não-lineares da alanina têm se mostrado compatíveis com as de KDP. Misougguti et al. [76] e Razzetti et al. [77] realizaram medidas da eficiência de geração de segundo harmônico (SGH) e encontraram valores equivalentes a um terço dos encontrados para o KDP.

O desenvolvimento de materiais óticos não-lineares conduz a materiais com potencialidades de aplicação em conversores de frequência, computação ótica, telecomunicação ótica, processamento de imagens e dispositivos de armazenamento de dados. Assim, neste intuito a mistura de L-alanina com diferentes materiais, sejam inorgânicos, ácidos orgânicos, ou sais devem formar novos materiais com novas propriedades físicas a serem exploradas. Nesta linha nós apresentamos na próxima secção o material a ser estudado neste trabalho.

2.5 L-Alanina complexada com Ácido Oxálico

Sabemos que a L-alanina é um aminoácido hidrófobo não polar, que contém um carbono alfa assimétrico e grupos espaciais não-centrosimétricos, que a tornam um cristal opticamente ativo. Os aminoácidos opticamente ativos possuem uma grande faixa de transparência

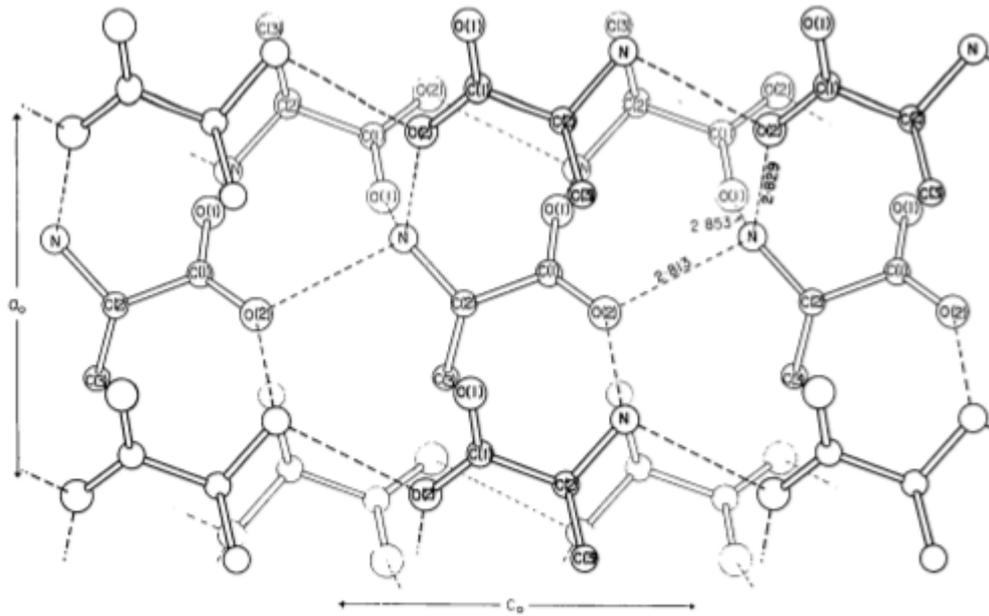


Figura 10: Estrutura da L-alanina com suas ligações de hidrogênio [6].

ótica na região do espectro ultravioleta e no visível, sua natureza zwitteriônica favorece a dureza e grande hiperpolarizabilidade que os tornam candidatos ideais para dispositivos de ótica não-linear.

Assim uma extensa investigação tem sido dedicada aos aminoácidos e suas combinações e descrevemos aqui algumas pesquisas desenvolvidas com L-alanina combinada com ácido oxálico. J. Chandrasekaran et. al. realizaram diversos experimentos com este cristal, dentre algumas características deste material encontraram que seu espectro de transmissão fornece uma frequência de corte no baixo UV de 269nm, e tem boa transmitância na região do visível, sem variações significativas, que mostra a potencialidade das propriedades óticas-não-lineares do cristal [78]. A constante dielétrica do cristal foi medida em função da temperatura para três frequências diferentes, a principal característica apresentada foi sua estabilidade desde a temperatura ambiente até 150°C sugerindo que este seja um bom candidato para moduladores optoeletrônicos.

Estudos das propriedades térmicas do cristal foram realizados por S. Dhanuskodi e K. Vasanttha em 2004 [79]. Tanto a curva TG quanto a DTA mostraram que o cristal apresenta uma boa estabilidade térmica na faixa de temperatura desde a ambiente até a temperatura do ponto melting, em torno de 190°C, nesta região não foi encontrada nenhuma transição de fase. Entre 193°C e 267°C o material se decompôs apresentando perda de massa devido a liberação de gases. No entanto, em 2009, K. J. Arun e S. Jayalekshmi [80] encontraram um sutil pico endotérmico nas curvas DTA e DSC em torno

de 98°C. Os autores associaram esse pico a uma fraca mudança de fase entre polimorfos, já que não ocorre perda de massa a esta temperatura e não há água de cristalização no cristal.

Pesquisas recentes têm mostrado que as propriedades óticas apresentadas pelo cristal também são compatíveis com as de cristais inorgânicos como o KDP. Estudos da eficiência de conversão de SHG foram feitos por S. Dhanuskodi e K. Vasanttha usando um feixe de laser ND:YAG de comprimento de onda 1064nm. O segundo harmônico gerado foi de comprimento de onda 532nm e de intensidade comparável com a do KDP. Testes de eficiência de geração de segundo harmônico realizados por S. A. Devaprasad e J. Madhavan em 2010 mostraram que ao passar um laser de 6,2mJ através do cristal, sinal de segundo harmônico é produzido com intensidade 149mV. Tal fato confirma a eficiência de geração de segundo harmônico em 1,2 vezes maior do que aquela apresentanda pelo KDP(124mV) [81].

À temperatura ambiente, o cristal de L-alanina com ácido oxálico ($C_3H_8NO_2^+ \cdot C_2HO_4^-$) pertence a um sistema ortorrômbico de grupo espacial não-centrosimétrico $P2_12_12_1$ com 4 moléculas por célula unitária e parâmetros de rede: $a = 5,630(2)\text{Å}$, $b = 7,235(2)\text{Å}$, $c = 19,597(3)\text{Å}$ e um volume de $798,3(2)\text{Å}^3$. Sua densidade a esta temperatura apresenta um valor de $1,35g/cm^3$ [80]. De acordo com o trabalho desenvolvido por M. Subha Nandhini et al. na estrutura do complexo cristalino de L-alanina com ácido oxálico, a molécula da alanina existe numa forma catiônica com o grupo amino protonado e o grupo carboxílico sem cargas [1]. A molécula de ácido oxálico existe em um estado mono-ionizado conforme mostra a Figura 11. Os íons do ácido oxálico unem-se através de ligações de hidrogênio formando longas cadeias na direção do eixo mais curto da célula unitária. Já a molécula de L-alanina catiônica une-se à molécula do ácido oxálico através de uma ligação de hidrogênio $N - H \cdots O$, a Figura 12 mostra a estrutura molecular com um esquema de identificação dos átomos que exhibe esta ligação. As ligações de hidrogênio do grupo amino estabelecem as ligações necessárias para estabelecer a estrutura tridimensional do cristal. A Figura 13 mostra a configuração tridimensional de uma célula unitária do cristal. As moléculas de L-alanina e do ácido oxálico formam cadeias alternadas formando camadas paralelas ao plano ac e ligadas entre si por ligações de hidrogênio $N - H \cdots O$. A Tabela 1 mostra alguns aspectos geométricos da ligações de hidrogênio da estrutura.

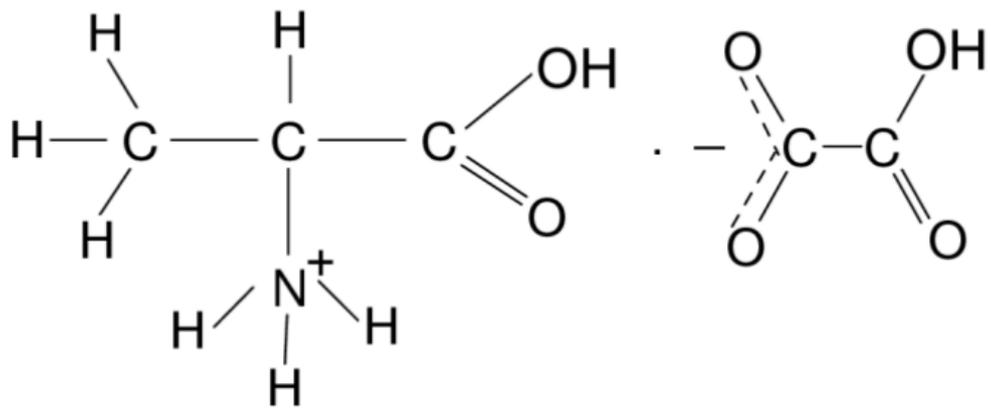


Figura 11: Estrutura da L-alanina e ácido oxálico [1].

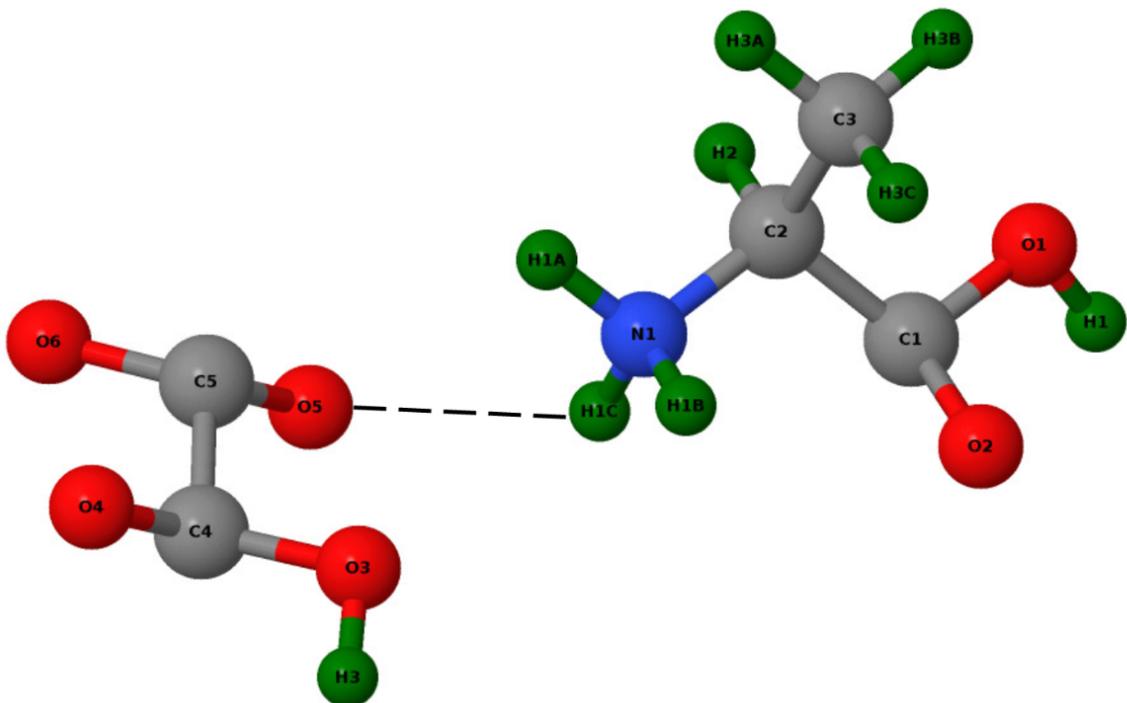
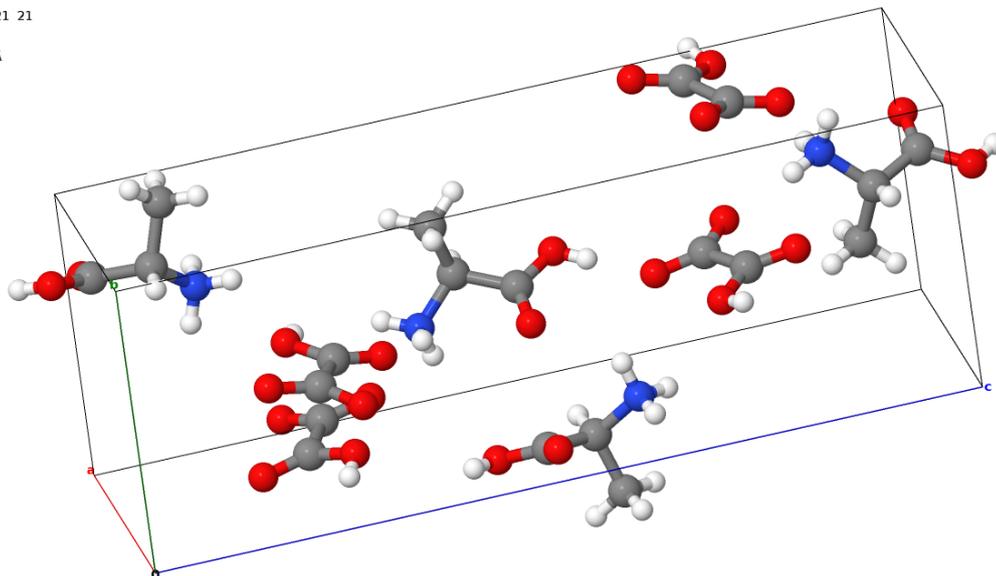


Figura 12: Estrutura do cristal de L-alanina com ácido oxálico ilustrando uma ponte de hidrogênio.

HM: P 21 21 21
 a=5,630Å
 b=7,235Å
 c=19,597Å
 α=90,0°
 β=90,0°
 γ=90,0°



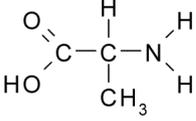
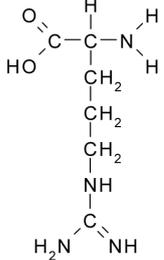
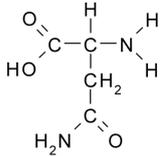
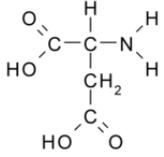
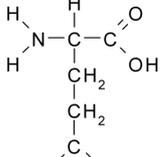
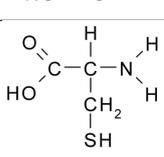
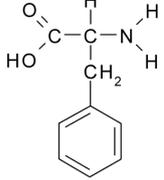
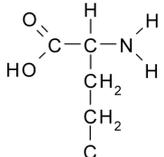
Jmol

Figura 13: Representação esquemática da célula unitária ortorrômbica do cristal de L-alanina com ácido oxálico, gerado pelo programa Jmol com informações retiradas da referência [1] .

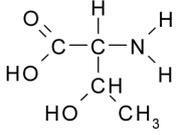
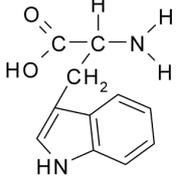
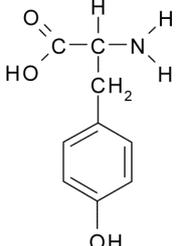
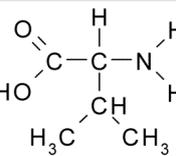
Tabela 1: Geometria das ligações de hidrogênio no cristal de L-alanina com ácido oxálico.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)
N1-H1A...O6	0,89	1,91	2,728(2)	152
N1-H1B...O4	0,89	2,28	3,085(2)	150
N1-H1C...O2	0,89	2,30	2,978(2)	133
N1-H1C...O5	0,89	2,35	2,896(2)	120
O1-H1...O5	0,82	1,76	2,575(2)	170
O3-H3...O6	0,82	1,73	2,545(2)	172

Tabela 2: Aminoácidos com seus radicais e suas respectivas estruturas químicas.

Aminoácido	Radical	Estrutura Química
Alanina	CH_3	
Arginina	$NH_2C(NH)_2(CH_2)_3$	
Asparagina	$NH_2CO(CH_2)$	
Ácido Aspártico	$COOH(CH_2)$	
Ácido Glutâmico	$COOH(CH_2)_2$	
Cisteína	$SH(CH_2)$	
Fenilalanina	$(C_6H_5)(CH_2)$	
Glutamina	$NH_2CO(CH_2)_2$	

Aminoácido	Radical	Estrutura Química
Glicina	H	
Histidina	$(C_3N_2H_4)CH_2$	
Isoleucina	$(CN_3)_2CH_2)CH$	
Leucina	$(CH_3)_2CH(CH_2)$	
lisina	$NH_2(CH_2)_4$	
Metionina	$(CH_3)S(CH_2)$	
Prolina	$3CH_2$	
Serina	$OH(CH_2)$	

Aminoácido	Radical	Estrutura Química
Treonina	$(CH_3)(OH)CH$	
Triptófano	$(C_6H_4)HNC_2HCH_2$	
Tirosina	$(OHC_6H_4)CH_2$	
Valina	$(CH_3)_2CH$	

3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são fornecidas informações sucintas acerca da amostra utilizada na investigação, bem como sobre os equipamentos utilizados nos diversos experimentos.

3.1 Preparação das Amostras

Por sua simplicidade e relativa versatilidade o método de crescimento por solução ocupa um espaço importante entre os métodos de crescimento de cristais. No caso dos materiais orgânicos, que são solúveis num grande número de solventes, este é o método mais indicado.

Há diferentes técnicas de crescimento de cristais por solução, e em todas o objetivo é criar condições de supersaturação do soluto no solvente. Dentre estas técnicas, as mais comumente usadas buscam esta condição basicamente por meio do controle da temperatura e/ou evaporação do soluto. Usualmente diminui-se a temperatura lenta e controladamente para se produzir a supersaturação ou evaporar-se lentamente o soluto a uma temperatura constante.

Neste trabalho usamos o método de evaporação lenta a partir de uma solução aquosa supersaturada e mantida a uma temperatura constante. A solução, preparada com L-alanina e ácido oxálico numa proporção molar de 1 : 1, foi misturada em água destilada até se observar a saturação da amostra através da precipitação do sólido. A solução foi aquecida até a temperatura de 40°C e misturada com um agitador magnético durante uma hora. A mesma foi filtrada e posta num béquer, que depois foi lacrado com um filme de PVC. Para que ocorresse a evaporação lentamente, o filme que vedava o béquer foi perfurado várias vezes com uma ponta fina.

Após um período em torno de dois meses com o béquer mantido sobre um colchão de

espuma de PVC dentro de um refrigerador a uma temperatura constante, foram recolhidos cristais com dimensões variadas dentro do béquer. Os cristais crescidos apresentavam um hábito de crescimento em geral num formato alongado numa direção preferencial; a Figura 14 mostra um exemplar dos cristais obtidos.

Com o auxílio de um microscópio de luz polarizada foi possível observar a polarização da luz ao atravessar a superfície perpendicular ao eixo mais longo do cristal. Girando este eixo é possível se variar o brilho da luz que o atravessa, desde uma condição de brilho máximo até completa extinção do brilho.

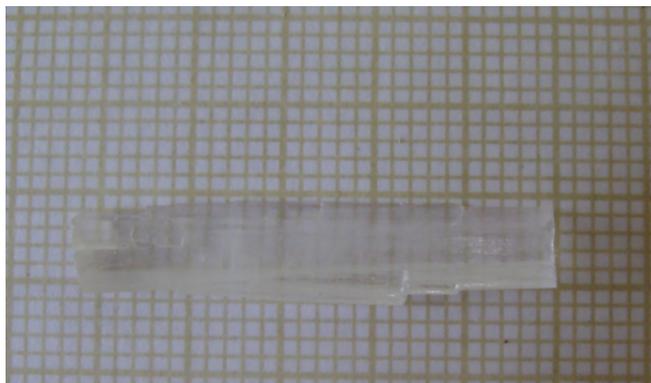


Figura 14: Foto de um dos exemplares de cristal de L-alanina com ácido oxálico crescido neste trabalho.

3.2 Estudo Térmico

As propriedades térmicas do cristal na região de temperatura ambiente até 300°C foram estudadas com as técnicas de DSC e termogravimétrica (TG), onde se procurou determinar a presença de água na estrutura do cristal. Em ambas as técnicas, a amostra é submetida a um aquecimento controlado enquanto se medem as suas propriedades.

A técnica de termogravimetria (TG) permite medir as mudanças de peso da amostra do cristal em função da temperatura ou do tempo. É muito utilizada para se traçar o perfil de degradação do material, pois a exposição à mudança de temperatura pode alterar sua estrutura química e conseqüentemente suas propriedades físicas. Nessa técnica a amostra é mantida sob uma atmosfera controlada e sua massa é registrada como uma função da temperatura ou tempo à medida em que se aumenta controladamente a temperatura da amostra. Em uma curva TG, massa ou percentual de massa em função da temperatura ou tempo, observa-se a inflexão devido ao processo de degradação térmica do material,

o qual depende da natureza química, ou seja, da estrutura e da extensão das forças de interação.

Neste trabalho foi usado um analisador termogravimétrico modelo NETZSCH STA 409 PC/PG, no qual 20,100 mg da amostra do cristal de L-alanina+ácido oxálico foram aquecidos numa taxa constante de $5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 37 e 300°C .

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) consiste em se medir a diferença entre a energia transmitida à amostra e a um material de referência, termicamente inerte, enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura, de maneira que a mostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas, uma em relação à outra, independentemente do evento térmico que esteja ocorrendo na amostra. Como resultado temos uma curva do fluxo de calor em função da temperatura que podem revelar as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. São geralmente usadas para fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre alterações nas propriedades físicas e/ou químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças na capacidade térmica. Portanto, pode-se obter informações sobre temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, diagrama de fases, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, entre outras características da amostra.

Numa curva de DSC transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) são caracterizadas como picos. A área do pico diretamente sob a curva mW/mg é proporcional a entalpia ΔH envolvida no processo endotérmica/exotérmica, expresso em Quilojoule por Quilograma, ou, Joule por grama (J/g). Transições de segunda ordem, como a transição vítrea (T_g), são caracterizadas como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamados de “degraus”. Isto ocorre porque não há mudança na entalpia como em reações de fusão ou cristalização, mas somente uma mudança na capacidade calorífica.

3.3 Difração de Raios-X

A difração de raios-X foi muito utilizada como técnica de caracterização de monocristais e policristais de L-alanina+ácido oxálico neste trabalho. Nesta seção serão descritos brevemente os princípios da difração de raios-X e em seguida descreveremos as condições experimentais em que foram realizadas as medidas neste trabalho.

No difratômetro, os raios-X são produzidos num tubo de raio-X, que após passarem por uma fenda interagem com a estrutura cristalina das amostras. Essa interação é então

interpretada como o fenômeno de difração de raios-X. A primeira relação da difração de raios-X foi formulada por W. L. Bragg, conhecida como lei de Bragg. Para compreender esta lei, considere a figura 15 que mostra a ilustração de um corte de um cristal, cujos átomos estão arranjados em um conjunto de planos 1, 2 e 3, perpendiculares ao plano desta página e espaçados entre si por uma distância d . Consideremos que um feixe paralelo e monocromático de raios-X de comprimento λ incida neste cristal numa direção que faz um ângulo θ com o plano do cristal. Ao interagir com os elétrons dos átomos em cada ponto do cristal, os raios-X sofrerão diversas reflexões ao longo de propagação. Na figura foram mostrados somente dois raios incidentes com uma reflexão para cada raio com o objetivo de simplificar o entendimento.

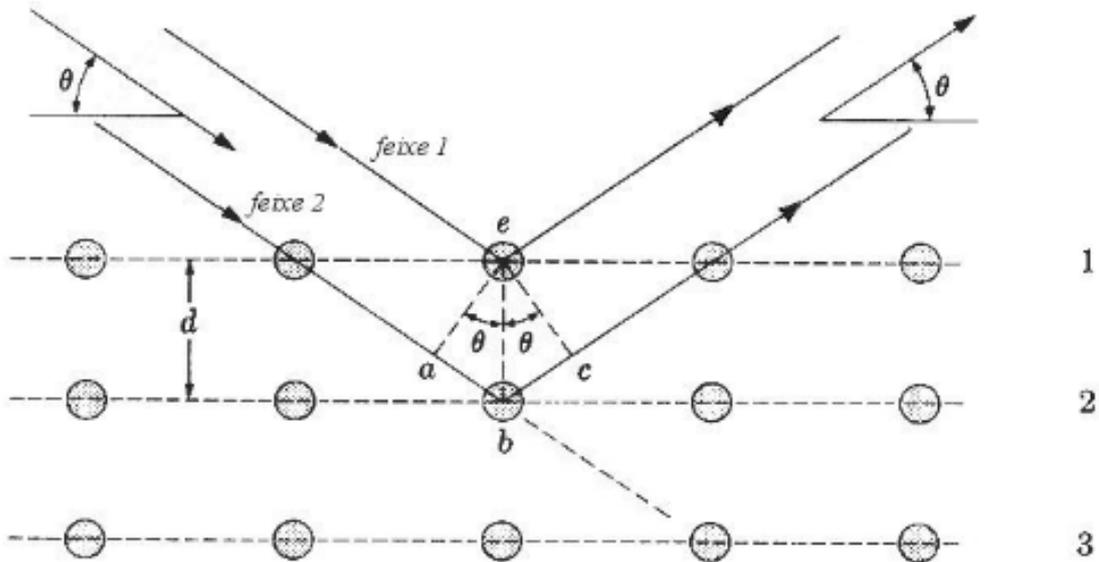


Figura 15: Interferência entre raios-X refletidos por planos de um cristal.

O feixe de raios difratados será composto da interferência entre os raios refletidos que podem se reforçar mutuamente ou se cancelar. A condição para que essa interferência seja construtiva é dada pela diferença de caminho entre os raios incidentes 1 e 2 e os seus respectivos raios espalhados:

$$\overline{ab} + \overline{bc} = d\sin\theta + d\sin\theta = 2d\sin\theta. \quad (3.1)$$

A interferência entre os raios refletidos será construtiva se a diferença de fase entre ambos for nula, isto acontece quando a diferença de caminho dada por 3.1 for um múltiplo inteiro do comprimento de onda:

$$2d\sin\theta = n\lambda. \quad (3.2)$$

Esta equação é conhecida como a lei de Bragg, onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda do raios-X, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência. A lei de Bragg também pode ser escrita como:

$$\lambda = \frac{2d\sin\theta}{n}. \quad (3.3)$$

Finalmente, para satisfazer a lei de Bragg e termos interferências construtivas podemos variar o comprimento de onda λ ou o ângulo de incidência θ do raios-X. No presente trabalho foi mantido constante o comprimento de onda do raios-X enquanto se fez uma varredura no ângulo de incidência, tanto na medida para determinar os parâmetros de rede e confirmar a sua composição usando o pó do cristal, quanto para determinar a orientação do monocristal. A Figura 16 ilustra um esquema básico de funcionamento de um difratômetro de raios-X. Durante a realização das medidas a amostra é girada de um ângulo θ , enquanto o detector é girado de um ângulo 2θ . Quando a condição de Bragg é satisfeita temos um pico no sinal do detector e é então gerado um gráfico da intensidade destes picos em função do ângulo 2θ , conforme os difratogramas apresentados no próximo capítulo. Sabendo-se o valor do comprimento de onda do raios-X usado e o ângulo 2θ em que o pico é obtido, podemos determinar o espaçamento entre os planos cristalinos que geraram este pico.

Para um cristal ortorrômbico, a distância interplanar d é dada por:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.4)$$

onde h , k e l são os índices de Miller que identificam os planos¹ e a , b e c são os parâmetros do cristal ortorrômbico [83]. Usando as equações 3.3 e 3.4 também é possível determinar os índices dos planos cristalinos correspondentes a cada um dos picos, se forem conhecidos os parâmetros de rede do cristal. O programa de *software PowderCell* para Windows, que gerou o gráfico da Figura 17, usou os parâmetros de rede do cristal do arquivo cif da L-alanina+ácido oxálico para determinar os índices de Miller de cada pico do difratograma.

¹Os índices de Miller são números inteiros que correspondem ao inverso do valor em que o plano corta os eixos do cristal. Para maiores detalhes consulte a referência [82].

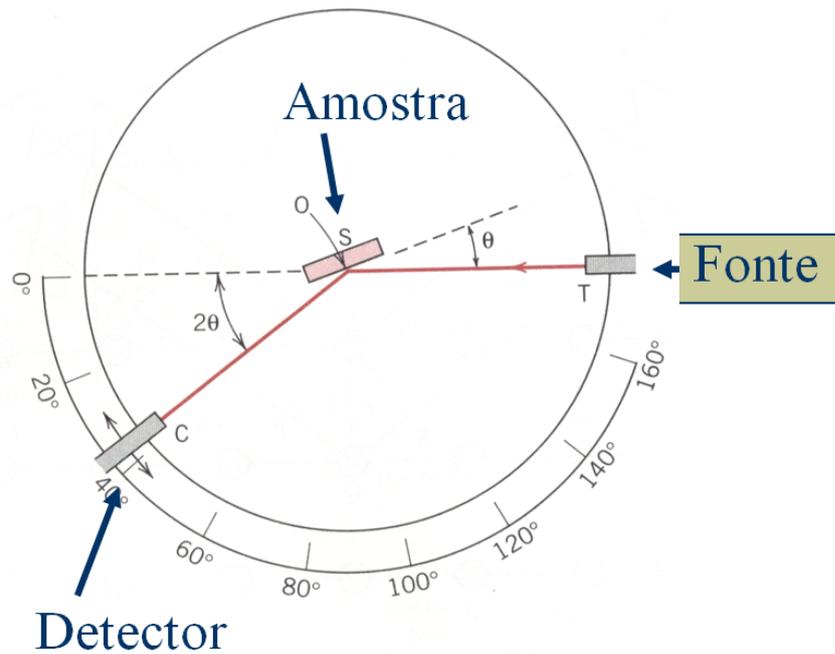


Figura 16: Esquema simplificado do funcionamento de um difratômetro na geometria Bragg-Brentano.

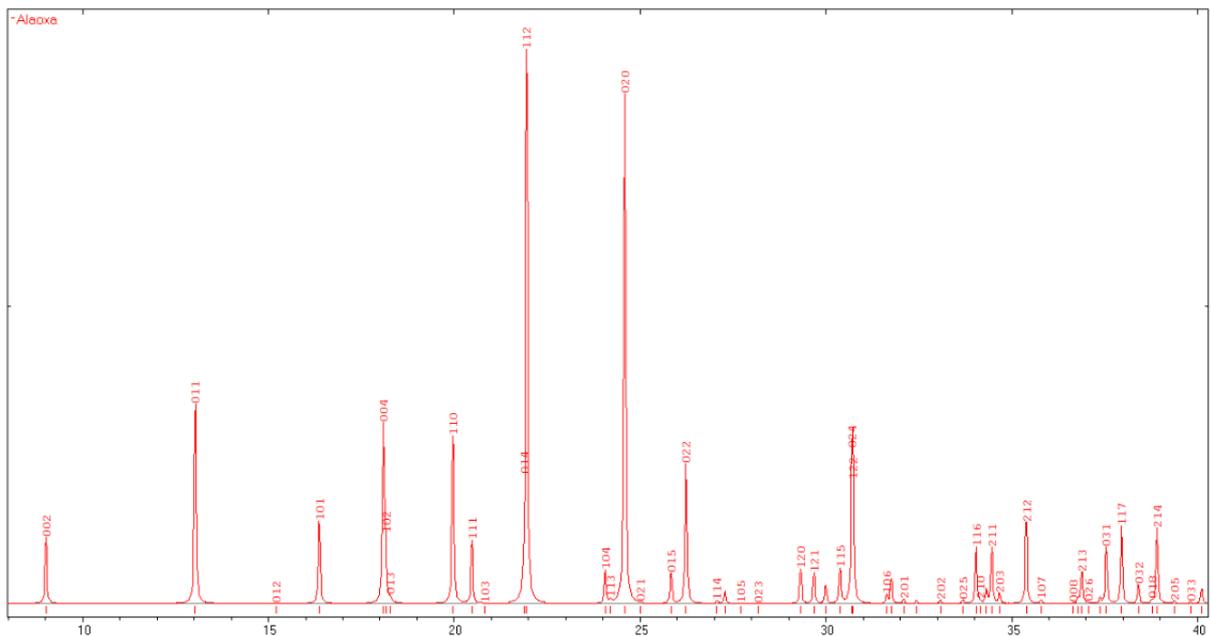


Figura 17: Difratograma de Raio-X do cristal de L-alanina+ácido oxálico gerado por programa de *software* a partir de dados da referência [1]. O eixo-x é dado em termos do ângulo de Bragg 2θ e o eixo-y é a intensidade em unidade arbitrária.

3.3.1 Difração de Raios-X à Temperatura Ambiente

Para a análise de Difração de Raios-X, o policristal foi preparado pela pulverização das amostras em um almofariz de ágatha. As medidas foram realizadas no laboratório

multidisciplinar do Centro de Ciências Sociais Saúde e Tecnologia (CCSST) da UFMA – localizado em Imperatriz/ MA. Para tanto foi usado um difratômetro de policristais da marca Rigaku (modelo MiniFlex II) com geometria Bragg-Brentano e monocromador de grafite. Os parâmetros de operação do equipamento foram os seguintes: tensão de 40 kV, corrente de 30mA, com radiação $K_{\alpha 1}$ do cobre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$); o intervalo angular de varredura foi de 2° a 60° em 2θ e com passo de $0,02^\circ/\text{segundo}$. As Figuras 18 e 19 mostram as fotos do difratômetro usado com o detalhe, Figura19, do goniômetro do difratômetro responsável pela varredura angular do experimento.



Figura 18: Difratômetro de Raios-x, modelo Rigaku MiniFlex II, usado para caracterização do cristal.

Para a orientação do monocristal foi utilizado o mesmo equipamento. Basicamente o processo consiste em colocar o monocristal sobre o suporte do goniômetro e com o auxílio do detector determinar a posição do plano cristalográfico, pré-selecionado, que satisfaça a condição de Bragg. A Figura 20 expõe uma das superfícies do cristal, que foi identificada através do difratômetro de raios-X como correspondente ao plano (002) do cristal, portanto o eixo cristalográfico c deste cristal é perpendicular à página. Posteriormente foi identificado a face (200) e conseqüentemente os eixos cristalográficos a e b . A Figura 21 mostra o gráfico da difração de raios-x sobre a superfície da amostra mostrada na foto,



Figura 19: Detalhe mostrando o goniômetro do Difratorômetro de Raios-x, modelo Rigaku MiniFlex II.

por comparação com o difratograma da figura 17 pode-se identificar os picos dos planos e o eixo do cristal. A diferença básica em se efetuar a medição em policristais e monocristais é que no pó (policristal) temos microcristais orientados em todas as direções possíveis, portanto os raios-X interagem com todos os planos cristalinos possíveis, por outro lado no monocristal a interação ocorre somente com aqueles planos expostos ao raios-X.

Para uma melhor visualização e orientação da disposição dos eixos cristalográficos, fez-se uso do esquema gráfico da morfologia do cristal de L-alanina com ácido maleico feito por S. A. Dhas et al. [7], conforme mostra a Figura 22. A amostra do monocristal que foi orientada possui características muito semelhantes a esta, com a mesma disposição dos eixos e com a direção de crescimento na direção do eixo a. A superfície (002) do monocristal da Figura 20 tem uma largura muito pequena pra ser visualizada na foto, mas ela é plana retangular e paralela à página.

3.3.2 Difração de Raios-X em Função da Temperatura

Como uma técnica auxiliar para o estudo das transições de fase em função da temperatura, foi realizada a medida de difração de raios-X do policristal da amostra a diferentes temperaturas no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais da UNICAMP. A região de temperaturas estudada foi de 180 a -180°C . Para as medidas com temperatura foi usando um difratômetro de policristais Philips com radiação de Cu, K_{α} ($\gamma = 1.54056$)Å e monocromador de grafite, usando tensão de 40 KV, corrente de 30mA, operando com uma câmara de temperatura Anton-Paar TTK450 acoplada, As varreduras foram real-



Figura 20: Foto de um dos exemplares de cristal de L-alanina com ácido oxálico crescido neste trabalho, a face mostrada corresponde ao plano (002), então o eixo c é perpendicular à página.

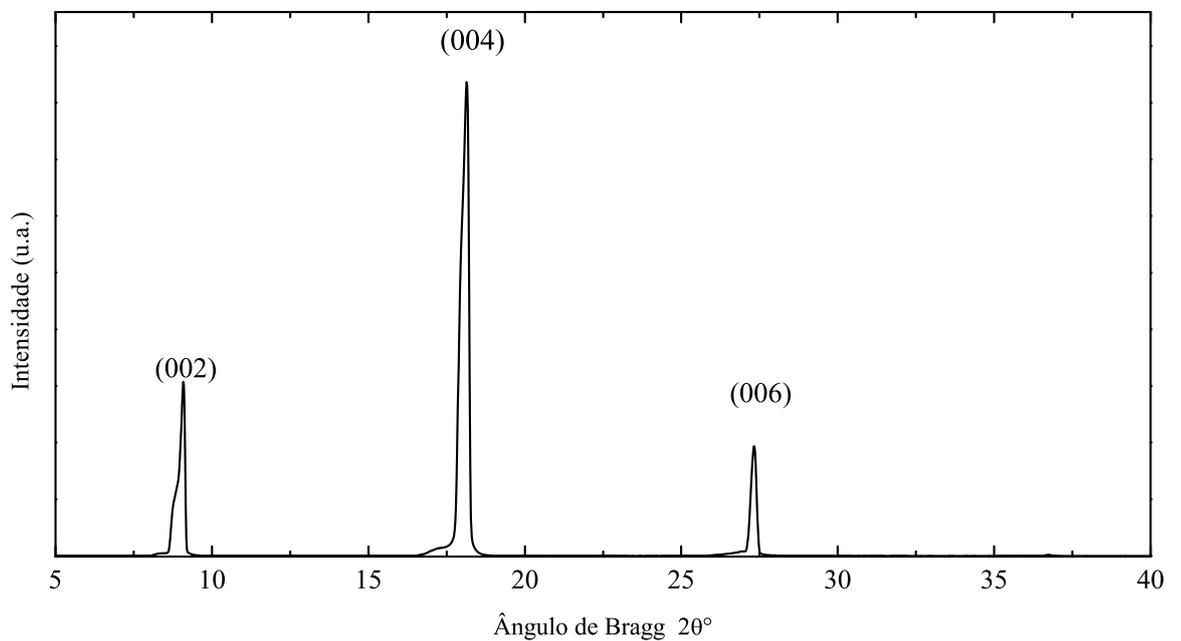


Figura 21: Difratoograma do monocrystal de L-alanina+ácido oxálico identificando o eixo cristalográfico mostrado na Figura20.

izadas no intervalo de 10° a 40° em 2θ e com passo de $0,02^\circ/\text{segundo}$. A Figura 23 mostra ilustrativamente os difratogramas em diferentes temperaturas, onde é possível

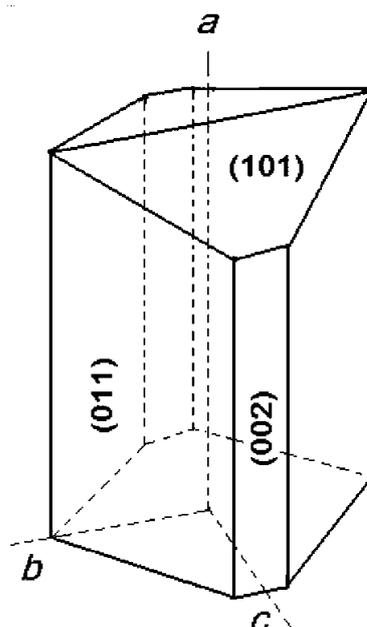


Figura 22: Morfologia do cristal de L-alanina com ácido maleico segundo a referência [7], a disposição dos eixos do cristal de L-alanina com ácido oxálico encontrados neste trabalho são semelhantes.

observar o deslocamento de alguns picos em função da temperatura e conseqüentemente de alguns planos de difração do cristal. As medidas de difração de raios-X foram analisadas com método de Rietveld, utilizando o *software* livre para uso acadêmico EXPGUI (GSAS). Foram usados como dados de entrada no programa acadêmico EXPGUI (GSAS) os parâmetros de rede encontrados na literatura para o cristal [1]. No próximo capítulo uma discussão minuciosa a respeito desses resultados será fornecida.

3.4 Espectroscopia no Infravermelho

Com a espectroscopia de absorção no infravermelho é possível se determinar os grupos funcionais de uma amostra devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular [84]. Cada grupo absorve somente radiação de determinadas frequências na região do infravermelho, que correspondem a seus respectivos modos normais de vibrações. Portanto, plotando a intensidade de radiação absorvida versus frequência, temos um gráfico capaz de caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de uma amostra desconhecida e seus modos de vibração. O espectrograma vibracional assim obtido é constituído de uma série de bandas cujas posições são usualmente apresentadas em número de ondas.

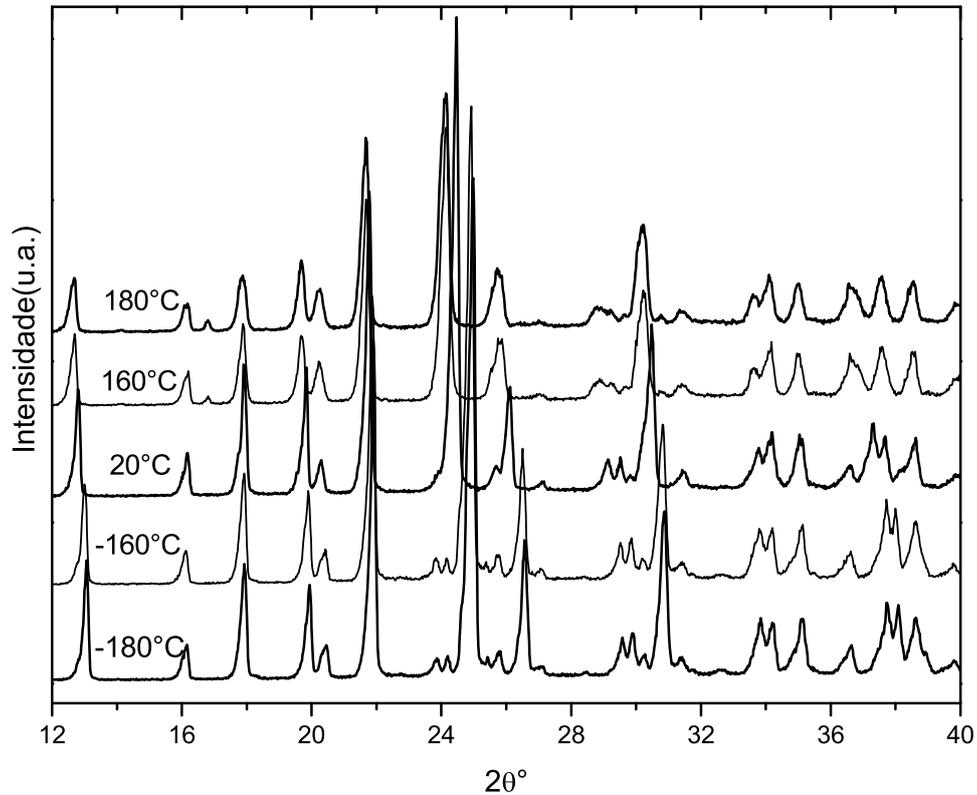


Figura 23: Difratoograma de Raios-X do cristal de L-alanina+ácido crescido neste trabalho.

Durante a medida a amostra absorve parte da radiação infravermelha incidente e transmite o restante, e a intensidade da banda pode ser medida pela transmitância ou pela absorvância. A transmitância é definida pela razão entre a energia transmitida e a energia incidente na amostra e a absorvância é o logaritmo na base dez do recíproco da transmitância:

$$T = \frac{E_t}{E_i}; \quad (3.5)$$

$$A = \log_{10} 1/T. \quad (3.6)$$

onde T=transmitância, E_t = energia transmitida, E_i =energia incidente, A= absorvância [85].

Utilizando a teoria de grupo e a simetria da molécula é possível se descrever os seus modos normais de vibração, se prever a quantidade destes modos de vibrações e quais são ativos na espectroscopia Raman ou na espectroscopia no infravermelho [86, 87]. Embora

Tabela 3: Regiões espectrais do infravermelho.

Região	Número de onda (cm^{-1})	Comprimento de onda (μm)	Frequência(Hz)
Próximo (FTNIR))	12800 a 4000	0,78 a 2,5	$3,8 \cdot 10^{14}$ a $1,2 \cdot 10^{14}$
Médio (FTMIR)	4000 a 200	2,5 a 50	$1,2 \cdot 10^{14}$ a $6,0 \cdot 10^{12}$
Distante (FAR)	200 a 10	50 a 1000	$6,0 \cdot 10^{12}$ a $3,0 \cdot 10^{11}$

ambas as espectroscopias estejam relacionadas às vibrações moleculares, os mecanismos básicos de sondagem destas vibrações são essencialmente distintos um do outro. Em decorrência disso, os espectros obtidos apresentam diferenças significativas: há picos que aparecem num tipo de espectroscopia e são completamente ausentes em outro, e em casos de ocorrência de um mesmo pico nos espectros Raman e no infravermelho observa-se que o seu tamanho relativo nos espectros é muito diferente. Assim a espectroscopia no infravermelho constitui-se numa importante técnica para a caracterização de materiais e com a introdução de espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) melhorou-se a qualidade dos espectros no infravermelho e minimizou-se o tempo necessário para obtenção de dados [85].

A região do espectro eletromagnético que corresponde a radiação infravermelha encontra-se aproximadamente entre 12800 cm^{-1} a 10 cm^{-1} ($0,7\mu m$ a $1000\ \mu m$, sendo que a região mais usada na caracterização de materiais está situada entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , conhecida como região do infravermelho médio. Usualmente se divide a espectro infravermelho nas seguintes regiões: infravermelho distante ou longínquo (FAR, do inglês, Far IR), infravermelho médio (FTMIR, do inglês, Mid IR) e infravermelho próximo (FTNIR, do inglês, Near IR), conforme mostrado na Tabela 3.

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional². Somente nessas situações, o campo elétrico variável da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. Dito de outra forma o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais[88].

Há dois tipos básicos de instrumentos de medida do espectro de absorção no infravermelho, ou espectrômetro de infravermelho, os dispersivos e os de transformada de Fourier

²O momento de dipolo μ é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga

(FT). As medidas obtidas pelos dois tem as mesmas características, porém o espectrômetro com transformada de Fourier produz resultados com muito mais rapidez e precisão do que os dispersivos [85]. No espectrômetro dispersivo o detector registra as intensidades dos feixes absorvidos pela amostra variando-se a frequência do feixe infravermelho através de um monocromador, portanto determina as frequências da radiação incidente na amostra que foram absorvidas e as que não foram absorvidas. Por outro lado, o espectrômetro de infravermelho de transformada de Fourier registra um interferograma, que é um gráfico de intensidade dos picos de interferência resultantes da superposição de ondas eletromagnéticas em função do tempo, e por aplicação de transformadas de Fourier obtém-se o espectro da frequência idêntico ao dispersivo. Os espectrofotômetros FTIV são mais baratos do que os convencionais porque é mais simples construir um interferômetro do que um monocromador. Em adição, a medida de um único espectro é bem mais rápida nessa técnica porque as informações de todas as frequências são colhidas simultaneamente. Isso permite que se faça múltiplas leituras de uma mesma amostra e se tire a média delas, aumentando assim a sensibilidade da análise. Devido às suas várias vantagens, a maioria dos espectrofotômetros de infravermelho modernos são de FTIV.

3.4.1 Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier

Neste trabalho foram realizadas medidas de espectroscopia no infravermelho usando um espectrofotômetro de transformada de Fourier na região de frequência do infravermelho longínquo (FAR), portanto nesta secção faremos uma breve descrição dos princípios de seu funcionamento. O equipamento utilizado, mostrado na Figura 24, é um espectrofotômetro de infravermelho de transformada de Fourier (FT-IR) modelo VERTEX 70, com módulo Raman RAMII BRUKER acoplado. As medidas foram realizadas no modo de transmissão, na faixa de 700-10 cm_{-1} (FAR), com resolução de 4 cm_{-1} . Para esta faixa de medida, as amostras foram compactadas com polietileno de alta densidade (0,3 g de PEAD para 0,003 g amostras) para obtenção de uma pastilha.

A estrutura de funcionamento de um espectrômetro de transformada de Fourier é baseada na utilização do interferômetro de Michelson, que controla a interferência entre os raios provenientes da fonte. O interferômetro consiste basicamente de uma fonte de raios, dois espelhos planos perpendiculares entre si, sendo um fixo e outro móvel, e um divisor de raios que essencialmente é um espelho plano semitransparente que tem a função de transmitir parcialmente a radiação incidente para o espelho móvel e simultaneamente refletir o restante da radiação para o espelho fixo. Portanto a radiação emitida é dividida



Figura 24: Foto do espectrômetro de absorção de Infravermelho longínquo (FAR) por transformada de Fourier, do Departamento de Física da UFC.

em dois raios perpendiculares, que sofrem reflexão ao incidirem em ambos os espelhos e ao retornarem ao divisor de raios se recombina. A Figura 25 ilustra o funcionamento do interferômetro de Michelson.

O reencontro dos dois raios gera uma interferência que depende da diferença dos caminhos percorrido pelos dois raios e do comprimento de onda do raio emitido pela fonte. Se a posição do espelho móvel é tal que o raio incidente sobre ele percorre a mesma distância que o raio incidente sobre o espelho fixo antes de chegar ao divisor de

raios, ou se a diferença entre as distâncias é um múltiplo inteiro do comprimento de onda ($\delta = n\lambda$, $com\ n = 0, 1, 2, \dots$), então os dois raios estarão em fase e a interferência entre eles será construtiva. Neste caso a radiação incidente sobre o detector tem um pico máximo de energia. Por outro lado, se a posição do espelho móvel é tal que a diferença entre os caminhos percorridos pelos dois raios é um múltiplo semi-inteiro do comprimento de onda ($(n + 1/2)\lambda$), então os dois raios estarão completamente fora de fase entre si e a interferência gera uma radiação com um mínimo de intensidade.

Considerando que uma onda monocromática com intensidade I_0 e comprimento de onda λ é emitida pela fonte de raios infravermelhos, então a intensidade da radiação que chega ao detector, $I(\delta)$, é dada por

$$I_k(\delta) = 2I_{0k}(1 + \cos(2\pi k\delta)). \quad (3.7)$$

I_{0k} é a intensidade do raio incidente, com o número de onda k dado por

$$k = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}, \quad (3.8)$$

onde λ e ν são o comprimento de onda e a frequência do raio infravermelho incidente, c é a velocidade da luz no vácuo e δ é a diferença de caminho percorrido pelos dois raios antes de se recombinarem no divisor de raios. Então, um interferograma é gerado à medida que o espelho móvel desloca-se para novas posições. Na Figura 25 estão representadas quatro posições diferentes do espelho móvel, com as distâncias medidas em função do comprimento de onda e suas respectivas contribuições para a intensidade total da onda.

No espectrofotômetro FTIR usa-se uma fonte de radiação policromática que emite raios com frequências ao longo da região do infravermelho, e o interferômetro gerado pode ser interpretado como a soma de todas as ondas que passam pela amostra e são detectadas no detector. Como exemplo, a Figura 26 mostra o interferograma resultante de uma fonte de duas frequências, que é calculado pela soma algébrica das duas funções correspondendo a cada uma das ondas individuais da fonte. Portanto, considerando uma fonte contínua de infravermelho, a soma das funções da equação anterior torna-se uma integral:

$$I(\delta) = 2 \int_0^{\infty} I_0(k) dk + 2 \int_0^{\infty} I_0(k) \cos(2\pi k\delta) dk. \quad (3.9)$$

O primeiro termo desta última equação é constante, no entanto é o segundo termo que origina o interferômetro pela interferência construtiva e/ou destrutiva dos raios:

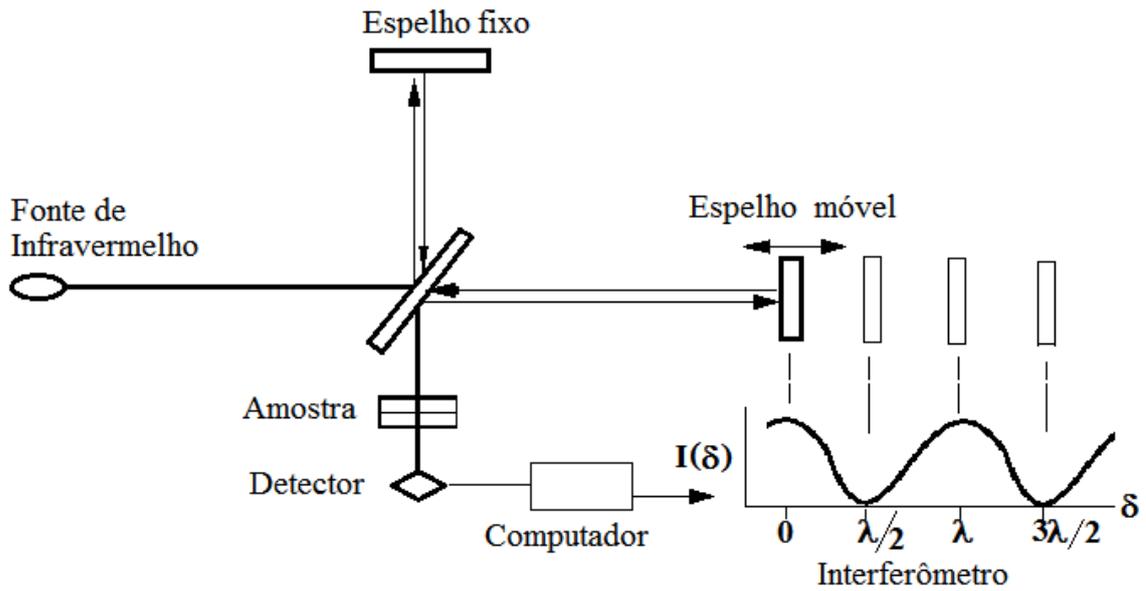


Figura 25: Componentes básicos de um espectrômetro de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR).

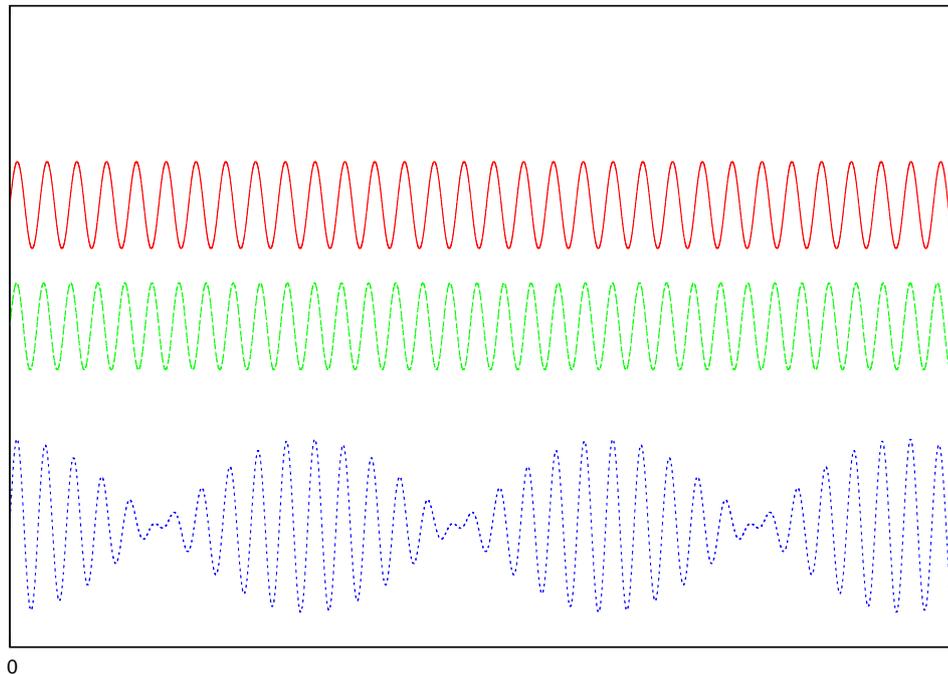


Figura 26: Interferograma originado por uma fonte emissora de duas ondas de frequências diferentes. A função em azul é resultado da soma das duas ondas na parte superior da figura.

$$I(\delta) = 2 \int_0^{\infty} I_0(k) \cos(2\pi k \delta) dk. \quad (3.10)$$

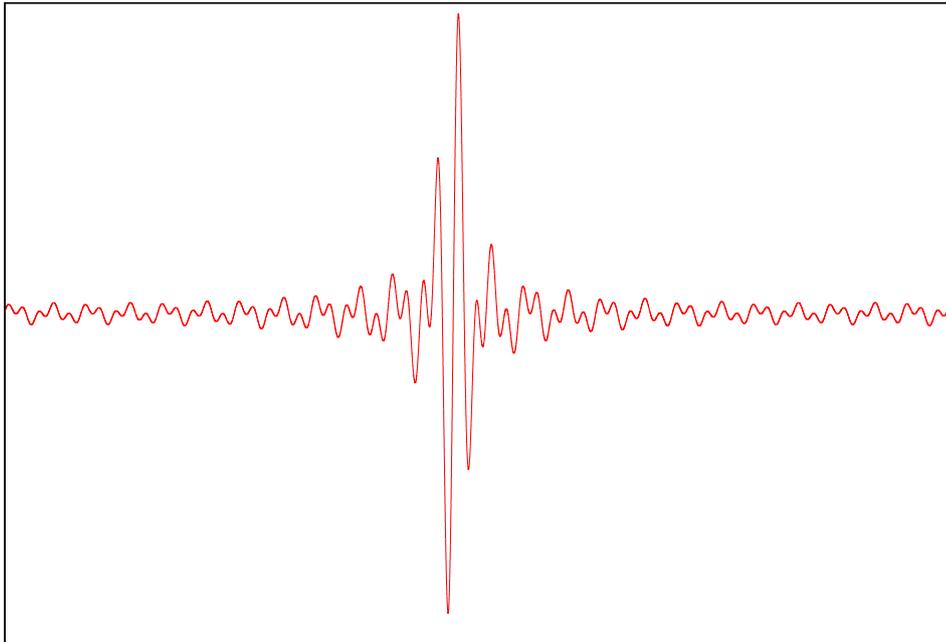


Figura 27: Interferograma de uma fonte policromática.

Esta equação é a soma de todas as ondas de diferentes amplitudes e frequências que chegam ao interferômetro e contém todas as informações da amostra fornecidas pelo espectrômetro. A Figura 27 ilustra um interferograma típico de uma fonte de infravermelho. Então essas informações são convertidas em um espectro, que relaciona as frequências dos raios com suas respectivas intensidades, através da aplicação da transformada de Fourier. Portanto o espectro toma a seguinte forma

$$I(k) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi k\delta) d\delta. \quad (3.11)$$

Assim, encontra-se um espectro da intensidade dos raios $I(k)$ como função do número de onda k ou da frequência $\nu = k.c$ do raio infravermelho. Diferentemente do espectrômetro dispersivo, no espectrômetro FTIR todos os sinais da fonte com diferentes frequências alcançam o detector simultaneamente. Essa característica torna possível a obtenção de todo o espectro de uma só vez e, com essa economia de tempo, é possível aumentar o número de varreduras para melhorar a razão sinal/ruído.

3.5 Medidas de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma importantíssima técnica de caracterização utilizada na determinação de simetrias de compostos, na classificação dos modos normais de vibração, identificação de espécies químicas como também na obtenção de informações quantitativas sobre as forças intermoleculares, intramoleculares, tamanho de ligações e outros parâmetros estruturais de moléculas no estado fundamental ou excitado [89].

As medidas de espalhamento Raman apresentadas nesta Tese foram realizadas utilizando-se um sistema micro - Raman preparado para a geometria de retroespalhamento num espectrômetro triplo da Jobin - Yvon T64000 equipado com um detetor do tipo CCD (coupled charge device), o qual é resfriado à nitrogênio líquido. O sistema para medida dos espectros Raman é constituído de uma fonte de radiação monocromática, um dispositivo apropriado para suportar a amostra, um espectrômetro para dispersão da radiação espalhada, e um dispositivo de detecção da luz que, como descrito anteriormente, foi um sistema CCD. Para excitação da amostra utilizamos um laser de argônio Coherent modelo 70c operando na linha 514,5 nm. O feixe do laser foi focalizado utilizando-se um microscópio Olympus equipado com uma lente de distância focal $f = 20,5$ mm e abertura numérica 0,35.

Vamos fazer uma rápida descrição do coração do equipamento utilizado nas medidas de espalhamento Raman, que é exatamente o espectrômetro T64000. Após a luz ser espalhada pela amostra ela penetra a entrada do espectrômetro atravessando a primeira fenda, chamada de fenda de entrada, sendo a seguir dispersada por uma grade de difração G1. A fenda de saída do primeiro monocromador é a fenda de entrada do segundo monocromador, que seleciona radiação com comprimentos de onda entre λ_1 e λ_2 . Então, esta radiação atinge uma segunda grade de difração G2 que recombina toda a radiação dispersada sobre uma terceira fenda. Este processo produz uma radiação novamente policromática, mas limitada ao intervalo espectral $\lambda_1 - \lambda_2$. Esta última radiação é dispersada por uma grade de difração G3, sendo finalmente direcionada ao detector.

A Figura 28 apresenta um esquema geral da configuração utilizada, conhecida como configuração de modo subtrativo, também denominado de duplo subtrativo + espectrógrafo. Os dados obtidos foram arquivados em um computador que se encontra conectado ao espectrômetro. Posteriormente, os espectros foram analisados pelos programas convencionais normalmente utilizados, Origin e Peakfit.

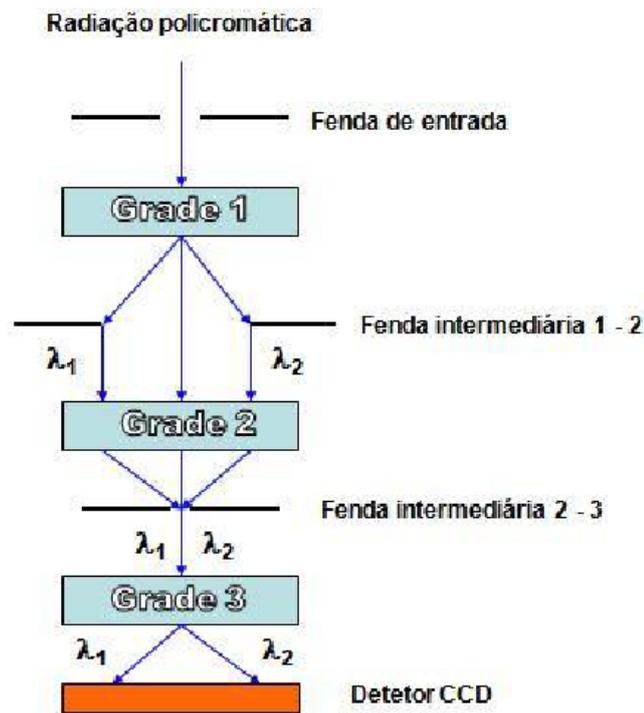


Figura 28: Representação esquemática do espectrômetro T64000 utilizado nos experimentos desta Tese.

3.5.1 Sistema para medidas a baixas temperaturas

Para a realização de medidas a baixas temperaturas foi utilizado um sistema de vácuo constituído por uma bomba de auto-vácuo turbomolecular da Edwards modelo EXT 70H 24V, que tem a capacidade de atingir vácuo de até $2,0 \cdot 10^{-7}$ mbar. Para o resfriamento da amostra o sistema de criogenia foi composto por um criostato da APD Cryogenics modelo THMS 600 acoplado a um compressor de gás hélio de ciclo fechado também da APD modelo HC-2.

O conjunto descrito acima permite baixar a temperatura da amostra em estudo desde 300 K até valores próximos de 10 K. Para se determinar exatamente os valores de temperatura durante o experimento utilizou-se um controlador da Lake Shore modelo 330, que trabalha com precisão $\pm 0,1$ K. Uma fotografia do criostato é apresentada na Figura 29(a), enquanto que a Figura 29(b) apresenta uma visão geral dos equipamentos utilizados nos experimentos cujos resultados são apresentados no Capítulo 4.

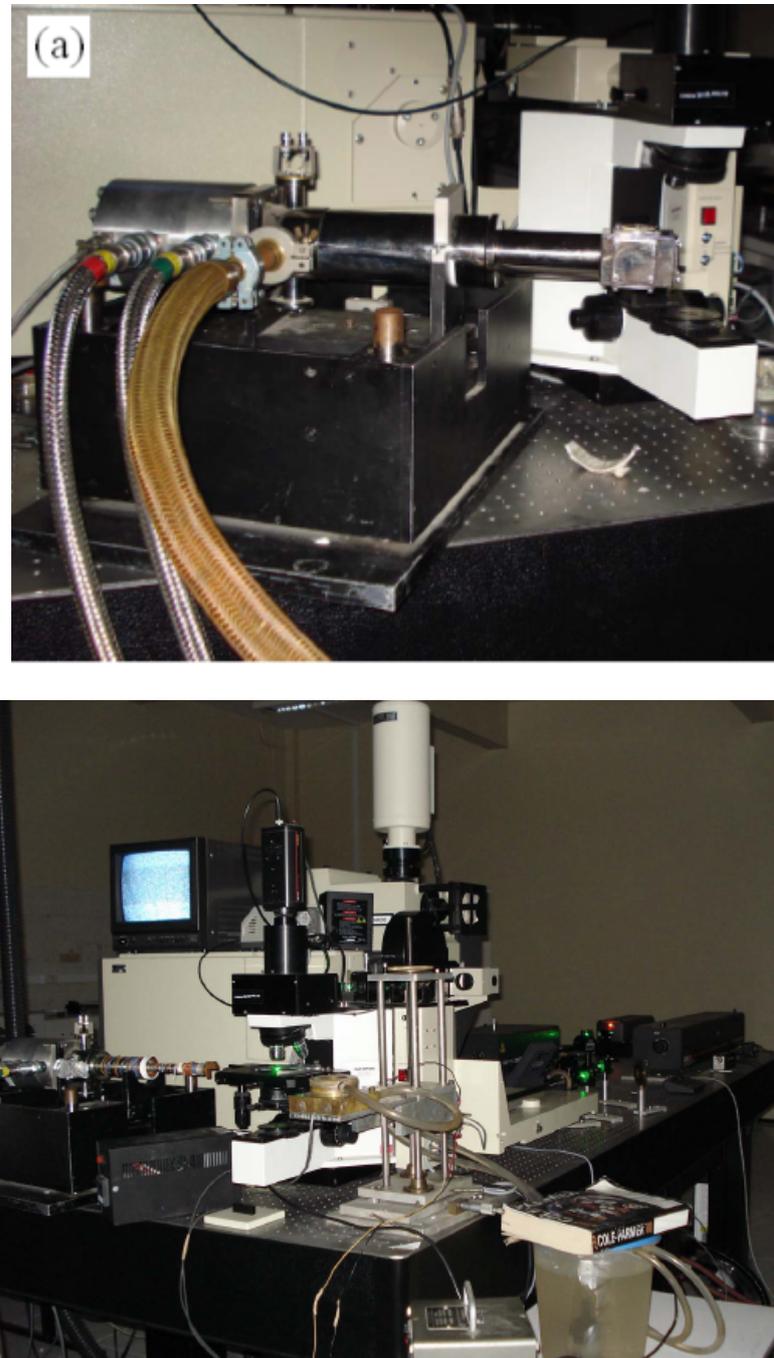


Figura 29: (a) Foto do dedo frio com as mangueiras ligadas à bomba de vácuo e ao sistema de refrigeração; (b) vista do espectrômetro T64000 utilizado nos experimentos desta Tese, bem como do laser e outros acessórios necessários à realização de medidas de espectroscopia Raman (crédito das fotos: F.F. de Sousa).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos em cristais de L-alanina + ácido oxálico investigados com as técnicas de espectroscopia Raman, absorção infravermelho, difração de raios-X e dilatométrica, bem como são fornecidas as interpretações relativas a estes resultados.

4.1 Caracterização do cristal de L-alanina+ácido oxálico

Começamos este capítulo apresentando uma caracterização inicial do cristal de L-alanina+ácido oxálico. Para isso apresentamos dados de difração de raios-X à temperatura ambiente e medidas de calorimetria diferencial de varredura, análise térmica diferencial e termogravimetria. Estas últimas medidas, em vez de pretender esgotar o conhecimento do comportamento do cristal a altas temperaturas, pretende apenas aferir o valor da temperatura na qual o material sofre a transição de fase sólida-líquido e mostrar a ausência de água de cristalização.

A Figura 30 é o difratograma da amostra do cristal de L-alanina+ácido oxálico crescido neste trabalho. O padrão de difração de raio-X obtido da medida do policristal foi confrontado com o difratograma de raio-X obtido a partir do arquivo cif do cristal de L-alanina+ácido oxálico da referência [1].

A Figura 31, mostra os difratogramas obtidos no Laboratório da UFMA-Impertariz, no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais da UNICAMP, e o difratograma calculado pelo programa de *software Mercury* a partir dos dados da referência [1]. Da comparação, é notório a compatibilidade entre os difratogramas confirmando que ambos os cristais tem a mesma estrutura. É um cristal ortorrômbico pertencente ao grupo espacial $P2_12_12_1$ (D_2^4), com 4 moléculas por célula unitária. Como uma molécula de L-alanina+ácido oxálico possui 21 átomos, então uma célula unitária é constituída por 86

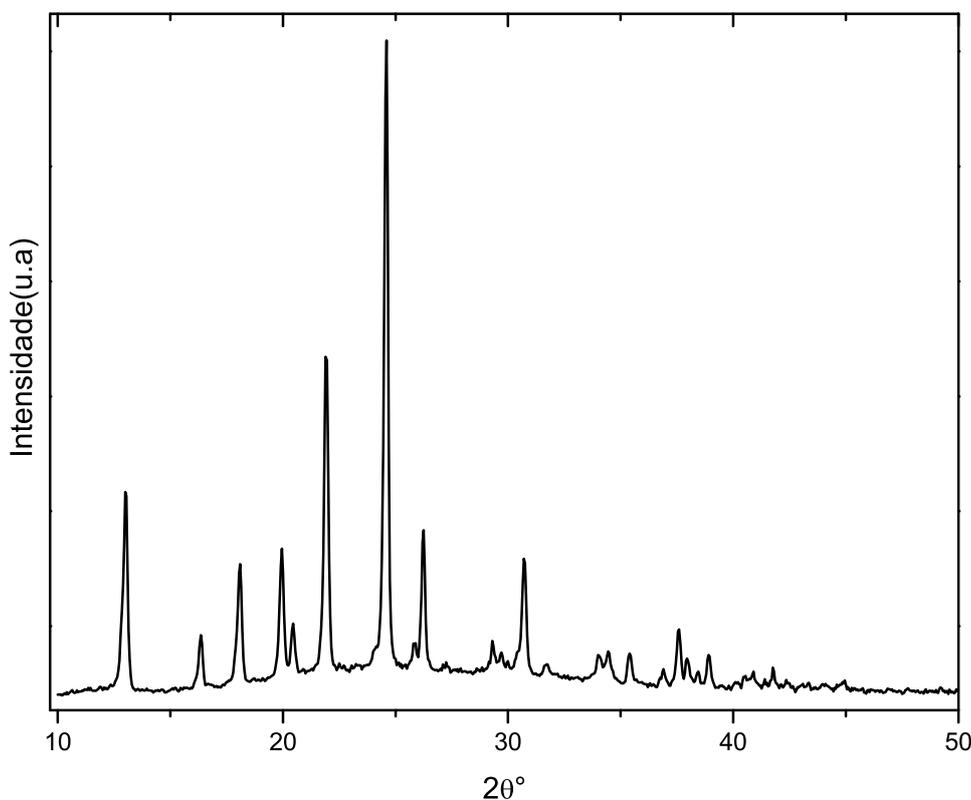


Figura 30: Difratoograma de Raio-X do cristal de L-alanina+ácido crescido neste trabalho.

átomos. As medidas de DRX foram analisadas com método de Rietveld, utilizando o *software* livre para uso acadêmico EXPGUI (GSAS).

A molécula de L-alanina, constituinte deste cristal, também cristaliza-se num sistema ortorrômbico de grupo espacial não-centro-simétrico $P2_12_12_1$. Uma comparação entre os parâmetros de célula do cristal de L-alanina pura e complexada obtido por diferentes autores é mostrada na Tabela 4. É evidente que a adição do ácido oxálico tem influenciado grandemente no volume quando comparado ao da L-alanina. No entanto o cristal permanece ortorrômbico em ambas as estruturas. Os dados cristalográficos obtidos no presente estudo estão em bom acordo com os reportados na literatura [79, 1].

A curva de decomposição térmica TG e o gráfico da análise térmica diferencial (DTA – differential thermal analysis) do cristal de L-alanina+ácido oxálico são mostradas nas figuras 32 e 33 respectivamente. Os ponto melting em torno de 190°C e o pico máximo da curva endotérmica próximo 198°C estão em excelente acordo com as referências [79], [92] e [80].

A análise de calorimetria exploratória diferencial foi realizada numa amostra de 6,400mg

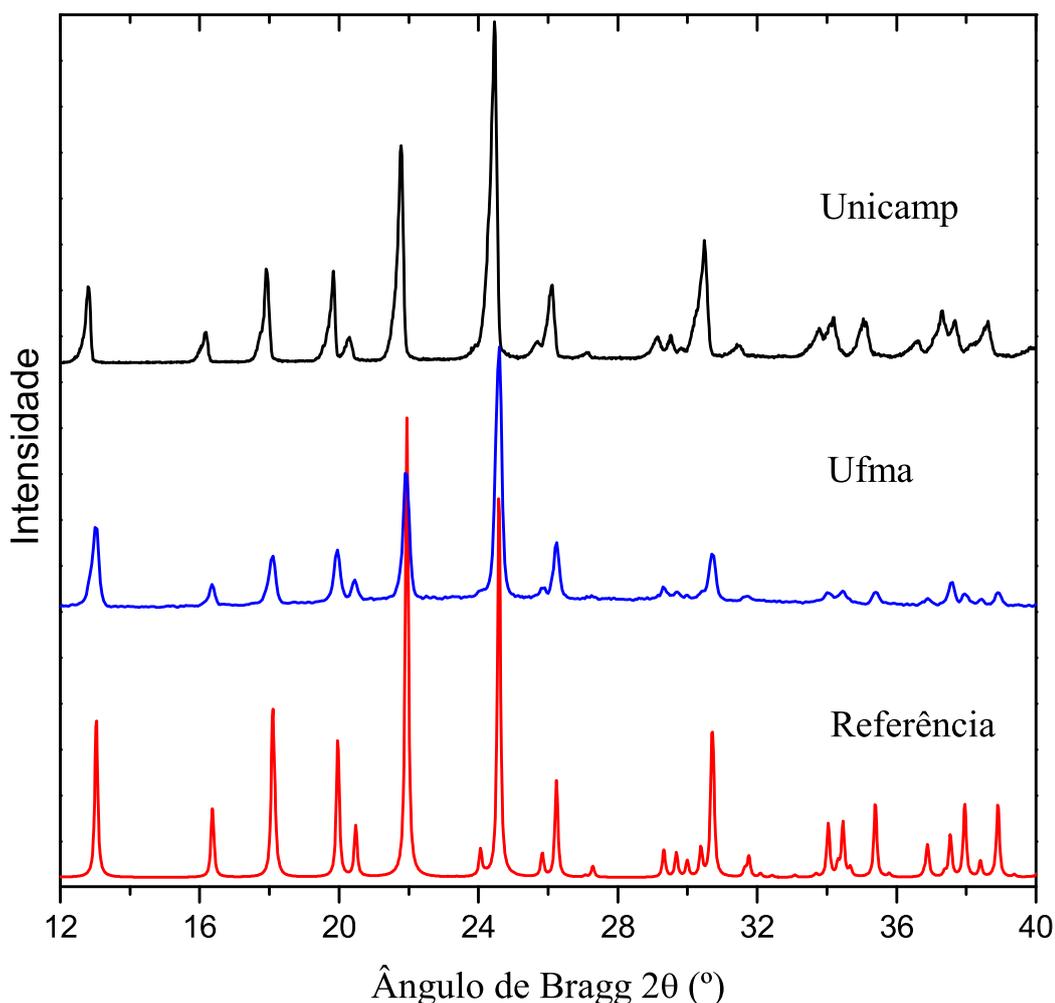


Figura 31: Comparação entre os difratogramas obtido neste trabalho e o difratograma calculado pelo programa de *software Mercury* a partir dos dados da referência [1].

do cristal de L-alanina+ácido oxálico no Laboratório de Física Aplicada (LFA) do Departamento de Física-UFC. O equipamento de análise DSC utilizado foi o modelo DSC 204 F1 da Netzsch, conduziu-se o experimento com uma taxa de aumento de temperatura de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ na região de temperatura entre 20°C e 300°C . A curva DSC obtida no experimento é mostrada na Figura 34 com um pico endotérmico máximo a uma temperatura de $198,7^\circ\text{C}$, correspondendo à região onde ocorre a fusão da amostra na curva TG.

É interessante e importante notar que é muito boa a estabilidade térmica do material até aproximadamente 190°C . Um outro aspecto importante de se notar é que nenhuma transição de fase ocorre antes do ponto melting do material e esta faixa de temperatura é particularmente interessante para aplicações de cristais em NLO. A ausência de água de cristalização na estrutura molecular é indicada pela ausência de perda de massa em torno

Tabela 4: Parâmetros da célula unitária do cristal de L-alanina+ácido oxálico e da L-alanina obtido por diferentes trabalhos de pesquisa usando difração de raio-x. Todos estes cristais são ortorrômbicos.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta (^{\circ})$	$\gamma (^{\circ})$	Volume (Å ³)
L-alanina ¹	6,032	12,343	5,784	90	90	90	430,636
L-alanina+ácido oxálico ²	5,642	7,251	19,629	90	90	90	803,245
L-alanina+ácido oxálico ³	5,670	7,264	19,713	90	90	90	812,154
L-alanina+ácido maleico ⁴	5,587	7,386	23,688	90	90	90	977,6

¹Referência [6]. ²Referência [90]. ³Este trabalho. ⁴Referência [91, 7].

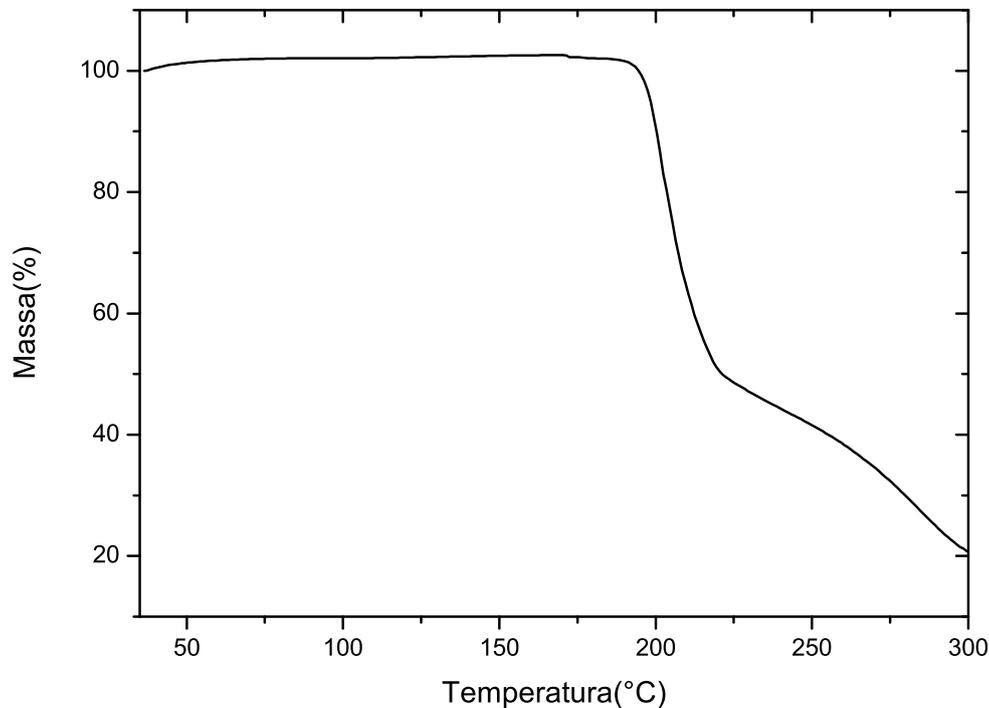


Figura 32: Curva termogravimétrica (TG) do cristal de L-alanina e ácido oxálico. O ponto de inflexão calculado na depressão da curva está a uma temperatura de 201,9°C

de 100°C na curva TG. Não há nenhuma decomposição até o ponto melting. Isto assegura a aplicabilidade do material para possíveis aplicações em lasers, onde o cristal tem que resistir a altas temperaturas. O pico endotérmico na curva DTA a 190°C representa o ponto melting da amostra. Após 190°C, há decomposição, ilustrada pela perda de massa na faixa de temperatura entre 192°C e 267°C onde gases como monóxido de carbono, dióxido de carbono e amônia podem ser liberados [78].

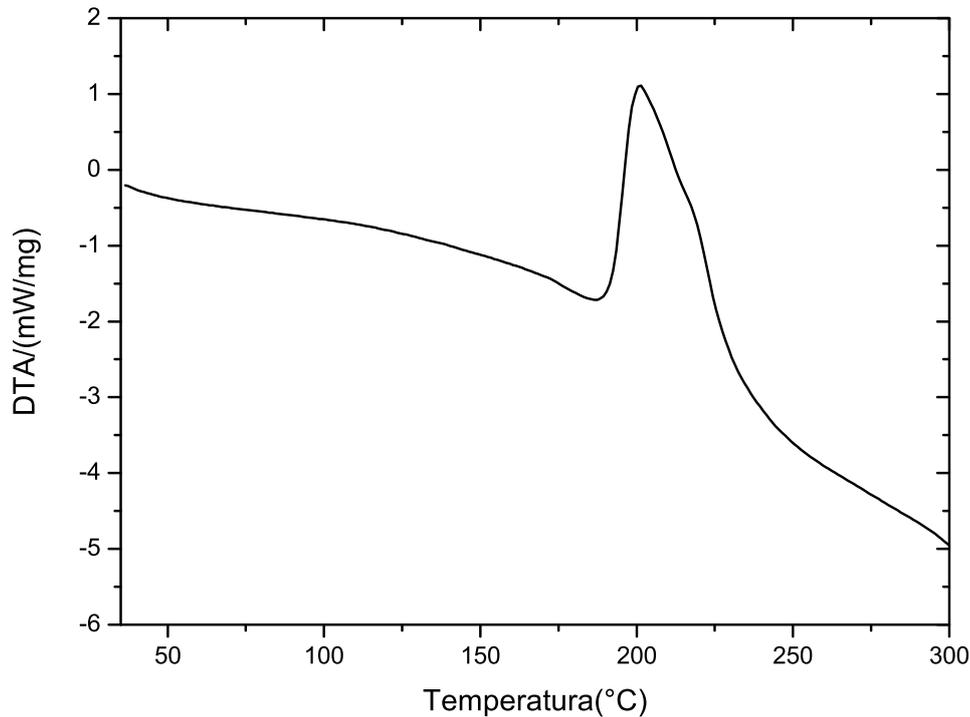


Figura 33: Análise Térmica diferencial (DTA) da L-alanina e ácido oxálico. O pico da curva ocorre a $200,9^{\circ}\text{C}$. O pico da máxima da curva está a uma temperatura de $200,9^{\circ}\text{C}$

Para complementar esta caracterização inicial apresentamos a seguir medidas de FAR-IR num cristal de L-alanina+ácido oxálico para diversas temperaturas. Observa-se uma pequena modificação nos modos de baixa frequência com a temperatura; esta modificação será melhor discutida quando se comentar os espectros Raman.

O espectro de infravermelho por transformada de Fourier para a l-alanina+ácido oxálico obtido neste trabalho, no laboratório do Departamento de Física da UFC, é mostrado na Figura 35 na região do infravermelho longínquo (FAR). São mostrados vários gráficos obtidos para diferentes valores de temperatura da amostra.

4.2 Modo normal com comportamento do tipo *soft-mode*

O cristal de L-alanina+ácido oxálico (LAOX) cristaliza-se numa estrutura ortorrômbica D_2^4 com quatro unidades $C_3H_8NO_2^+.C_2HO_4^-$ por célula unitária [1]. Lembramos nesse ponto que as regras de seleção para as componentes do tensor Raman no grupo pontual

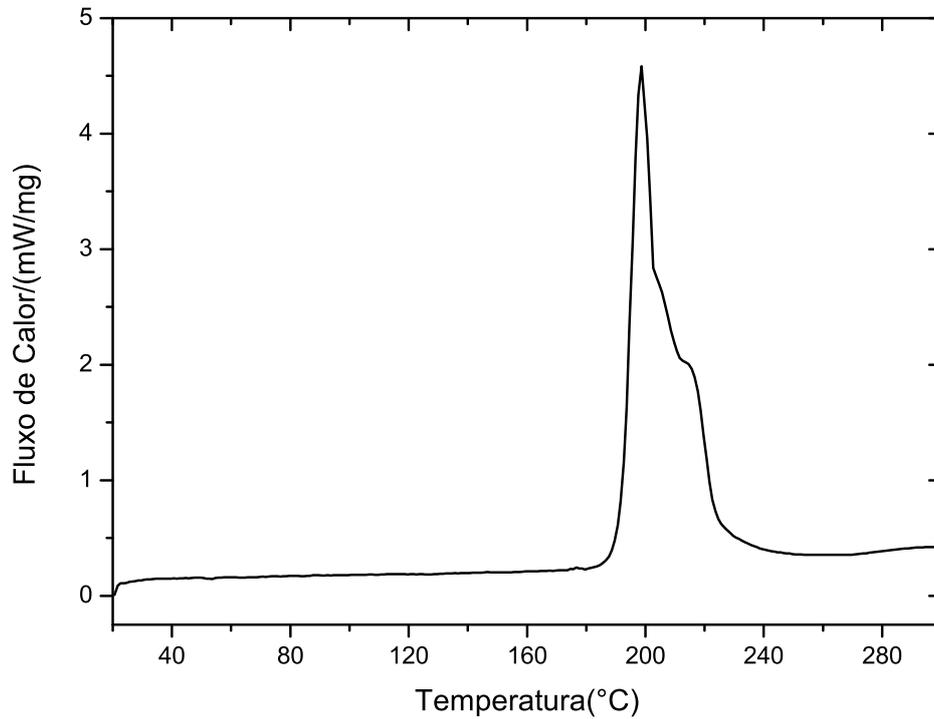


Figura 34: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do cristal de L-alanina e ácido oxálico.

D_2 mostram que α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} possuem simetria A , enquanto que a componente α_{xy} possui simetria B_1 , α_{xz} possui simetria B_2 e α_{yz} possui simetria B_3 . Todos os átomos na célula unitária ocupam sítios de simetria C_1 e a distribuição dos modos normais de vibração em termos das representações irredutíveis do grupo fator D_2 são:

$$\Gamma = 63(A + B_1 + B_2 + B_3). \quad (4.1)$$

Uma vez que os modos acústicos são distribuídos como $\Gamma = B_1 + B_2 + B_3$, então a distribuição dos modos óticos torna-se $\Gamma_{otico} = 63A + 62(B_1 + B_2 + B_3)$. Modos das representações irredutíveis B_1 , B_2 e B_3 são ativos no infravermelho e no Raman, enquanto que modos com simetria A são ativos apenas no Raman, como visto acima.

A Figura 36 apresenta a evolução dos modos Raman em função da temperatura do cristal de LAOX na região espectral entre 20 e 250 cm^{-1} na geometria de espalhamento C(AB)C, portanto modos com simetria B_1 . Como se sabe, a maior parte das bandas com frequências menores do que 200 cm^{-1} está associada aos chamados modos externos

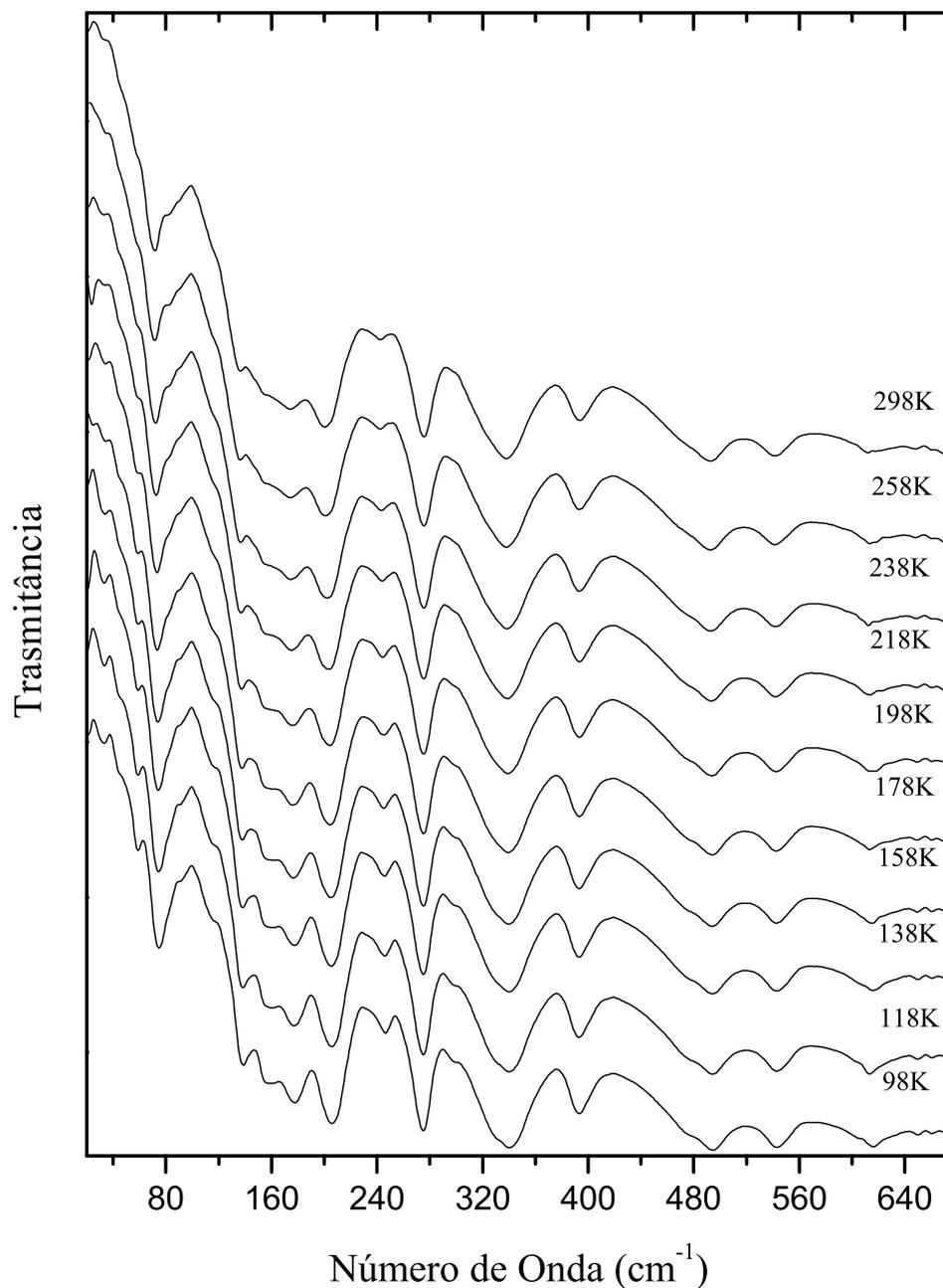


Figura 35: Espectro infravermelho da l-alanina+ácido oxálico para diferentes valores de temperatura.

do cristal, ou modos da rede. Estes modos são bastante importantes porque quando ocorre mudança de simetria na célula unitária, ocorrem também mudanças associadas a eles. Estas modificações podem ser (i) variação no número de modos, (ii) aumento ou diminuição abrupta de intensidades, (iii) modificações nas frequências ou mesmo (iv) descontinuidade nas curvas $d\omega/dT$, onde ω representa a frequência de um determinado

modo. Por conta dessa sensibilidade às mudanças de simetria, a observação dos modos da rede tem sido utilizada como uma interessante sonda no estudo de transições de fase. Por exemplo, num cristal de L-alanina associou-se o aparecimento de um modo da rede a uma transição de fase induzida por pressão em torno de 2,2 GPa [28]. Além disso, as duas bandas de mais baixa frequência possuem um comportamento anômalo a baixas temperaturas, sendo tal fenômeno originalmente interpretado como um acoplamento não linear entre modos óticos e modos acústicos [93]. Este aspecto ganha destaque nessa Tese porque a L-alanina é um constituinte importante do cristal aqui estudado.

No espectro obtido a 290 K observa-se a existência de pelo menos sete picos que podem ser associados a vibrações da rede. É interessante destacar as duas bandas com frequências inferiores a 50 cm^{-1} . Um dos modos possui frequência de 26 cm^{-1} e o outro possui frequência de 35 cm^{-1} . Estes valores são bem inferiores às frequências dos modos óticos de mais baixa energia da L-alanina pura que ocorrem exatamente em 42 e 48 cm^{-1} [93]. Assim como acontece com os dois modos de baixa energia na L-alanina, o comportamento do dubleto $26/35\text{ cm}^{-1}$ no cristal de LAOX, quando ele é resfriado, também apresenta aspectos de destaque.

Um fato inicial que precisa ser destacado está relacionado com a banda de mais baixa energia, ou seja, aquela que possui frequência de 26 cm^{-1} no espectro de 290 K. À medida que o experimento se desenvolve e a amostra é resfriada, observa-se um *red-shift* desta banda, de tal modo que no espectro tomado em $T = 30\text{ K}$ apenas uma parte da banda aparece na Figura 36. O que salta à vista é que, de uma maneira geral, à medida que a temperatura é baixada as frequências dos modos de vibração vão aumentando, entre outros fatores, devido ao fato de que os átomos e as moléculas vão ficando mais próximos e as vibrações vão se tornando mais efetivas. É importante destacar que há exceções para esta regra. Por exemplo, quando uma vibração está relacionada a uma unidade da molécula que participa de ligações de hidrogênio, a frequência desta vibração pode diminuir, como ocorre com o estiramento assimétrico do NH_3^+ na L-asparagina monohidratada [89]. Outros casos típicos são os dos estiramentos da água em certos cristais de aminoácidos hidratados. À medida que a temperatura diminui as moléculas da água e do aminoácido se aproximam e, em consequência, a ligação de hidrogênio entre elas fica mais efetiva. Por conta disso, a vibração de estiramento O – H fica menos forte, haja vista que o hidrogênio que participa da ligação de hidrogênio fica menos ligado ao oxigênio da água. Como consequência, a frequência da vibração de estiramento O – H diminui com o decréscimo da temperatura. Uma vez que esta banda (a de mais baixa frequência nos espectros da Figura 36) possui um comportamento do tipo *red-shift*, é possível que ela

esteja diretamente relacionada a uma ligação de hidrogênio.

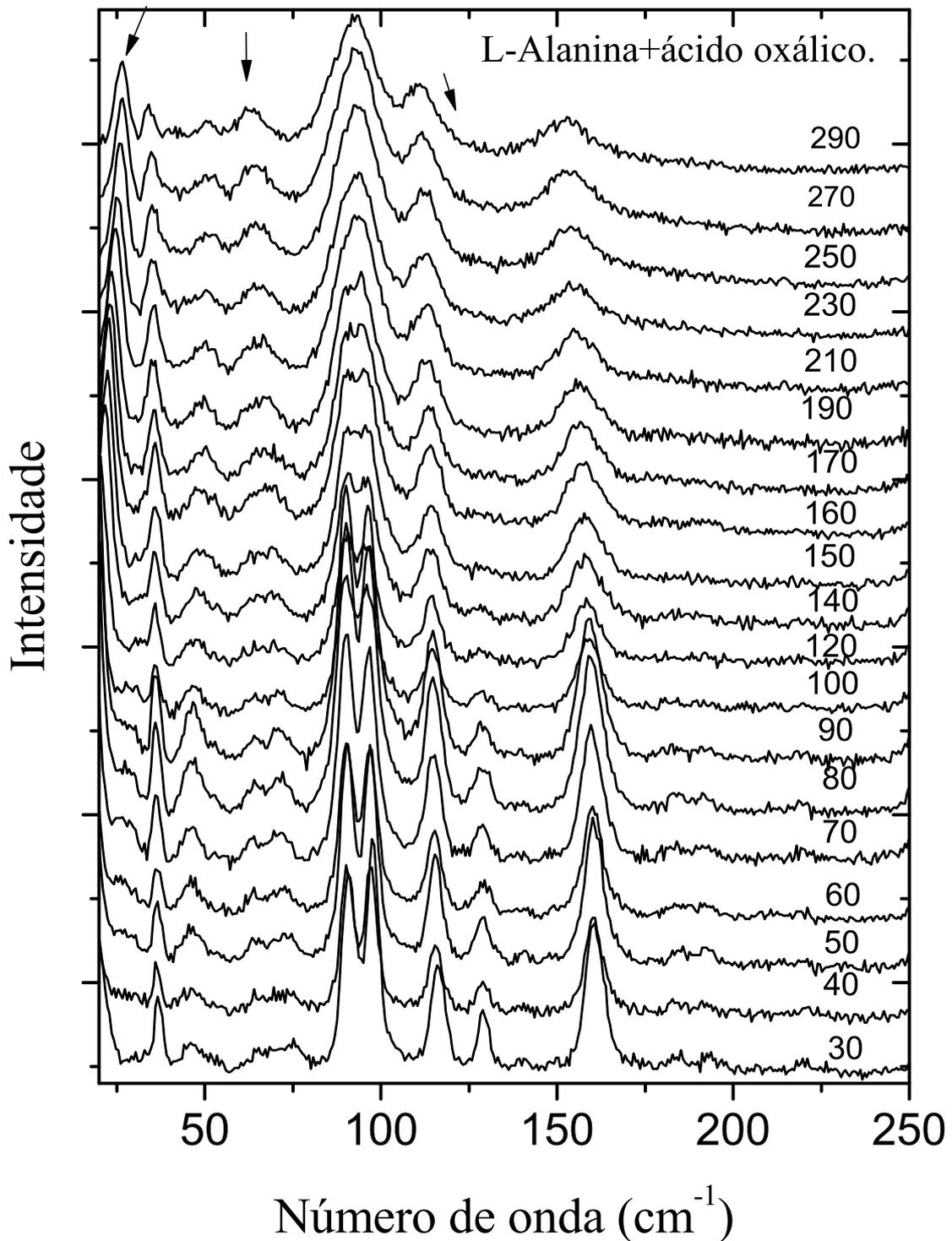


Figura 36: Espectros Raman do LAOX na geometria de espalhamento C(AB)C no intervalo entre 20 e 250 cm^{-1} para diversas temperaturas (em K).

É conhecido da literatura que em determinados cristais existe um modo que diminui de frequência à medida que a temperatura vai variando e, além disso, a frequência vai a zero exatamente na temperatura de transição. Os cristais nos quais pode acontecer este fenômeno são ferroelétricos, ou seja, são materiais que apresentam polarização espontânea numa determinada faixa de temperatura. Embora Landau tenha feito uma teoria fenomenológica para descrever transições de fase de segunda ordem, ou seja, transições de fase nas quais há descontinuidade nas derivadas segundas da energia livre de Gibbs (o que pode incluir algumas transições ferroelétricas) outros modelos também existem para tratar o assunto [94]. Anderson e Cochran [95] perceberam que uma teoria de transição de fase poderia ser feita em termos de dinâmica de rede envolvendo o movimento iônico dos átomos constitutivos do material. No estudo de materiais ferroelétricos estes autores mostraram que a frequência dos fônons possui o seguinte comportamento:

$$\omega(T) = \omega_0(T_0 - T)^{1/2}. \quad (4.2)$$

Nesta fórmula, ω representa a frequência do fônon, T representa a temperatura e T_0 é uma temperatura crítica. O expoente $\frac{1}{2}$ está relacionado com teorias de campo médio, onde supõe-se a existência de forças de longo alcance, ou seja, as partículas estão sujeitas a um potencial ou a um campo médio. Materiais para os quais as interações são de curto alcance, o desvio de $\frac{1}{2}$ no expoente é verificado. Cochran [95, 96] mostrou que para uma rede diatômica, considerando ω_{TO} como a frequência de um modo transversal ótico e ω_{LO} a frequência de um modo longitudinal ótico teremos:

$$\omega_{TO}^2 \sim R_0 - [(4\pi z^2)/3V] \quad (4.3)$$

$$\omega_{LO}^2 \sim R_0 + [(8\pi z^2)/3V] \quad (4.4)$$

onde R_0 é um termo que responde pelas forças de curto alcance, a expressão em colchete está relacionada à polarização e é devida ao campo macroscópico com V representando o volume onde o vetor polarização P está sendo observado, enquanto que z é uma carga efetiva no interior do volume.. Para a presente discussão o importante é que em $T = T_0$, eventualmente, um cancelamento acidental pode ocorrer entre R_0 e o termo entre colchetes, o que implica que os fônons transversais (devido ao sinal menos) podem se tornar instáveis e irem a zero em cristais piezoelétricos. Isto é o que caracteriza um *soft-mode*. Tal comportamento é típico de materiais ferroelétricos. Embora o cristal

de LAOX não possa, a princípio, ser considerado um cristal ferroelétrico, o comportamento do tipo *soft-mode* é bem claro. Assim, em vez de dizer que o cristal apresenta um *soft-mode*, que é uma expressão apropriada a materiais ferroelétricos, diremos que o LAOX possui um modo com características de *soft-mode*. Portanto, este é o primeiro aspecto de importância no estudo do LAOX: o cristal apresenta um modo de vibração com característica de *soft-mode*.

4.3 Anomalia em 250 K

Baixando-se a temperatura é possível observar diversas mudanças nos espectros Raman mostrados na Figura 36. O que interessa nesse ponto é o que ocorre inicialmente com a banda localizada em torno de 90 cm^{-1} . À temperatura ambiente a banda apresenta-se como um único pico mas abaixo de 250 K ela começa a se separar em duas. De fato, no espectro da temperatura de 250 K a banda apresenta uma assimetria que sugere alguma mudança na célula unitária, uma vez que se trata de modificação num modo da rede.

Se fôssemos ficar restrito a esta evidência de modificação na célula unitária, poder-se-ia dizer que estávamos diante de uma evidência não muito forte, uma vez que a mudança no espectro é sutil. Para eliminar a dúvida da existência desta modificação foi realizada medida de difração de raios-X a baixas temperaturas.

Discutem-se agora as medidas de difração de raios-X realizadas no cristal de LAOX no intervalo de temperatura entre 293 e 93 K. Esse tipo de medida é importante porque mostra de uma forma bem direta a ocorrência de mudança estrutural que esteja associada a uma possível transição de fase.

A Figura 37 apresenta a evolução dos difratogramas de raios-X do cristal de LAOX para diversas temperaturas no intervalo 2θ entre 12° e 40° . Como pode ser observado de uma maneira geral, os picos vão se tornando mais finos à medida em que a temperatura é diminuída, além do fato de que os picos se deslocam para maiores valores de ângulo 2θ . Este último fato, como era esperado, está relacionado com o fenômeno de que à medida que o material é resfriado, os planos do cristal vão se tornando mais próximos.

Na presente discussão a respeito de uma modificação estrutural em $\sim 250 \text{ K}$, é de se destacar o surgimento de um pico entre 253 e 233 K, inicialmente bem sutil, mas que no difratograma obtido na temperatura de 93 K aparece com uma ótima clareza, em 2θ aproximadamente igual a $30,2^\circ$. Na Figura 38 apresenta-se parte dos difratogramas de raios-X do LAOX para temperaturas selecionadas, destacando-se a região onde o novo

pico aparece em torno de $2\theta = 30,2^\circ$. Então, pode-se afirmar com base nestas medidas conjuntas de espectroscopia Raman e difração de raios-X que entre 253 e 233 K o cristal de LAOX apresenta uma anomalia que pode ser interpretada como uma transição de fase estrutural.

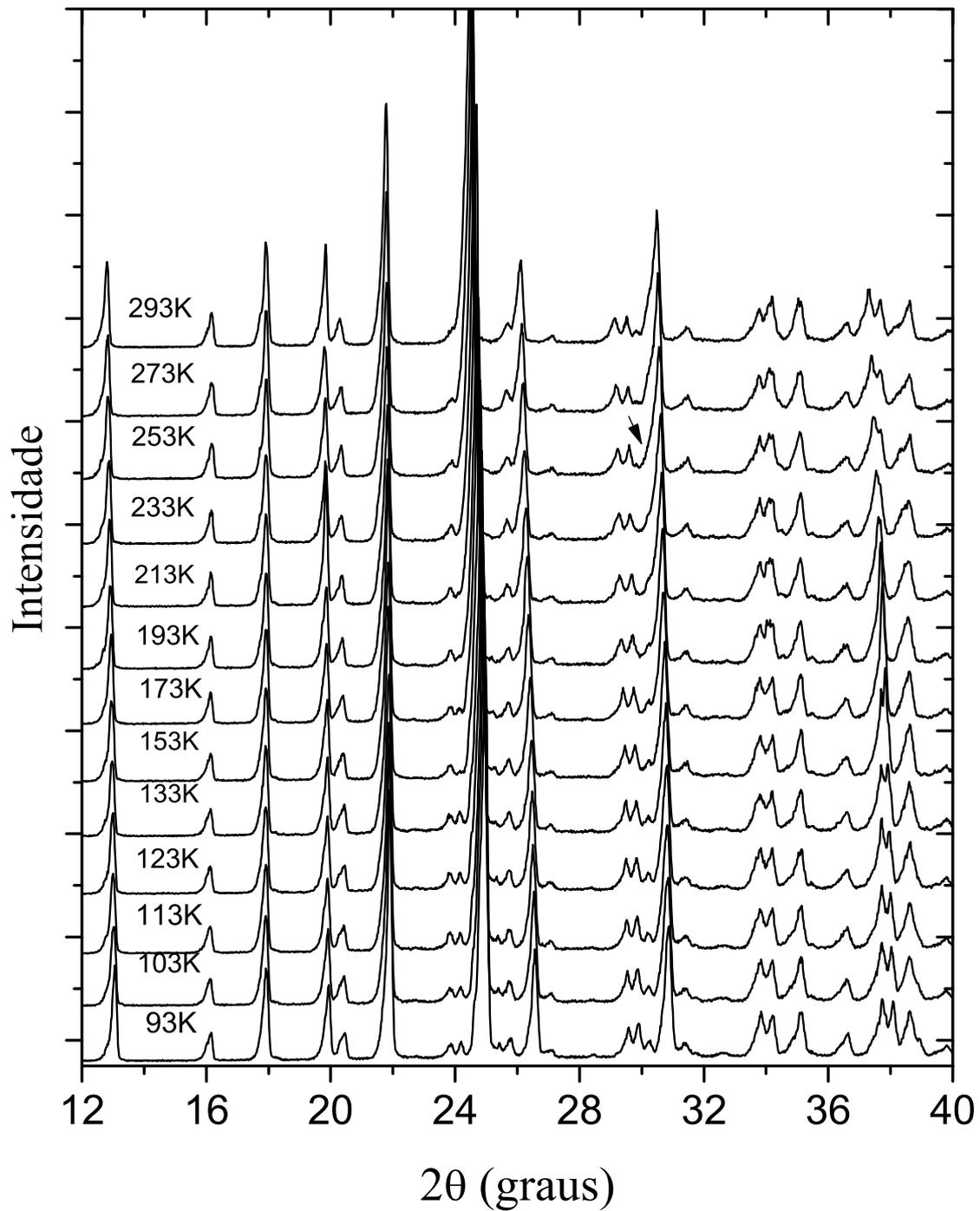


Figura 37: Difratoograma de raios-X da LAOX no intervalo 2θ entre 12° e 40° para diversas temperaturas no intervalo entre 293 e 93 K.

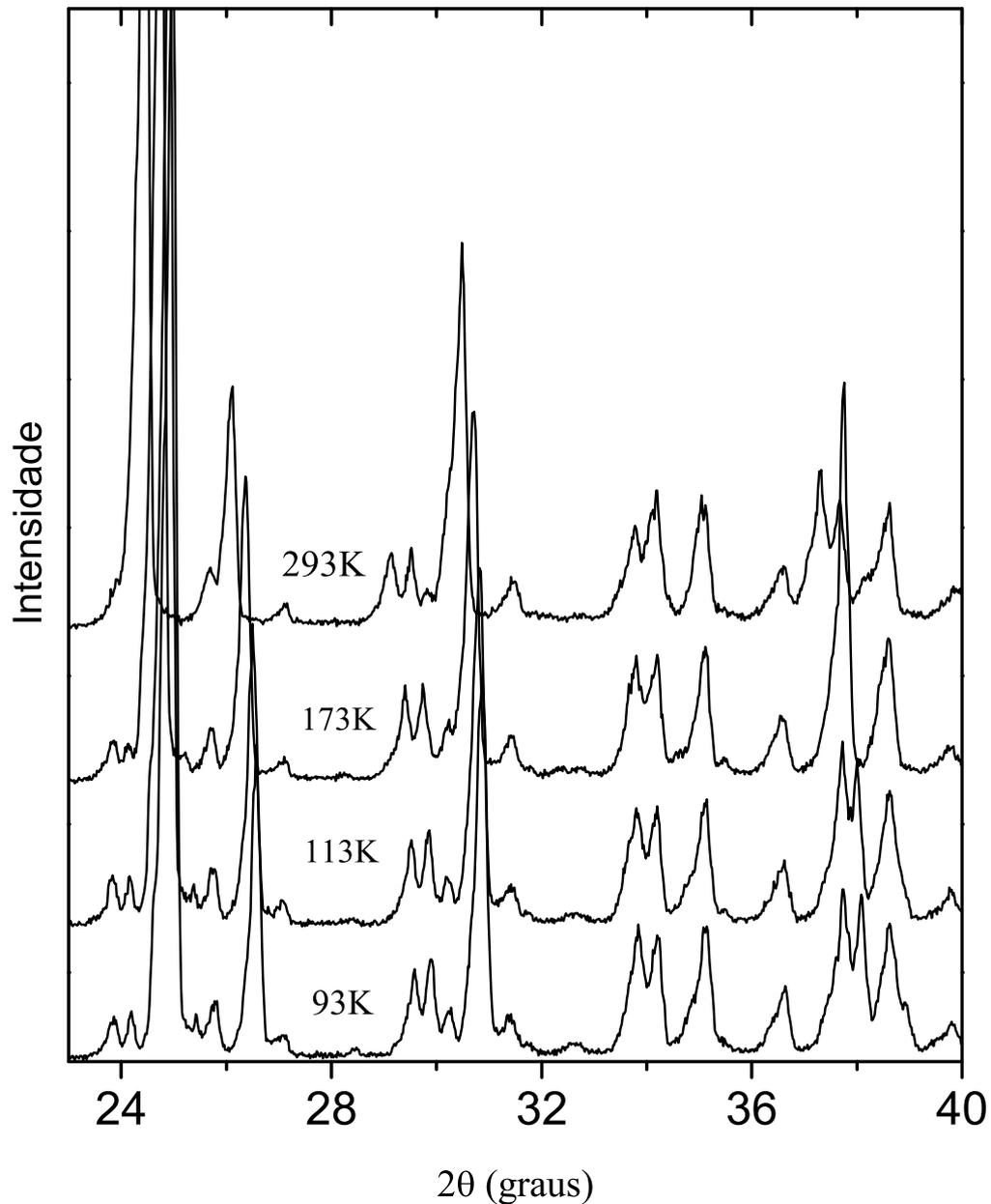


Figura 38: Difratograma de raios-X da LAOX no intervalo 2θ entre 23° e 40° .

Usando o método de refinamento Rietveld dos difratogramas, foi realizado ainda o estudo de dilatação térmica dos parâmetros de rede do cristal de LAOX no intervalo de temperatura entre 80 e 450 K. Esta técnica é interessante porque mostra o comportamento dos parâmetros da célula unitária em função da temperatura. Pode ser considerado uma técnica auxiliar a outras técnicas experimentais. A Figura 39 apresenta o comportamento das dimensões do eixo-c do cristal à medida que a temperatura é variada. Observa-se uma anomalia em 350 K (que está fora do escopo da presente discussão) e mais duas

anomalias, uma em aproximadamente 250 K e outra em 150 K.

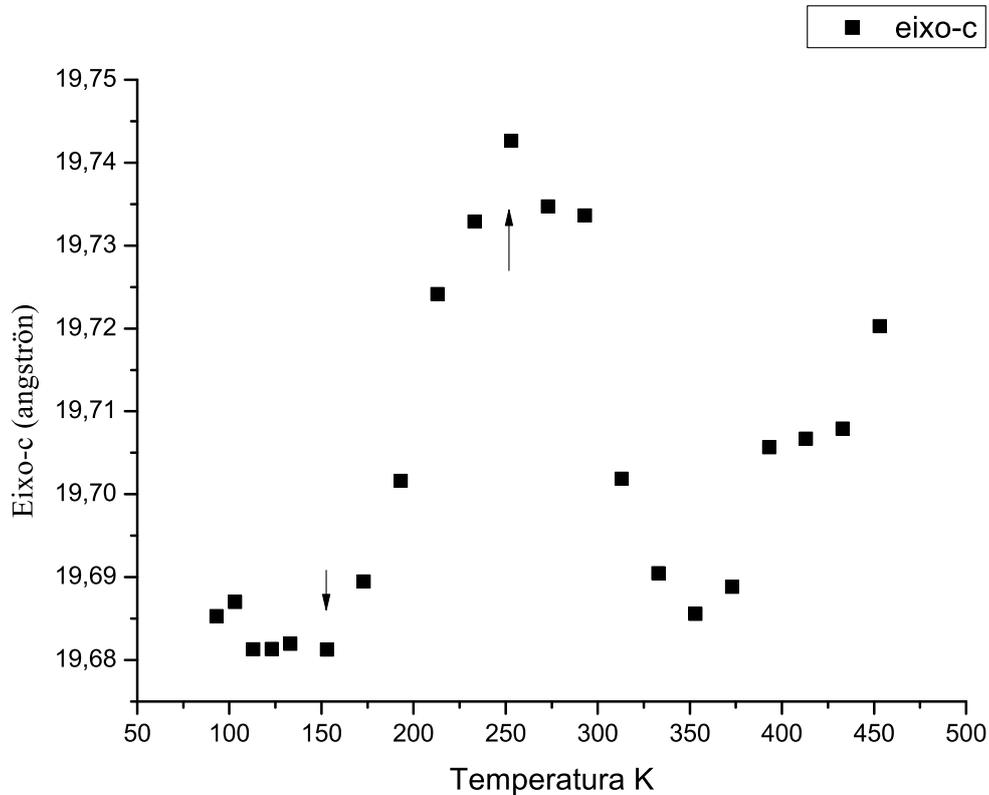


Figura 39: Comportamento do parâmetro de rede ao longo do eixo-c para o cristal de LAOX no intervalo de temperatura entre 80 e 450 K.

A anomalia em 250 K, já vislumbrada pelas medidas de espalhamento Raman e de difração de raios-X, sob o ponto de vista da dilatométrica apresenta-se com uma clareza impressionante. Ou seja, claramente o parâmetro da rede *c* apresenta uma anomalia em torno de 250 K. Assim, podemos afirmar juntando-se os dados de espectroscopia Raman, difração de raios-X e dilatométrica, que **o cristal de LAOX sofre uma transição de fase em torno de 250 K.**

4.4 Transição de fase em 150 K

Outro aspecto na região espectral apresentada na Figura 36 diz respeito à banda que é observada originalmente ($T = 290$ K) em torno de 70 cm^{-1} ; embora seja ligeiramente assimétrica, a princípio poderia ser ajustada com uma única função lorentziana. Observa-se que à medida que a temperatura é diminuída a banda vai se tornando mais larga de tal modo que no espectro registrado em $T = 150$ K, claramente a banda pode ser ajustada

por dois picos. (É bem verdade que mesmo no espectro tomado em $T = 200$ K talvez já fosse possível ajustar com dois picos, mas o importante é o fato de que a banda se separa em duas durante o resfriamento).

Observe-se que entre 100 e 200 cm^{-1} há duas bandas. A banda em aproximadamente 160 cm^{-1} , em particular, deve estar associada ao modo de torção do CO_2^- , $\tau(CO_2^-)$. Este modo é comum a todos os cristais de aminoácidos. Por exemplo, na L-alanina a $\tau(CO_2^-)$ foi observada em 189 cm^{-1} , enquanto que num cristal de $CH_3CH(ND_3^+)COO^-$ [L-alanina- d_3] e num cristal de $CD_3CD(ND_3^+)COO^-$ [L-alanina- d_4] a vibração foi verificada em 185 cm^{-1} [24]. Isto mostra que a deuteração tem pouca influência nesse tipo de vibração, uma vez que ela não envolve diretamente átomos de hidrogênio (de qualquer forma há uma ligeira modificação na energia devido ao fato do COO^- formar ligações de hidrogênio com átomos H do grupo NH_3^+). A título de complementação, informa-se que no cristal de L-leucina a $\tau(CO_2^-)$ é observada em 175 cm^{-1} [36], na L-iso-leucina em 177 cm^{-1} [34] e na L-valina em 185 cm^{-1} [97], apenas para ficar em uns poucos exemplos. No caso específico da LAOX a banda associada à $\tau(CO_2^-)$ aumenta bastante de intensidade durante o resfriamento como pode ser visto na evolução dos espectros Raman apresentados na Figura 36. Entretanto, nenhuma grande modificação adicional é observada nessa banda.

À medida que a temperatura vai diminuindo, as bandas, de uma forma geral, vão se tornando mais estreitas. No entanto, entre 150 e 140 K observa-se o aparecimento de uma banda em torno de 129 cm^{-1} . À princípio é uma banda quase imperceptível mas à medida que continua o resfriamento a banda aumenta de intensidade.

Como relatado no início da discussão, quando ocorrem modificações nos modos externos de um cristal, seja o desaparecimento ou o aparecimento, mudança de inclinação das curvas $d\omega/dT$ ou simplesmente uma descontinuidade da frequência, o cristal com muita probabilidade está sofrendo uma transição de fase. No caso específico do cristal aqui investigado pode-se associar o aparecimento desta banda exatamente a uma transição de fase sofrida pelo material em aproximadamente 150 K.

Na Figura 39, que apresenta o comportamento do parâmetro de rede ao longo do eixo-c para o cristal de LAOX no intervalo de temperatura entre 80 e 450 K, observa-se também uma modificação deste parâmetro cristalográfico na temperatura de 150 K. Adicionalmente, quando se faz uma medida do comportamento do parâmetro de rede ao longo do eixo-a do cristal de LAOX verifica-se uma anomalia na dimensão do parâmetro de rede em $T = 150$ K (ver Figura 40).

É de se destacar ainda que quando se analisa o comportamento do difratograma de

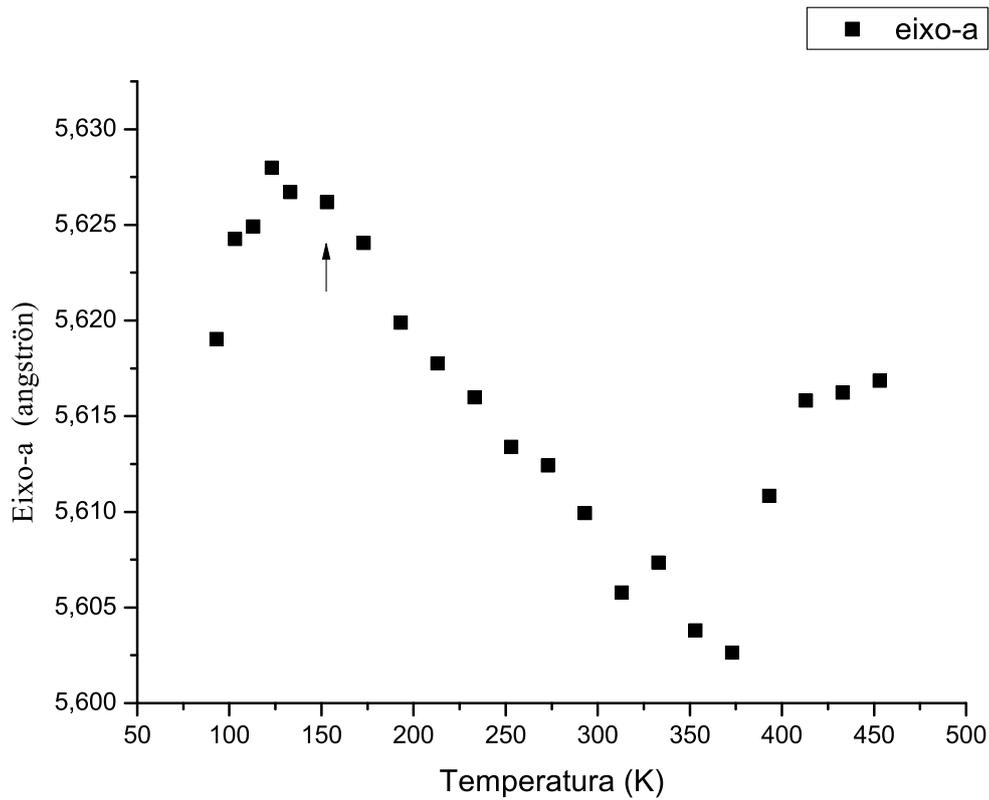


Figura 40: Comportamento do parâmetro de rede ao longo do eixo-a para o cristal de LAOX no intervalo de temperatura entre 80 e 450 K. Observe-se, em particular, a anomalia na dimensão do parâmetro de rede em $T = 150$ K.

raios-X claras evidências também são verificadas. A Figura 41 apresenta os difratogramas de raios-X da LAOX no intervalo 2θ entre 12° e 40° para quatro diferentes temperaturas. Observa-se que no difratograma obtido em 173 K, baixando-se a temperatura, começa a aparecer um pico em torno de $24,2^\circ$. O aparecimento de um novo pico no difratograma de raios-X pode ser interpretado como o surgimento de um novo plano de espalhamento para os raios-X, significando que o cristal sofre uma transição de fase em torno deste valor de temperatura. Há de se destacar que as medidas de espalhamento Raman e as medidas de dilatométrica apontavam para a transição de fase em cerca de 150 K. A medida de difração de raios-X está apontando para a ocorrência do fenômeno em uma temperatura ligeiramente superior. Isso significa que o processo pode estar se iniciando em 173 K, mas se completando apenas na temperatura de 150 K.

Assim, da análise das medidas de espectroscopia Raman, de dilatométrica e de difração de raios-X pode-se afirmar que **o cristal de LAOX sofre uma transição de fase estrutural em torno da temperatura de 150K.**

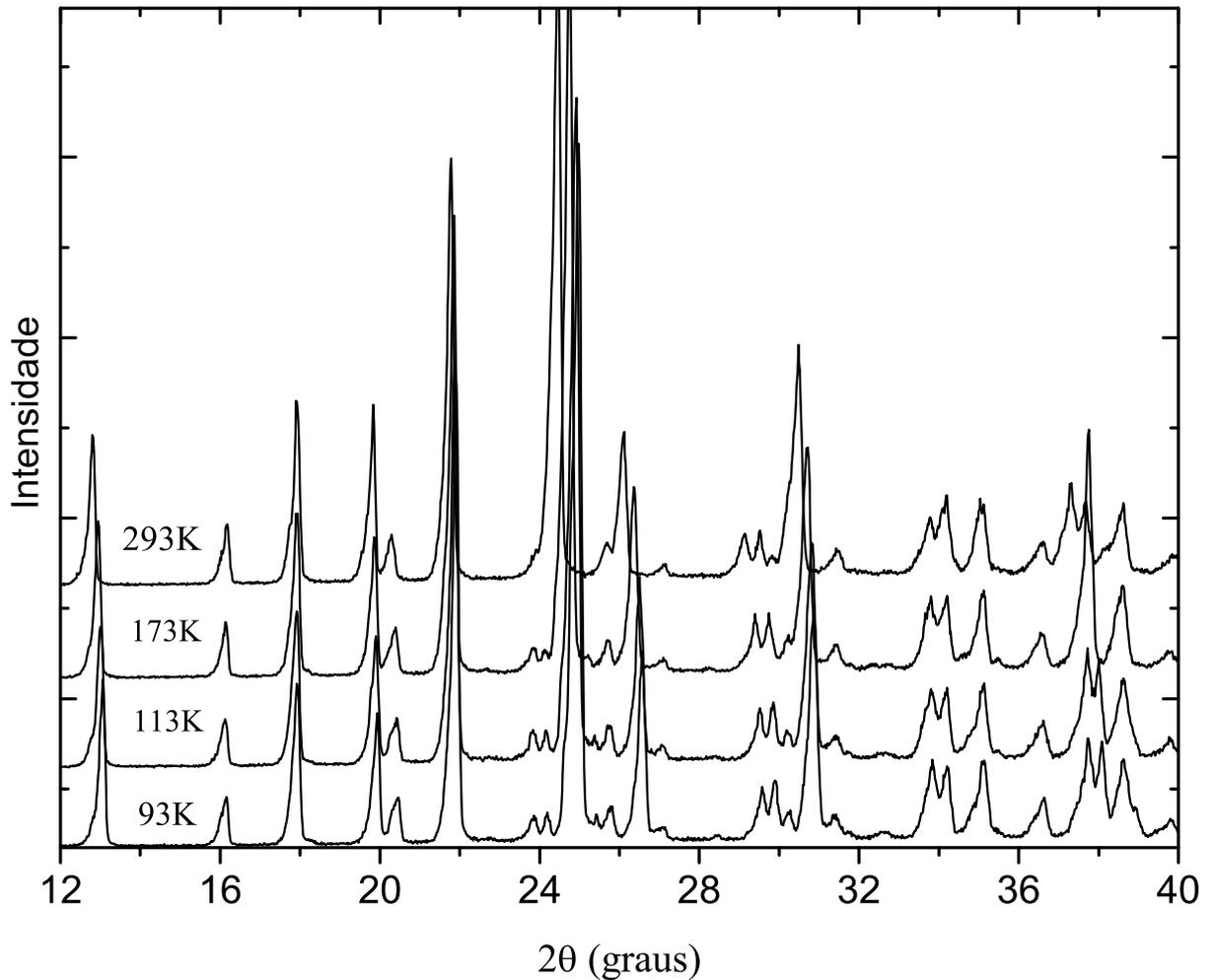


Figura 41: Difratoograma de raios-X da LAOX no intervalo 2θ entre 12° e 40° .

4.5 Transição de Fase em torno de 43 K

A Figura 42 apresenta a evolução dos espectros Raman não polarizados da LAOX para diversas temperaturas entre 106 e 21 K. A região espectral coberta na figura está entre 20 e 150 cm^{-1} . Com a análise desta figura procuram-se evidências de transição de fase para temperaturas mais baixas ainda, além das transições de fase observadas e discutidas anteriormente. O espectro em $T = 85\text{ K}$ é dominado por uma banda bem intensa centrada em aproximadamente 30 cm^{-1} . Com o abaixamento da temperatura, contrário ao que seria esperado, a banda vai se tornando mais larga e deformada, de tal maneira que no espectro tomado em 43 K ela pode ser ajustada por dois picos. No espectro registrado em $T = 33\text{ K}$ claramente se observam duas bandas onde anteriormente só existia uma. Finalmente, no espectro obtido em $T = 21\text{ K}$ as duas bandas podem ser

enxergadas de uma forma bastante clara. Em outras palavras, em torno de 43 K ocorre a separação de uma banda de baixíssima energia, classificada como modo da rede, cuja interpretação reporta a ocorrência de uma transição de fase adicional sofrida pelo cristal de LAOX. Ou seja, além das transições de fase que são visíveis nos espectros da geometria de espalhamento C(AB)C em torno de 250 K e de 150 K (conforme discussão anterior) a avaliação dos modos externos nos espectros Raman não polarizados parecem indicar a existência de uma terceira transição de fase em torno de 43 K.

Além disso, a banda que está marcada por um quadrado no espectro de mais alta temperatura apresenta um comportamento bastante singular: ela se mantém como singlete entre 106 e 43 K, e ao atingir a temperatura de 33 K ela aparece como um dubleto. A nova banda começa a se tornar visível em torno de 77 cm^{-1} . Claramente nos espectros tomados no intervalo de temperatura 106 – 53 K essa banda não está presente. No espectro tomado em $T = 43\text{ K}$ um ajuste acusa a presença da referida banda e nos espectros de 33 e 21 K, tal pico está muito bem definido. Em outras palavras, a banda originalmente marcada com um quadrado, que está associada a um modo de rede, se separa em duas, assim permanecendo até a temperatura mais baixa atingida em nossos experimentos (21 K). Essa separação de um modo de rede em dois novos modos possui interpretação bastante bem estabelecida na literatura, qual seja, a ocorrência de uma transição de fase. O aparecimento de outro modo a baixas temperaturas (assumindo que o material não seja piezoelétrico, onde existe a possibilidade de movimento de paredes de domínio e surgimento ou desaparecimento de modos) indica que o LAOX sofre uma terceira transição de fase em torno de 43 K.

De fato, a separação de bandas associadas aos modos de rede, que pode ser visto como consequência da mudança de simetria da célula unitária do cristal é um dos mais fortes indicativos de mudanças de fase num material sólido. É importante destacar que existem outros indícios relacionados à mudança de fase, mas que não foram explorados no presente trabalho, como a mudança na curva $d\omega/dT$ (ou na curva $d\omega/dp$ no caso de experimentos com variação de pressão [39]). A clara separação da banda em torno de 80 cm^{-1} é uma comprovação irrefutável de que **o cristal sofre uma transição de fase em torno de 43 K.**

Na Figura 43 apresentam-se os espectros Raman não polarizados do LAOX no intervalo espectral entre 100 e 200 cm^{-1} , onde não é possível observar modificações adicionais, afora o aparecimento de um pico de baixíssima intensidade em aproximadamente 142 cm^{-1} . Apesar dos espectros Raman não apresentarem grandes modificações nesta última

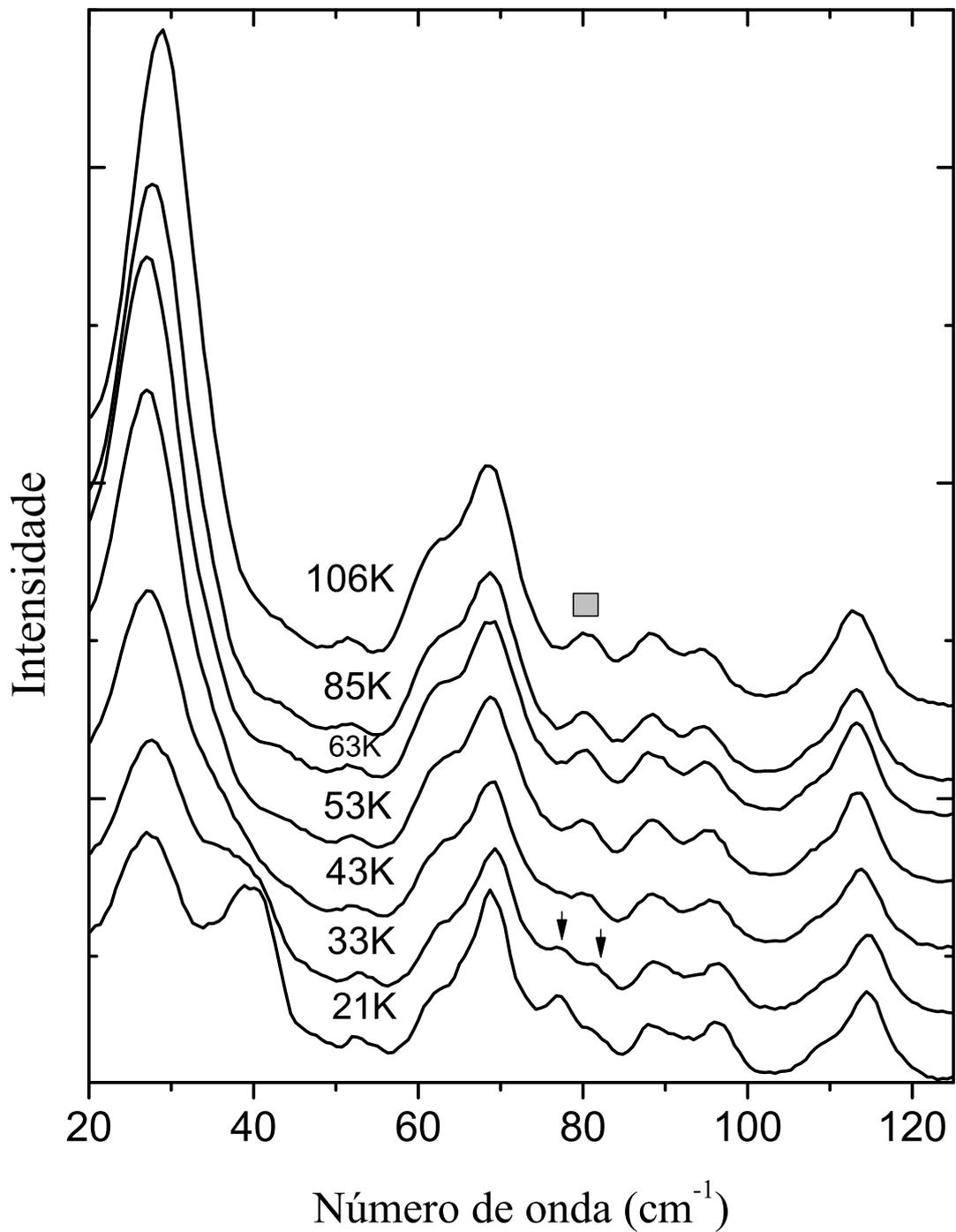


Figura 42: Espectros Raman do LAOX não polarizados no intervalo entre 20 e 125 cm^{-1} para diversas temperaturas.

região, as evidências colhidas na região 20 – 100 cm^{-1} já são suficientes para indicar a ocorrência da terceira transição de fase a baixas temperaturas.

Ainda na região dos modos externos/modos de rede pode-se apresentar uma terceira evidência, embora menos clara do que as duas anteriores. Para isso consideremos novamente a Figura 43, onde os espectros Raman da LAOX, no intervalo de temperatura entre 85 e 21 K é apresentado. Observa-se novamente a presença de diversos picos, mas o detalhe que fortalece as evidências anteriores é o aparecimento de uma banda de baixa intensidade em aproximadamente 140 cm^{-1} no espectro da temperatura de 43 K. Assim, confirma-se a transição de fase sofrida pelo LAOX em torno de 43 K.

Esta terceira transição de fase, em particular, parece envolver diretamente alguma ligação de hidrogênio. Isso porque a banda de mais baixa energia, que está relacionada com este tipo de ligação, dobra na temperatura de 43 K. É como se uma nova ligação de hidrogênio fosse produzida em razão do rearranjo das moléculas do aminoácido e do ácido oxálico na célula unitária a baixas temperaturas. Um estudo futuro, possivelmente utilizando-se medidas de espalhamento de nêutrons será necessário para desenhar perfeitamente o mecanismo dessa transição de fase.

Além disso, durante a transição de fase dois modos de rede passam de singleto para dubleto de tal modo que na região espectral entre 20 e 100 cm^{-1} o número de bandas que aparece no espectro Raman não polarizado passa de 7 a 9 (Figura 42). Embora a duplicação das bandas não ocorra com todas que estejam associadas aos modos externos, esta observação pode sugerir que esteja ocorrendo dobramento da célula unitária. No entanto, nesse ponto, tal afirmação é especulativa; estudos futuros de difração de raios-X serão necessários para confirmar a hipótese.

Pode-se também comparar a transição observada em torno de 43 K no LAOX com outras transições de fase apresentadas por diferentes cristais de aminoácidos. Por exemplo, ao baixar-se a temperatura de um cristal de L-valina observa-se uma mudança de fase em torno de 110K [97]. Essa transição é caracterizada tanto pelo aparecimento de uma banda de baixa energia quanto pelo desaparecimento de uma segunda banda, também de baixa energia. Entretanto, não ocorre a duplicação de nenhuma banda, o que implica que os mecanismos da transição de fase são distintos.

4.6 Discussão

Uma pergunta que também pode ser feita é o que acontece quando se compara o comportamento do cristal de L-alanina +ácido oxálico com o comportamento do cristal de L-alanina? Essa questão é interessante e merece algumas linhas. O cristal de L-

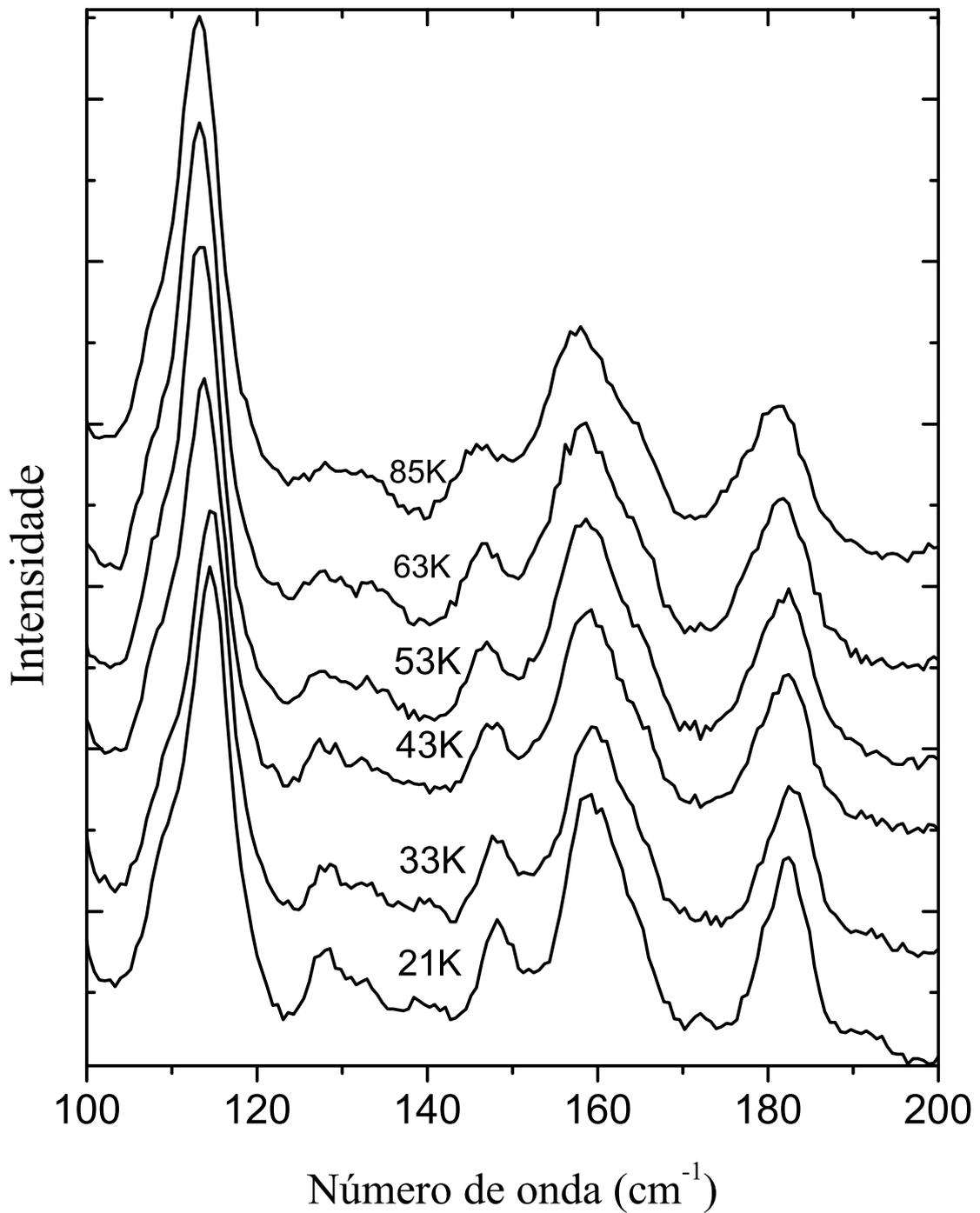


Figura 43: Espectros Raman do LAOX não polarizados no intervalo entre 100 e 200 cm^{-1} para diversas temperaturas

alanina quando submetido a condições de baixas temperaturas é estável. Isso significa que a estrutura ortorrômbica D_2^4 é preservada até valores de temperatura próximos de 10

K, conforme medidas de espectroscopia Raman [98]. Entretanto, nesse mesmo trabalho foi observado que os picos associados à torção do NH_3^+ , à torção do CH_3^+ e ao *rocking* do CO_2^- apresentam anomalias entre 200 e 250 K, além de uma instabilidade da rede que afeta todos os modos de baixo número de onda. Especulou-se, a partir dessas observações, que a instabilidade poderia ser devido a uma transição para uma fase incomensurável, ou mesmo uma transição para uma estrutura de menor simetria, como monoclinica. Esta última hipótese não foi confirmada por difração de raios-X [98]. A melhor hipótese foi a de que as singularidades estariam relacionadas com sucessivas mudanças conformacionais dos *zwitterions*.

O ponto relevante do parágrafo anterior é que a L-alanina não apresenta uma transição de fase estrutural a baixa temperatura, embora apresente mudança conformacional. Por outro lado, quando se estuda o cristal de L-alanina totalmente deuteroado, L-alanina- d_7 , verifica-se que a estabilidade estrutural fica abalada. De fato, observa-se que com o abaixamento da temperatura, bandas novas aparecem nos espectros Raman na região dos modos externos, indicando claramente que o cristal de L-alanina- d_7 sofre uma transição de fase [44]. Interessante é que estas novas bandas podem ser vistas como separação de duas outras bandas, similarmente ao que foi observado com o cristal de LAOX.

Sob a análise da difração de nêutrons, espalhamento de nêutrons e espalhamento Raman [44] descobriu-se que a deuteração, através de mudanças nas dimensões das ligações de hidrogênio, produz mudanças geométricas na molécula (em relação à L-alanina não-deuterada) o que eventualmente provoca a transição de fase em torno de 170 K. Uma vez que o comportamento da L-alanina- d_7 possui analogia com a L-alanina+ácido oxálico, é possível que a transição de fase que ocorre em torno de 43 K neste último material envolva mudanças geométricas, i.e., conformações, à semelhança do que ocorre com o primeiro material.

Para se ter uma visão mais ampla sobre o comportamento do soft-mode em todo o intervalo de frequência, apresentam-se os espectros Raman não polarizados do LAOX no intervalo espectral 20 – 130 cm^{-1} em todo o intervalo de temperatura estudado (Figura 44).

Na Figura 45 é apresentado um gráfico do número de onda do modo de mais baixa energia em função da temperatura. Observa-se, então, um decréscimo linear da frequência deste modo com o resfriamento da amostra entre 290 e 50 K. A partir de 50 K a frequência permanece praticamente constante. Destaca-se assim que embora o modo amoleça num determinado intervalo de temperatura, diferentemente dos soft-modes, sua frequência não

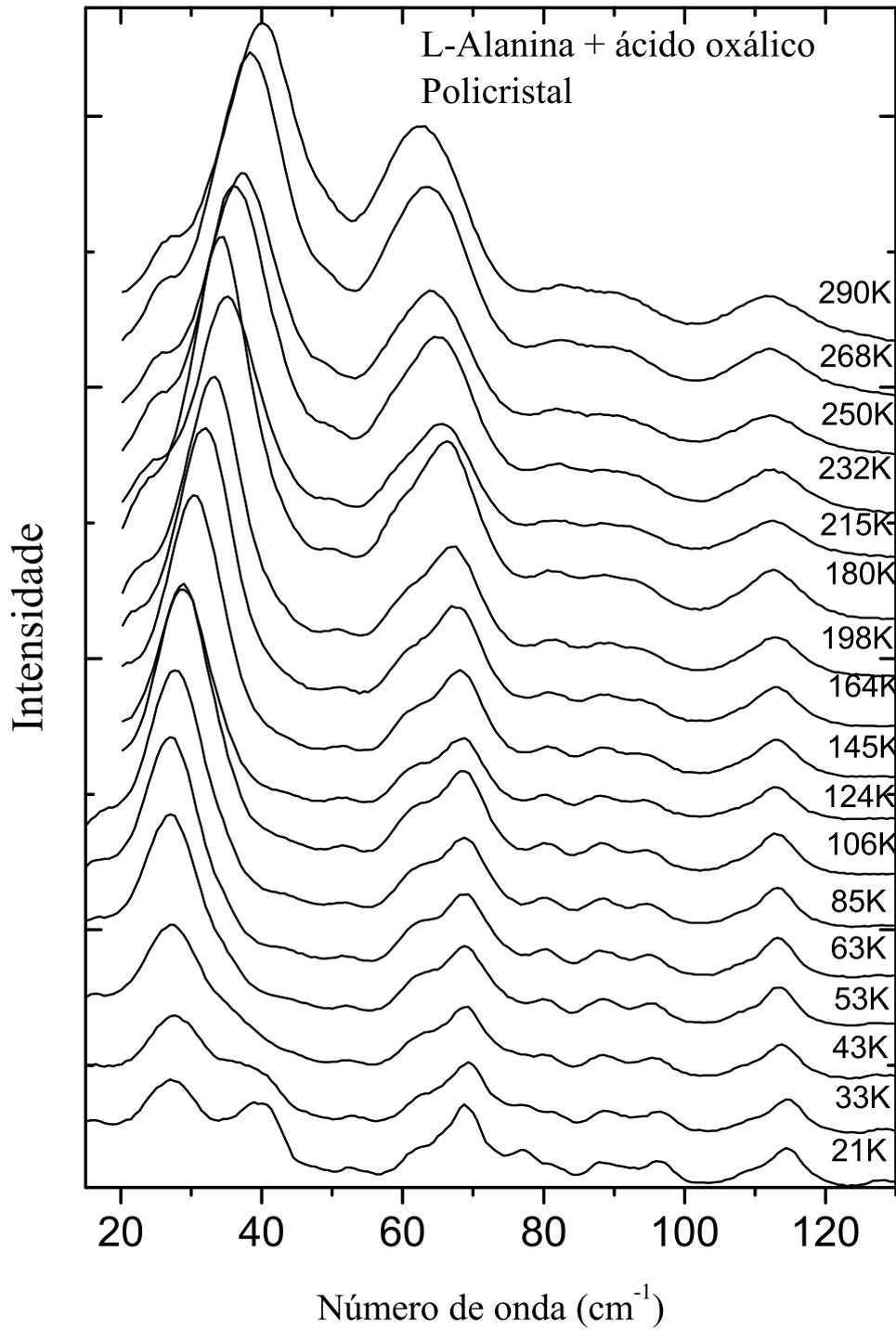


Figura 44: Espectros Raman do LAOX não polarizada no intervalo entre 20 e 130 cm^{-1} para diversas temperaturas.

vai a zero. É por esta razão que dizemos que o modo tem apenas um comportamento do tipo *soft-mode*.

Na Figura 45 é apresentado um gráfico do número de onda do modo de mais baixa energia em função da temperatura. Observa-se, então, um decréscimo linear da frequência deste modo com o resfriamento da amostra entre 290 e 50 K, aproximadamente. A partir de 50 K a frequência permanece praticamente constante. Destaca-se assim que embora o modo amoleça num determinado intervalo de temperatura, diferentemente dos soft-modes, sua frequência não vai a zero. É por esta razão que dizemos que o modo tem apenas um comportamento do tipo *soft-mode*.

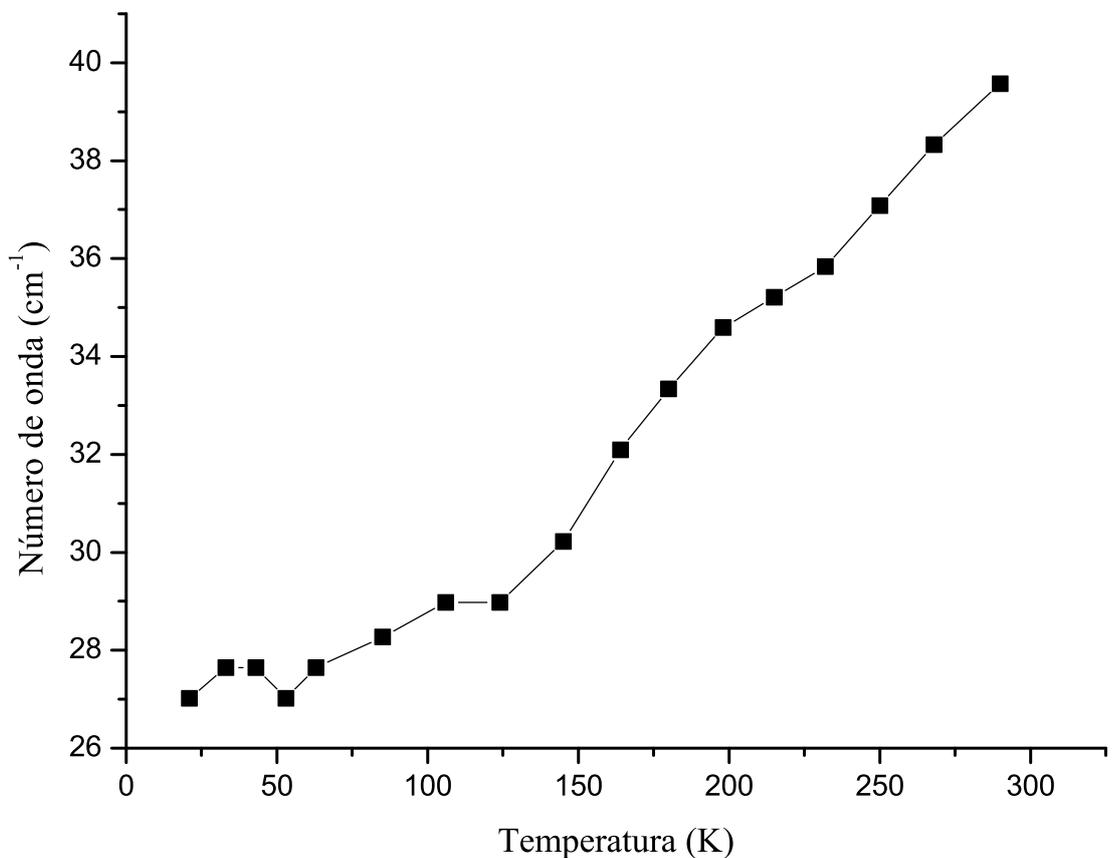


Figura 45: Número de onda do modo de mais baixa energia do LAOX não polarizado em função da temperatura. A grande diminuição da frequência aponta para o caráter de soft-mode deste modo.

Para tentar ganhar um melhor entendimento do que ocorre nas diversas transições de fase apresentadas pela LAOX sob condições de baixas temperaturas, discute-se a seguir o comportamento das bandas Raman que aparecem em outras regiões espectrais. A Figura 46 apresenta a evolução dos espectros Raman do cristal de LAOX no intervalo espectral

entre 300 e 600 cm^{-1} para temperaturas variando entre 124 e 21 K num experimento onde houve o resfriamento da amostra. Entre 300 e 400 cm^{-1} observa-se a presença de três picos no espectro registrado em 124 K. Para tentar entender a origem destas bandas lembra-se que na L-isoleucina modos nesta região foram classificados como *bending* (deformação) das unidades NCC e CCC [34]; na L-leucina [66] na L-valina [97] e na L-alanina e na D-alanina [99], bandas nesta região também foram associadas a deformação NCC, $\delta(NCC)$ e à deformação do esqueleto, $\delta(skel)$. Assim podemos classificar tentativamente a banda observada em 308 cm^{-1} como $\delta(NCC)$ e as bandas em 335 e 362 cm^{-1} como $\delta(skel)$. Durante o resfriamento da amostra, entre 124 e 21 K, observa-se apenas o aparecimento de uma banda de baixíssima intensidade no espectro de 63 K, embora já no espectro de 124 K, tal banda já esteja deformada. Ainda na Figura 46 observa-se uma banda em 408 cm^{-1} que foi associada a uma deformação do esqueleto da estrutura da alanina. De fato, na D-alanina existe uma banda em 438 cm^{-1} associada ao $\delta(NCC)$ [99], na L-leucina foi detectada uma banda em 406 cm^{-1} associada ao $\delta(skel)$ [2] e na L-isoleucina uma banda associada ao $\delta(CCC)$ foi observada em 425 cm^{-1} [34]. Baixando-se a temperatura não se observa nenhuma grande mudança neste modo de vibração, implicando que na transição de fase de 43 K não ocorre mudanças relevantes no esqueleto da estrutura da alanina.

O pico que no espectro de 124 K está localizado em 542 cm^{-1} pode ser associado a uma vibração do tipo *rocking* do CO_2^- da molécula de L-alanina. Isso tem como embasamento o fato de, à temperatura ambiente, a vibração do tipo $r(CO_2^-)$ ser observada em 532 cm^{-1} no cristal de L-alanina [28][observe-se que o pico encontra-se em um maior número de onda porque a temperatura da amostra é bem menor aqui no caso da LAOX]. Além disso, é conhecido que a vibração do $r(CO_2^-)$ em outros cristais de aminoácidos ocorre entre 510 e 560 cm^{-1} . Por exemplo, na L-asparagina monohidratada a referida vibração ocorre em 553 cm^{-1} [89]; na L-metionina, em 545 cm^{-1} [66]; na L-listidina clorohidratada monohidratada, em 536 cm^{-1} [2], na L-valina, em 541 cm^{-1} [97] e na L-treonina, em 568 cm^{-1} [100]. É importante destacar ainda que em todos esses cristais a intensidade da banda associada ao $r(CO_2^-)$ é de média para alta, em perfeito acordo com o que é observado no espectro do cristal de LAOX. O que se observa claramente na Figura 46 é que no intervalo de temperatura apresentado, o pico associado ao $r(CO_2^-)$ não sofre grandes mudanças, apenas o esperado desvio da frequência para mais altas energias e uma diminuição da largura de linha.

Vejamos agora a que vibração corresponde a banda observada em 498 cm^{-1} . De acordo com o trabalho de Wang et al. [20] a L-alanina apresenta uma banda associada à torção do NH_3^+ , $\tau(NH_3^+)$, em 497 cm^{-1} na temperatura de 120 K. Entretanto, essa banda

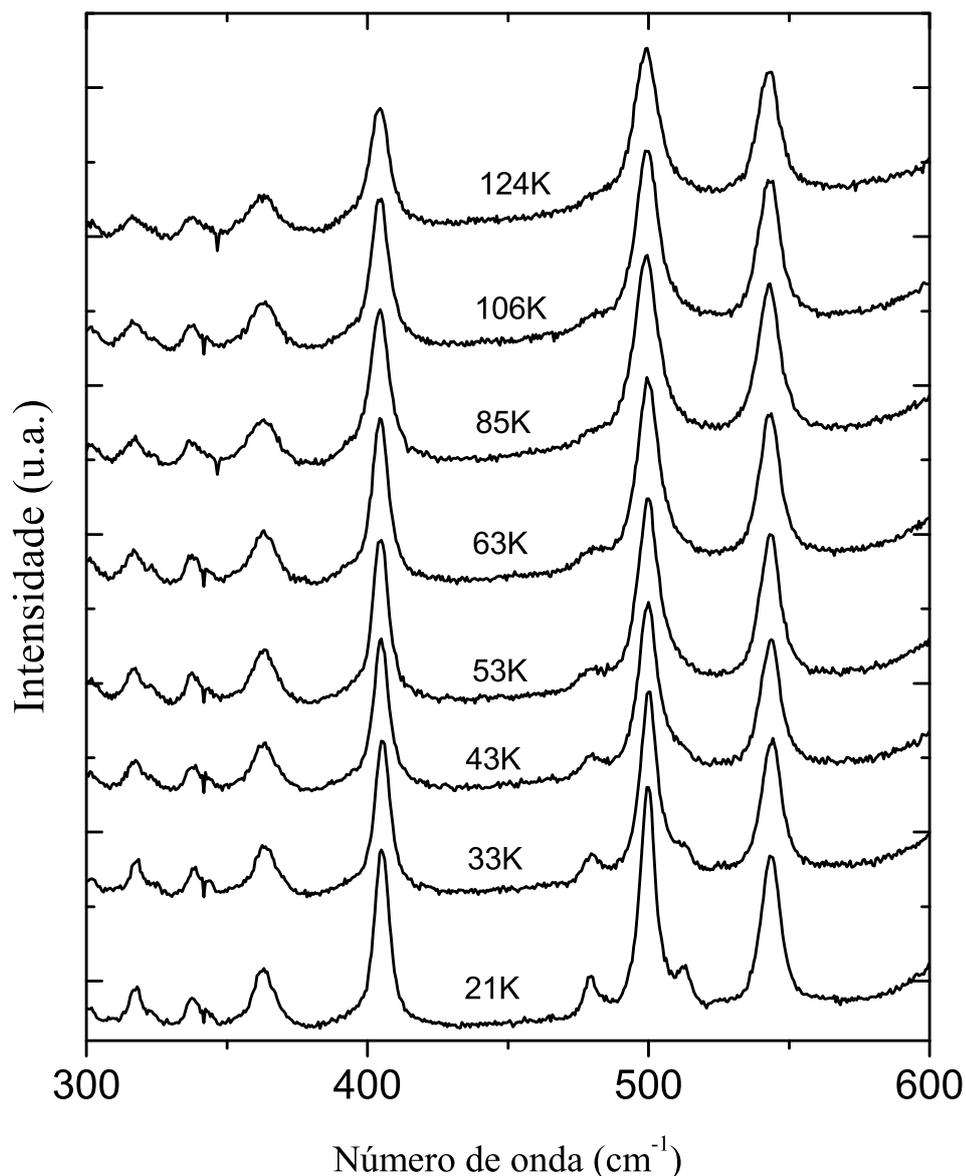


Figura 46: Espectros Raman do LAOX a baixas temperaturas na região espectral entre 300 e 600 cm^{-1} .

possui baixa intensidade tanto na L-alanina quanto em outros cristais de aminoácidos. Além disso, no ácido oxálico- α dihidratado é observada uma banda em 479 cm^{-1} (em $T = 300$ K) de baixa intensidade que foi associada a uma libração fora do plano do conjunto $H_2O + C = O$, conforme medidas realizadas em cristais deuterados e cálculos de primeiros princípios [101].

Baixando-se a temperatura observa-se que a banda associada ao *bending* $O = CC$, $\delta(O = CC)$, vai ficando cada vez mais estreita. Além disso, começam a aparecer uma banda em torno de 480 cm^{-1} no espectro registrado em 85 K e uma outra banda em

torno de 511 cm^{-1} no espectro de 53 K; estas duas bandas estão bem visíveis no espectro registrado no mais baixo valor de temperatura.

A questão que se coloca é a que modos normais de vibração estão associados estas duas bandas de baixa intensidade em 480 e em 511 cm^{-1} . Uma hipótese seria associá-las à vibração $\delta(\text{O}=\text{CC})$. A outra hipótese é que estas vibrações estariam associadas a outros tipos de vibrações. Por exemplo, poderia ser um pico associado a $\delta(\text{NH}_3^+)$ já que possui uma baixa intensidade? A largura de linha não é muito grande e, portanto, não é razoável associá-la a esta vibração. É bem provável que esteja relacionada a alguma vibração de deformação envolvendo o esqueleto do aminoácido ou do ácido oxálico. A suposição mais provável, do nosso ponto de vista, é que estas novas bandas se refiram a outras vibrações do tipo $\delta(\text{O} = \text{CC})$. Assim, pouco abaixo de 150 K apareceria a banda em torno de 480 cm^{-1} e abaixo de 53 K apareceria a banda em 511 cm^{-1} . O aparecimento destas bandas associados à vibração $\delta(\text{O} = \text{CC})$, segundo a nossa interpretação, será importante para o entendimento das simetrias das novas fases do material existentes a baixas temperaturas, como será discutido adiante.

A Figura 47 apresenta a evolução dos espectros Raman do LAOX com a temperatura no intervalo entre 600 e 1100 cm^{-1} para temperaturas entre 290 e 21 K. No espectro registrado em 290 K foram observadas 11 diferentes bandas cuja identificação fazemos a seguir. A primeira banda foi observada em 649 cm^{-1} . Observe-se que na L-valina uma banda observada em 666 cm^{-1} foi associada a uma vibração do tipo deformação do CO_2^- , $\delta(\text{CO}_2^-)$ [97], enquanto que na L-leucina uma vibração do tipo wagging do CO_2^- foi identificada em 671 cm^{-1} [97]. Na D-alanina, por sua vez, um modo observado em 650 cm^{-1} foi identificado como oriundo de uma vibração do tipo $\delta(\text{CO}_2^-)$ [99]. Desta forma é razoável identificar a banda em 649 cm^{-1} como estando associada a uma vibração do tipo $\delta(\text{CO}_2^-)$.

A próxima banda observada no espectro da LAOX à temperatura ambiente foi localizada em 705 cm^{-1} . Na L-leucina não foram observadas bandas perto dessa frequência, enquanto que no cristal de L-iso-leucina uma banda observada em 710 cm^{-1} foi observada a uma vibração do tipo *wagging* do (CO_2^-) , $w(\text{CO}_2^-)$. Assim, faremos a suposição de que a banda em 705 cm^{-1} está associada a uma vibração do tipo $w(\text{CO}_2^-)$.

No cristal de LAOX foi observada uma banda em 756 cm^{-1} que também foi associada a uma vibração $w(\text{CO}_2^-)$. De fato, uma banda em 755 cm^{-1} foi observada na L-valina e associada a este tipo de vibração. Um pico com frequência de 825 cm^{-1} e intensidade relativamente alta foi classificado tentativamente como devido a uma vibração fora do

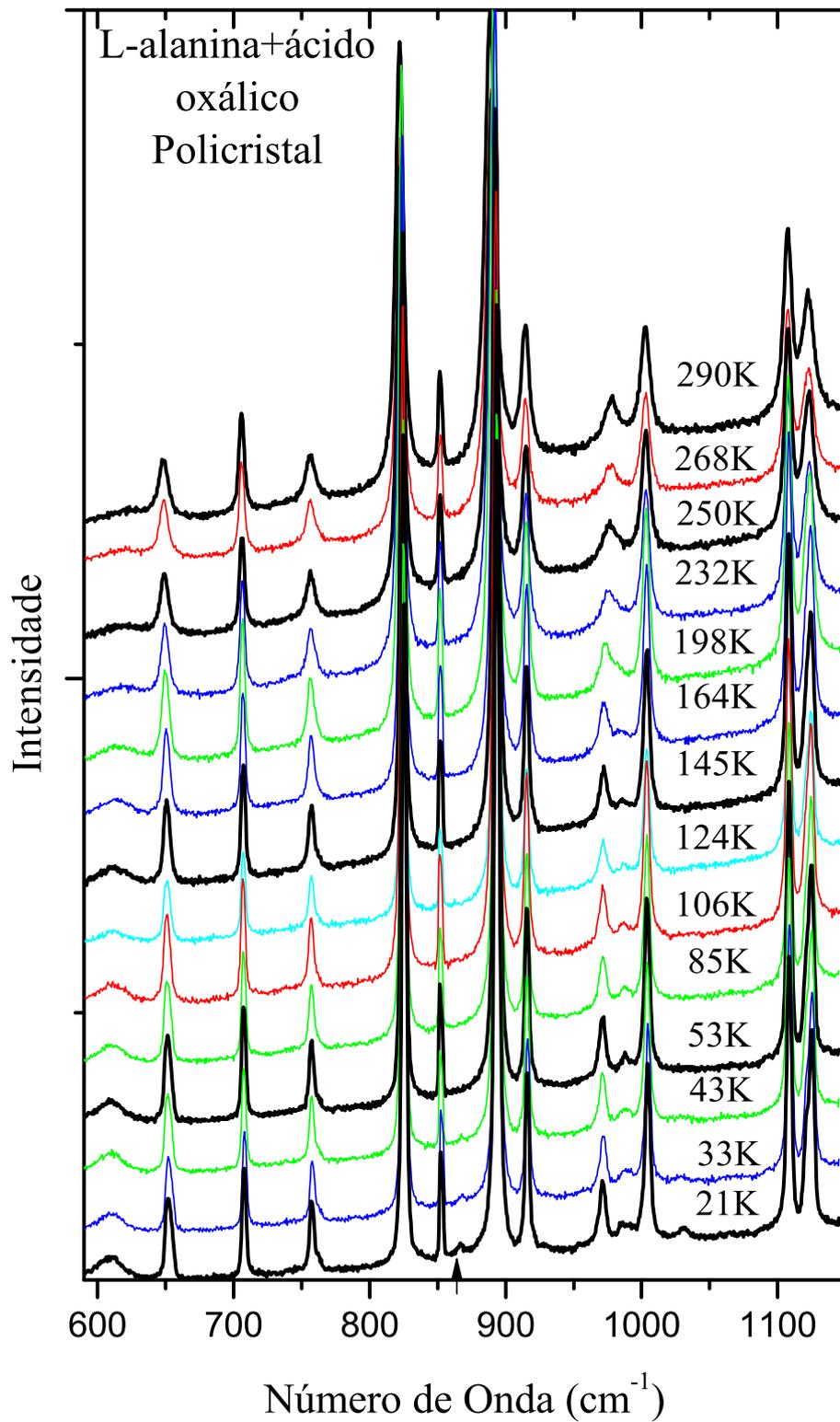


Figura 47: Espectros Raman do LAOX no intervalo de frequência entre 600 e 1050 cm^{-1}

plano do CO_2^- , uma vez que na L-histidina. $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e na L-valina, uma vibração em 826

cm^{-1} foi associada com este tipo de vibração; destaca-se que na L-isoleucina, uma banda observada exatamente em 825 cm^{-1} foi associada com este mesmo tipo de vibração.

Em 850 cm^{-1} , no espectro da LAOX registrado em 290 K, foi observada uma banda que tentativamente foi classificada como um *rocking* do CH_3 , $r(CH_3)$. Essa classificação teve como embasamento o fato de que o $r(CH_3)$ aparece na L-isoleucina em 851 cm^{-1} e na L-leucina em 849 cm^{-1} , apesar de na D-alanina uma banda em 851 cm^{-1} tenha sido classificada como um estiramento $C - CH_3$, $\nu(C - CH_3)$, ou seja, um estiramento $C - C$ onde um dos carbonos é o carbono quiral e o outro carbono está ligado ao grupamento CH_3 .

Em 889 cm^{-1} aparece uma banda de intensidade relativamente alta que foi classificada como uma vibração do tipo estiramento do CC , $\nu(CC)$, haja vista que modos normais de vibração nesta região de frequência são assim classificados. Por exemplo, na L-valina vibrações entre 902 e 966 cm^{-1} foram classificadas como $\nu(CC)$ [97], enquanto que na L-isoleucina vibrações entre 872 e 1018 cm^{-1} foram da mesma forma classificadas. Já para a L-leucina vibrações entre 919 e 1004 cm^{-1} foram classificadas como $\nu(CC)$. Por conta disso, as vibrações observadas no cristal de LAOX em 914 , 978 e 1003 cm^{-1} também foram classificados como $\nu(CC)$.

No que diz respeito à banda em 1107 cm^{-1} ela foi classificada como uma vibração de estiramento $C - N$, $\nu(CN)$, baseado, entre outros, numa vibração semelhante encontrada em 1083 cm^{-1} na L-leucina [36] e em 1068 cm^{-1} na L-valina [97]. Finalmente, ainda no espectro registrado em 290 K na Figura 47, observa-se uma banda em 1122 cm^{-1} que foi classificada tentativamente como uma vibração do tipo *rocking* do NH_3^+ , $r(NH_3^+)$. De fato, $r(NH_3^+)$ foram observadas na L-valina entre 1126 e 1200 cm^{-1} , na L-leucina entre 1131 e 1188 cm^{-1} e na L-isoleucina entre 1133 e 1191 cm^{-1} .

Observando-se cuidadosamente a evolução dos espectros na Figura 47 – região entre 600 e 1150 cm^{-1} – nota-se que abaixo de 53 K surge um pico de baixa intensidade entre as bandas associadas ao $r(CH_3)$ e a um estiramento CC (uma seta aponta para o pico no espectro em $T = 21\text{ K}$). Tal banda poderia estar associada a um dos dois tipos de vibração. Observe-se, adicionalmente, que entre as bandas observadas entre 978 e 1003 cm^{-1} também surge um pico de baixa intensidade a baixas temperaturas, significando que provavelmente o novo pico marcado por uma seta na Figura 47 é devido a uma vibração do tipo $\nu(CC)$. Assim, pequenas conformações do esqueleto da molécula da alanina podem estar ocorrendo a baixas temperaturas.

A Figura 48 apresenta a evolução dos espectros Raman do cristal de LAOX no in-

tervalo de frequência entre 1120 e 1350 cm^{-1} . À temperatura ambiente são observadas bandas em 1203, 1250, 1263 e 1329 cm^{-1} , que foram identificadas como se segue.

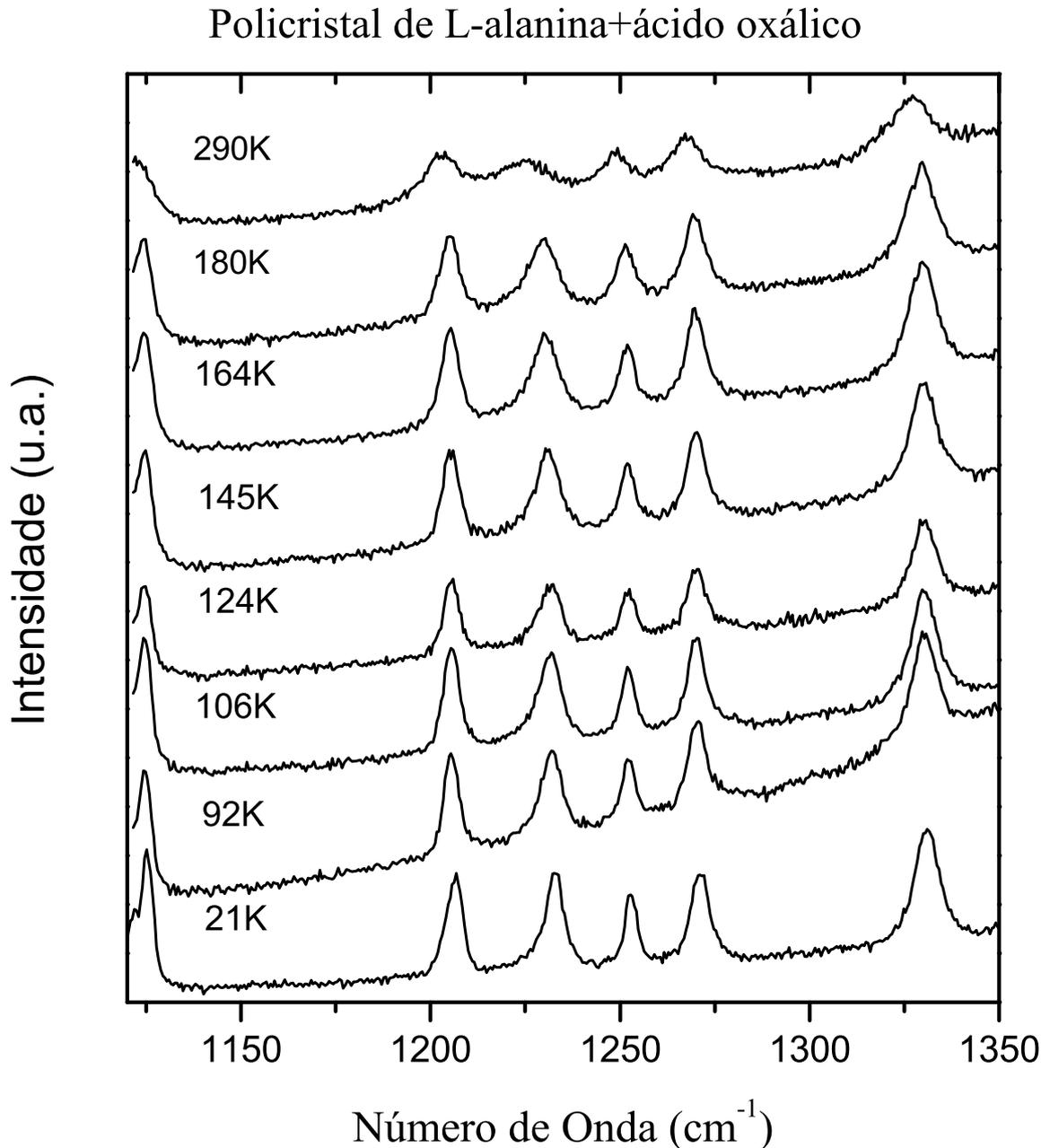


Figura 48: Espectros Raman do LAOX a baixas temperaturas na região espectral entre 1100 e 1350 cm^{-1} .

Nesta região espectral em outros cristais de aminoácidos são observadas bandas associadas tanto ao grupamento NH_3^+ quanto ao CH e ao CH_3 . Na L-valina um *rocking* do NH_3^+ , $r(NH_3^+)$, foi observado em 1203 cm^{-1} e uma deformação do CH , $\delta(CH)$, em

1273 cm^{-1} ; além disso, uma vibração $\delta(CH)$ ou $\delta(CH_3)$ foi verificada em 1333 cm^{-1} [97]. No cristal de L-isoleucina vibrações de $\delta(CH)$ foram assinaladas tentativamente em 1328 e 1352 cm^{-1} [34], assim como na L-leucina o mesmo tipo de vibração foi identificado na frequência de 1343 cm^{-1} [36]. Para mostrar que esta classificação é bem geral, lembramos que na L-histidina cloridrato monohidratada a vibração $\delta(CH)$, foi localizada em torno de 1363 cm^{-1} [102]. Diante deste quadro vamos associar tentativamente a banda em 1203 cm^{-1} ao $r(NH_3^+)$, as bandas em 1223 e 1250 cm^{-1} ao $\delta(CH)$ e as bandas em 1263 e 1329 cm^{-1} ao $\delta(CH_3)$. A análise cuidadosa destas bandas não aponta a ocorrência de grandes mudanças nesta região espectral, indicando que as transições de fase não afetam substancialmente as vibrações dos tipos $r(NH_3^+)$ e deformações do CH e CH_3 .

A Figura 49 apresenta a evolução dos espectros Raman do cristal de LAOX no intervalo de frequência entre 1350 e 1650 cm^{-1} . Diferentemente do que ocorre na região espectral coberta pela figura anterior, nesta região espectral várias mudanças são verificadas. Vamos então inicialmente fazer a classificação dos modos normais que aparecem nesta região espectral e depois tentar entender as modificações verificadas nos espectros.

A primeira banda observada no espectro registrado em 290 K foi localizada em 1367 cm^{-1} . No cristal de L-leucina foi observada uma banda em 1365 cm^{-1} na geometria de espalhamento $z(yy)z$ mas que não recebeu classificação [36]. No cristal de L-isoleucina foi observada uma banda em 1352 cm^{-1} que foi associada a uma deformação do CH [34], enquanto que na D-alanina uma banda em 1380 cm^{-1} foi identificada como uma deformação simétrica do CH_3 , $\delta_S(CH_3)$. É interessante que no LAOX também foi observada uma banda em 1384 cm^{-1} . Assim, identificamos as bandas em 1367 e 1384 cm^{-1} como oriundas de vibrações $\delta_S(CH_3)$.

Foram a seguir observadas bandas no espectro da LAOX (em $T = 290\text{ K}$) em 1408 , 1458 e 1469 cm^{-1} . Com o intuito de classificar estas bandas notamos que na L-isoleucina foram observadas bandas em 1421 , 1449 e 1475 cm^{-1} que foram todas classificadas como $\delta_S(CH_3)$. Na L-valina, na região entre 1400 e 1500 cm^{-1} foram observadas bandas associadas tanto a deformação simétrica, $\delta_S(CH_3)$, quanto a deformação anti-simétrica do CH_3 , $\delta_{AS}(CH_3)$. Já para a L-leucina vibrações nesta região também foram associadas ao $\delta_S(CH_3)$. Por outro lado, é importante destacar que no caso da D-alanina, bandas observadas em 1483 e 1499 cm^{-1} foram classificadas como vibrações do tipo deformação simétrica do NH_3^+ , $\delta_S(NH_3^+)$. Ou seja, a região $1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$ pode apresentar uma série de diferentes bandas. A nossa proposta, baseado na discussão acima é que a banda em 1408 cm^{-1} seja classificada como $\delta_S(CH_3)$, enquanto que as bandas em 1458 e 1469

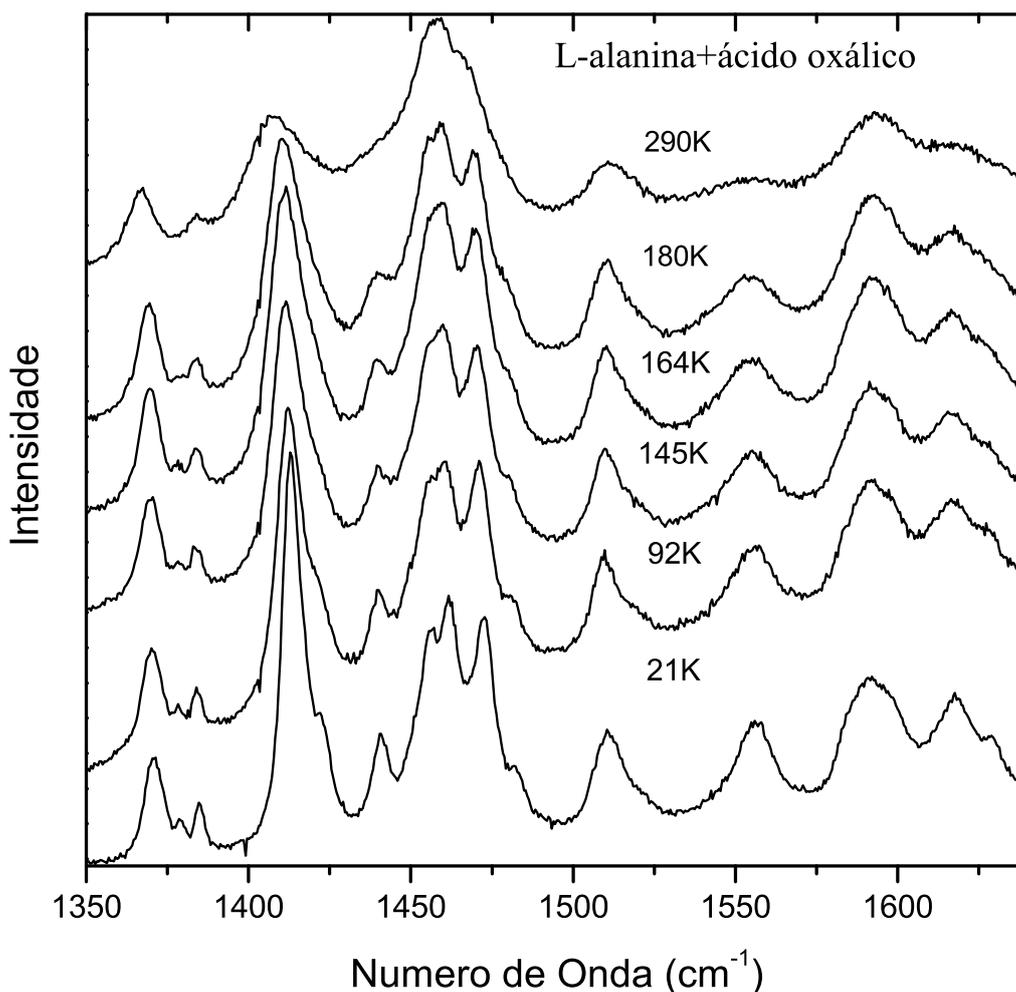


Figura 49: Espectros Raman do LAOX a baixas temperaturas na região espectral entre 1350 e 1650 cm^{-1} .

cm^{-1} sejam classificadas como $\delta_{AS}(CH_3)$.

A seguir são observadas no espectro registrado em 290 K bandas de relativamente baixa intensidade com frequências em 1511, 1554, 1593 e 1619 cm^{-1} . Algumas bandas nesta região espectral não recebem classificação, como é o caso de uma banda em 1588 cm^{-1} na L-valina, em 1513 cm^{-1} na L-isoleucina e em 1516 cm^{-1} na L-leucina. É possível que a banda em 1511 cm^{-1} seja associada a uma deformação do NH_3^+ , $\delta_S(NH_3^+)$. A banda em 1554 cm^{-1} não foi classificada no nosso trabalho e para sua identificação sugerimos a realização de cálculos de primeiros princípios num futuro próximo. Finalmente, as bandas em 1593 e em 1619 cm^{-1} podem ser associadas a estiramento do CO_2^- da molécula de alanina [uma discussão mais detalhada sobre esse tipo de ligação será dado mais adiante].

Neste ponto, o que interessa é que com o abaixamento da temperatura se observam várias novas bandas na região onde foram assinaladas bandas associadas ao grupamento CH_3 . Desta forma podemos inferir que o resfriamento produz modificação em vibrações do CH_3 , indicando que nas transições de fase, uma pequena mudança de ambiente para este grupo pode ocorrer.

Vamos fazer uma discussão sobre a região espectral onde está localizada a forte vibração do grupo funcional carbonila, $C = O$, ou seja, um grupamento onde o carbono está ligado a um oxigênio através de uma ligação σ e uma ligação π . De fato, dependendo da espécie química a qual o grupo carbonila pertença, o modo associado a ele terá diferentes frequências. Assim, num aldeído onde o carbono da carbonila também faz ligação com um segundo carbono e com um hidrogênio, as vibrações de estiramento $C = O$, $\nu(C = O)$, encontram-se em torno de 1730 cm^{-1} . Se a carbonila encontra-se numa cetona (ou seja, o carbono da carbonila fazendo duas outras ligações com distintos carbonos) a vibração $\nu(C = O)$ encontra-se em torno de 1715 cm^{-1} (se os dois carbonos são saturados) ou entre 1640 e 1700 cm^{-1} (se um dos carbonos é de um grupo aromático) [103]. Para encerrar esta breve discussão, lembramos que se o grupo carbonila faz parte de um ácido carboxílico, ou seja, o carbono da carbonila está ligado simultaneamente a um carbono alfa e a um grupo OH , então o $\nu(C = O)$ será observado entre 1700 e 1730 cm^{-1} (se o carbono alfa for saturado). Olhando a Figura 1, nota-se que no LAOX existem três diferentes carbonilas: (i) C1-O1-O2 pertencente à molécula de alanina; (ii) C4-O3-O4 e (iii) C5-O5-O6, pertencentes ao ácido oxálico. Assim, não seria esperado que fosse observada uma única banda associada a vibração do tipo $\nu(C = O)$.

A Figura 50 apresenta os espectros Raman da LAOX na região espectral entre 1620 e 1850 cm^{-1} . Como discutido no parágrafo anterior, nesta região estão os modos de estiramento do grupo carbonila. Geralmente as vibrações do tipo $\nu(C = O)$ são observadas nos cristais de aminoácidos com frequências menores do que 1700 cm^{-1} . Assim, na L-leucina bandas de baixa intensidade em 1585 e 1626 cm^{-1} foram associadas ao estiramento do grupo carbonila; destaca-se ainda que entre 1626 e 1750 cm^{-1} não aparece mais nenhuma banda no espectro Raman deste material [36]. Na L-isoleucina a referida vibração é observada em 1584 e 1621 cm^{-1} [34], enquanto que na L-valina esta vibração é tentativamente identificada em 1567 cm^{-1} [97]. Na L-histidina. $HCl.H_2O$ duas bandas, localizadas em 1607 e 1648 cm^{-1} , foram associada ao $\nu(C = O)$ [102]. Por outro lado, na análise feita com o cristal de D-alanina observou-se que nos espectros de representações totalmente simétricas a vibração do tipo $\nu(C = O)$ aparece como uma banda relativamente intensa com frequência em torno de 1600 cm^{-1} . É ainda de interesse lembrar que na L-alanina, de

acordo com a Referência [24], o estiramento anti-simétrico foi identificado em 1596 cm^{-1} , enquanto que a Referência [104] aponta para o mesmo tipo de vibração em 1607 cm^{-1} . Esse quadro, portanto, mostra que nos cristais de aminoácidos estudados até o momento, a vibração do tipo $\nu(C = O)$ não aparece com frequências superiores a 1650 cm^{-1} e se coaduna bastante bem à nossa identificação das bandas de 1593 e de 1619 cm^{-1} . Desta forma, as bandas que aparecem em 1695 e 1723 cm^{-1} no espectro registrado em $T = 290\text{ K}$, são vibrações do tipo $\nu(C = O)$ mas pertencentes ao ácido carboxílico. Baixando-se a temperatura da amostra não se observa nenhuma mudança brusca nestas duas bandas, o que implica que a ligação $C = O$ do ácido carboxílico não é muito afetada pelas transições de fase apresentadas pelo cristal de LAOX a baixas temperaturas.

A Figura 51 apresenta os espectros Raman da LAOX no intervalo de frequência entre 2800 e 3100 cm^{-1} para diversas temperaturas. Nesta região são esperados serem observados os modos de vibração associados aos estiramentos CH , CH_3 e NH_3 . Além disso, no que diz respeito às bandas associadas a vibrações do CH e do CH_3 , uma informação interessante pode ser obtida. Estudo realizado por meio de cálculos de primeiros princípios com a L-metionina mostrou que para diferentes conformações da molécula deste aminoácido na célula unitária, diferentes perfis de bandas na região entre 2800 e 3200 cm^{-1} são esperados. Isto implica que a partir do comportamento das bandas nesta região espectral de mais alta energia pode-se inferir se está havendo ou não mudança conformacional da molécula do aminoácido na célula unitária com a variação de um determinado parâmetro termodinâmico. Este conhecimento foi utilizado, por exemplo, para auxiliar no entendimento do comportamento sob pressão dos cristais de L-metionina [39] e de L-leucina [2]; mudanças no formato da banda indicaram modificações nas moléculas durante a compressão.

No espectro registrado em $T = 290\text{ K}$ foram observadas bandas em 2891 , 2951 , 2993 , 3006 e 3017 cm^{-1} . A identificação destas bandas é como se segue. Em 2893 cm^{-1} foi observado na L-alanina uma banda que foi identificada como um *overtone* da deformação do CH_3 , ou seja, $2 \times \delta(CH_3)$ [104]. No caso do cristal de LAOX observa-se que à medida que a temperatura diminui o pico originalmente em 2893 cm^{-1} aumenta de intensidade. Assim, é razoável descartar a possibilidade desta banda estar associada ao *overtone*, uma vez que em temperaturas mais baixas espera-se que transições vibracionais estejam restritas ao estado fundamental (assim tanto *overtones* quanto modos de combinação possuem baixíssima probabilidade de ocorrer com a amostra submetida a baixas temperaturas). Observe-se que uma banda em 2922 cm^{-1} foi associada a uma vibração do tipo estiramento simétrico do CH_3 , $\nu_S(CH_3)$ [24], enquanto que na L-valina uma banda em 2911

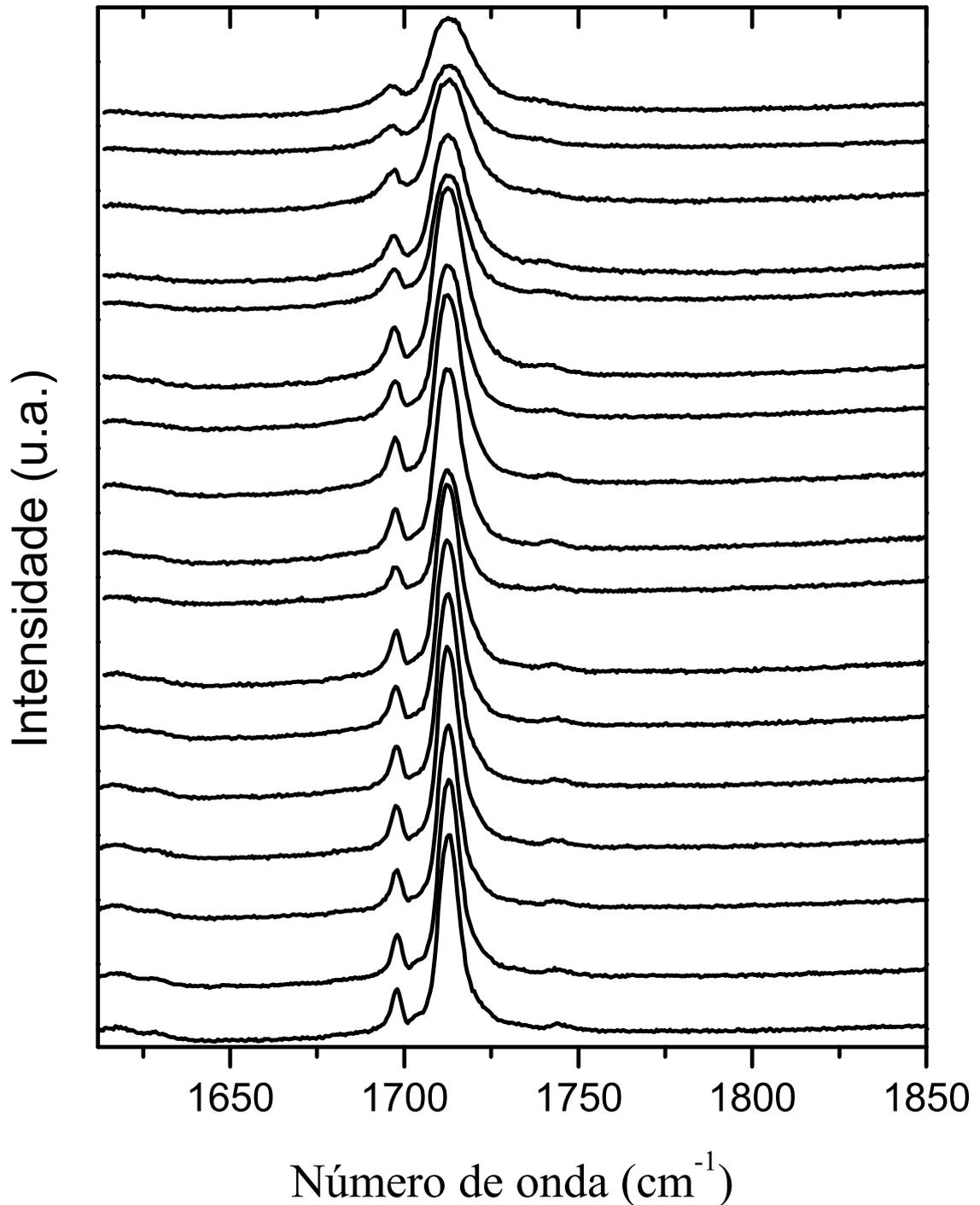


Figura 50: Espectros Raman do policristal de LAOX a baixas temperaturas na região espectral entre 1620 e 1850 cm^{-1} . As temperaturas, de cima para baixo, foram 290, 268, 250, 232, 215, 198, 189, 164, 145, 124, 106, 85, 63, 53, 43, 33 e 21 K.

cm^{-1} foi associada ao mesmo tipo de vibração. Mais interessante ainda é o fato de que na L-isoleucina uma banda em 2880 cm^{-1} e na L-leucina uma banda em 2899 cm^{-1} foram

associadas à vibração $\nu_S(CH_3)$. Diante destes fatos vamos classificar tentativamente a banda em 2891 cm^{-1} como oriunda da vibração $\nu_s(CH_3)$.

A próxima banda está localizada em 2951 cm^{-1} . Na L-alanina, uma banda em 2968 cm^{-1} foi associada a uma vibração do tipo estiramento do CH , $\nu(CH)$. Uma tal vibração foi identificada tentativamente na L-valina em 2949 e 2971 cm^{-1} , na L-leucina em 2941 e 2959 cm^{-1} e na L-isoleucina em 2940 e 2950 cm^{-1} . Assim, baseado nestes assinalamentos identificamos a banda em 2951 cm^{-1} como oriunda de uma vibração $\nu(CH)$.

A terceira banda nesta região, em ordem crescente de energia foi observada em 2993 cm^{-1} . Na L-alanina uma banda em 2987 cm^{-1} foi associada com uma vibração do tipo estiramento antissimétrico do CH_3 , $\nu_{AS}(CH_3)$. Na L-valina a vibração $\nu_{AS}(CH_3)$ foi observada em 2991 e 2997 cm^{-1} , enquanto que na L-isoleucina a mesma vibração foi observada em 2967 e 2994 cm^{-1} ; finalmente, na L-leucina o $\nu_{AS}(CH_3)$ foi associado com as vibrações em 2971 e 2990 cm^{-1} . Diante do exposto creditamos a uma vibração $\nu_{AS}(CH_3)$ a banda que aparece no LAOX em 2993 cm^{-1} . Finalmente foram observadas bandas em 3006 e 3017 cm^{-1} , que foram associadas, respectivamente a outra vibração $\nu_{AS}(CH_3)$ e a uma vibração do tipo estiramento do NH_3^+ , $\nu_S(NH_3^+)$.

Ao baixar-se a temperatura da amostra observa-se que em torno de 250 K começa a aparecer uma banda entre aquelas que foram classificadas como $\nu_S(CH_3)$ e $\nu(CH)$. No espectro de 21 K esta nova banda está bem visível. Baseado nos estudos anteriores já relatados, podemos sugerir que a partir de 250 K as moléculas de L-alanina na célula unitária começam a sofrer uma mudança conformacional.

É interessante ainda destacar que a banda de maior energia também sofre modificação com o resfriamento da amostra e isto será discutido a partir da Figura 52. Nesta Figura, que mostra a região espectral entre 2900 e 3050 cm^{-1} , claramente se percebe que abaixo de 53 K a banda que classificamos tentativamente como um estiramento do NH_3^+ , se separa em duas bandas. É importante deixar claro que no espectro de 53 K há apenas um pico associado a esta vibração e apenas nos espectros registrados em 33 e 21 K é que esta banda é dobrada. Assim, podemos inferir que na transição em torno de 43 K , mudanças nos íons NH_3^+ são verificadas.

Finalmente, para encerrar a discussão do comportamento dos modos Raman do LAOX a baixas temperaturas, na Figura 53 apresentam-se os espectros do material no intervalo de frequência entre 3100 e 3400 cm^{-1} . Espera-se observar nesta região os modos de vibração de estiramento OH , oriundo da molécula de ácido oxálico. Observam-se nos espectros no mínimo três diferentes bandas que estão associadas a este tipo de vibração.

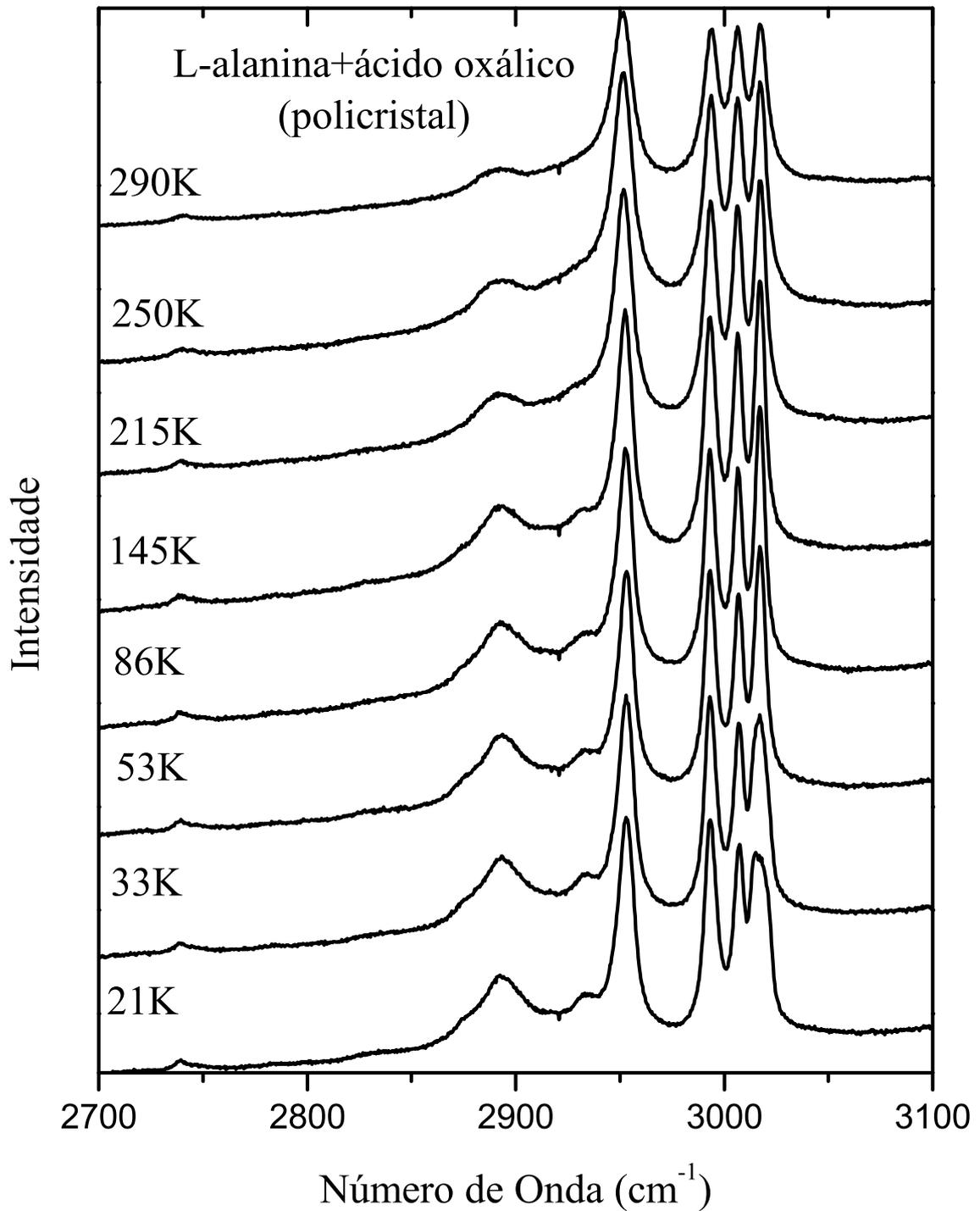


Figura 51: Espectros Raman do policristal de LAOX a baixas temperaturas na região espectral entre 2700 e 3100 cm^{-1} .

Baixando-se a temperatura não se percebe o aparecimento de bandas adicionais nesta região espectral, embora todas as bandas fiquem mais estreitas, como é de se esperar pelo

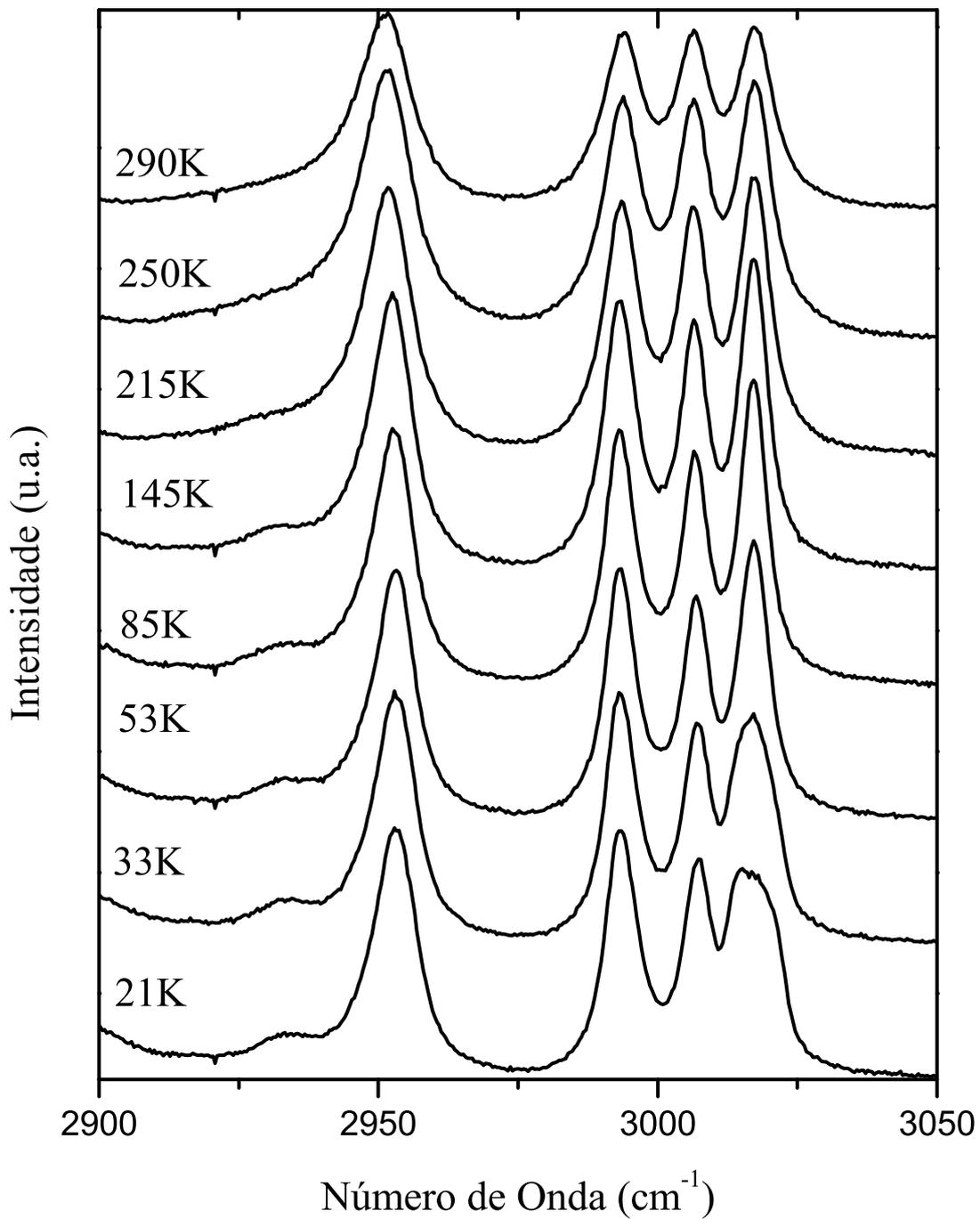


Figura 52: Espectros Raman do policristal de LAOX a baixas temperaturas na região espectral entre 2900 e 3050 cm^{-1} .

efeito da temperatura.

Após essa discussão, na Tabela 5 apresentam-se os modos normais associados a vibrações internas observados à temperatura ambiente com as respectivas identificações

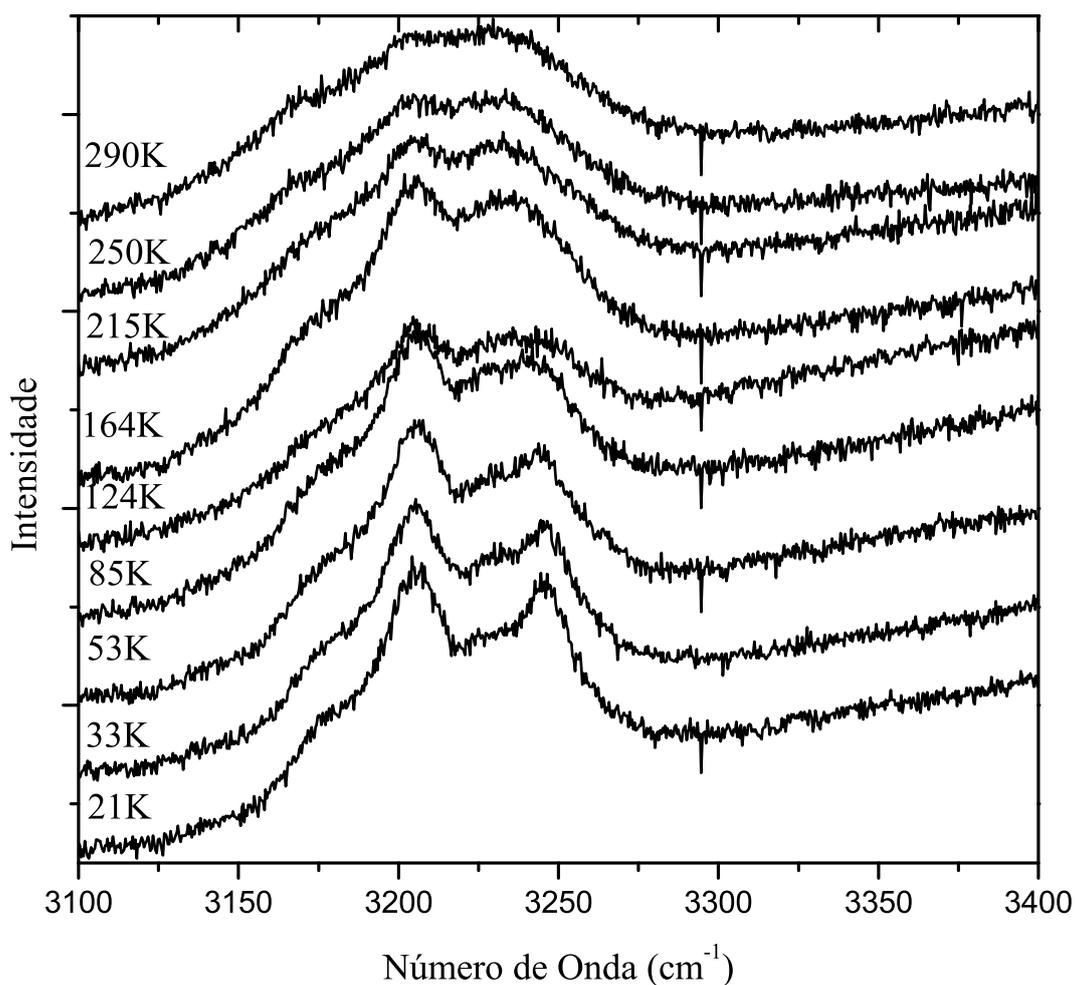


Figura 53: Espectros Raman do policristal de LAOX a baixas temperaturas na região espectral entre 3100 e 3400 cm^{-1} .

tentativas.

A partir da análise dos espectros Raman nas várias regiões espectrais entre 30 e 3500 cm^{-1} vimos que as modificações são condizentes com mudança conformacional a partir de 250 K, que podem ser traduzidas por modificações nos grupos CH_3 da molécula de alanina. Além disso, foi possível inferir que mudanças nos íons NH_3^+ ocorrem na transição de fase de 43 K, além do surgimento de novas bandas associadas à vibrações do tipo $\delta(O = CC)$.

Neste ponto tenta-se entender como seriam os grupos espaciais das novas fases apresentadas pelo LAOX a baixas temperaturas. Sabemos que esta tentativa exigirá para sua comprovação estudos de difração de raios-X em monocristais que, em última análise, é a maneira convencional de se descobrir o grupo espacial de um determinado cristal sob uma definida condição termodinâmica.

Tabela 5: Modos normais de vibração do LAOX, para frequências superiores a 300 cm^{-1} com as respectivas identificações tentativas.

Frequência	Identificação	Frequência	Identificação
160	$\tau(\text{CO}_2^-)$	1263	$\delta(\text{CH}_3)$
308	$\delta(\text{NCC})$	1329	$\delta(\text{CH}_3)$
335	$\delta(\text{ske})$	1367	$\delta_s(\text{CH}_3)$
362	$\delta(\text{ske})$	1384	$\delta_s(\text{CH}_3)$
408	$\delta(\text{ske})$	1408	$\delta_s(\text{CH}_3)$
498	$\delta(\text{O} = \text{CC})$	1458	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
542	$r(\text{CO}_2^-)$	1469	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
649	$\delta(\text{CO}_2^-)$	1511	$\delta(\text{NH}_3^+)$
705	$w(\text{CO}_2^-)$	1554	-
756	$w(\text{CO}_2^-)$	1593	$\nu(\text{CO}_2^-)$
825	$\gamma(\text{CO}_2^-)$	1619	$\nu(\text{CO}_2^-)$
850	$r(\text{CH}_3)$	1695	$\nu(\text{C} = \text{O})$
889	$\nu(\text{CC})$	1723	$\nu(\text{C} = \text{O})$
914	$\nu(\text{CC})$	2891	$\nu_s(\text{CH}_3)$
978	$\nu(\text{CC})$	2951	$\nu(\text{CH})$
1003	$\nu(\text{CC})$	2993	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
1107	$\nu(\text{CN})$	3006	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
1122	$r(\text{NH}_3^+)$	3017	$\nu(\text{NH}_3^+)$
1203	$r(\text{CH}_3)$	3170	$\nu(\text{OH})$
1223	$\delta(\text{CH})$	3200	$\nu(\text{OH})$
1250	$\delta(\text{CH})$	3228	$\nu(\text{OH})$

O ponto de partida para a construção de um modelo que responda pelas novas simetria do LAOX a baixas temperaturas é o fato de que com o resfriamento da amostra o número de picos no espectro Raman aumenta. Isso sugere que a simetria da célula unitária do material esteja diminuindo. De fato, para a maioria dos cristais, com a diminuição da temperatura ocorre uma diminuição da simetria.

À temperatura ambiente o cristal de LAOX pertence ao grupo espacial D_2^4 . De acordo com a Referência [105] os sítios permitidos para íons ou moléculas neste grupo são $\infty[aC_1(4)]$. Assim, à temperatura ambiente todas as moléculas ocupam íons de simetria C_1 .

Para utilizarmos como guia para descobrir os possíveis grupos espaciais para os quais o LAOX apresenta nas diversas fases a baixas temperaturas, faremos uma análise dos modos que estão associados ao $\delta(O = CC)$. Na temperatura ambiente só existe uma banda associada a esta vibração. Na primeira transição de fase, que ocorre na temperatura de 250 K, percebe-se que o número de bandas associado a este modo não varia, ou seja, continua um único modo. Admitindo uma transição de fase do tipo grupo-subgrupo uma possibilidade seria $D_2^4 \rightarrow C_{2h}^5$, ou seja, o cristal saindo de uma simetria ortorrômbica para uma simetria monoclínica com a criação de um centro de inversão. Os sítios disponíveis para as moléculas no grupo espacial C_{2h}^5 seriam:

$$\infty[eC_1(4)] + (a + b + c + d)C_i(2), \quad (4.5)$$

e desta forma todos os íons continuariam em sítios de simetria C_1 .

Na transição de fase sofrida pelo cristal de LAOX em 150 K, percebe-se muito claramente que dois conjuntos de sítios de simetria são permitidos para os grupos $O = CC$. Isso está bem ilustrado na Figura 46 onde duas bandas associadas ao $\delta(O = CC)$ são visíveis. Entretanto grupos pontuais de mais baixa simetria do que o C_{2h} seriam o C_s e o C_2 . Através da tabela da Referência [105] percebe-se, em particular, que o grupo C_s^3 possui como sítios possíveis,

$$\infty[bC_1(4)] + \infty[aCs(2)]. \quad (4.6)$$

Assim, admitindo uma transição de fase do $C + 2h^5 \rightarrow C_s^3$, parte dos íons estariam em sítios C_1 e parte dos íons estariam em sítios C_s .

Finalmente, o LAOX apresenta uma transição de fase em $T = 43$ K. Abaixo desta

temperatura existem três bandas associadas ao $\delta(O = CC)$, o que implica a existência de três diferentes sítios de simetria para os grupos $O = CC$. Novamente investigando-se a tabela da Referência [105] verifica-se que um grupo espacial com menor simetria que se coaduna a esta exigência é o C_2^3 , uma vez que os possíveis sítios de simetria seriam:

$$\infty[cC_1(4)] + \infty[(b + a)C_2(2)]. \quad (4.7)$$

Desta forma, a última transição levaria a simetria de $C_s^3 \rightarrow C_2^3$. Em conclusão, podemos dizer que a baixas temperaturas o LAOX sofre a seguinte sequência de transições de fase: $D_2^4 \rightarrow C_{2h}^5 \rightarrow C_s^3 \rightarrow C_2^3$, respectivamente nas temperaturas de 250 K, 150 K e 43 K.

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Fazendo uso de técnicas de caracterização de materiais foi possível inferir sobre as mudanças de fase no cristal de L-alanina+ácido oxálico de forma a contribuir para um aprofundamento no conhecimento das propriedades dos aminoácidos.

Apesar da frequente menção na literatura sobre a estabilidade da L-alanina, mesmo a baixa temperatura, os espectogramas Raman em função da temperatura obtidos neste trabalho mostram que a presença do ácido oxálico no cristal provoca uma instabilidade no cristal à medida em que se diminui a temperatura.

Medidas de espalhamento Raman em função da temperatura foram realizadas no intervalo de 293 K a 20 K no cristal da L-alanina+ácido oxálico. Inicialmente observou-se uma transição de fase em torno de 250 K. Esta transição foi verificada pelo sutil dobramento de uma banda associada a um modo de vibração da rede e ao aparecimento de um novo pico de difração no difratograma de raios-X, além de uma anomalia no comportamento do parâmetro de rede ao longo do eixo-c por medida de dilatométrica.

Observou-se uma segunda transição de fase em aproximadamente 150 K, que foi caracterizada pelo surgimento de uma nova banda com número de onda 129 cm^{-1} . Nesta mesma faixa de temperatura ocorre o desdobramento do singlete a 70 cm^{-1} em um dubleto. Neste ponto temos uma mudança de fase que foi confirmado pelo estudo da difração de raios-X e pelo estudo das dimensões dos parâmetros de rede do cristal tanto ao longo do eixo a quanto ao longo do eixo c.

Finalmente, uma terceira transição de fase foi observada no LAOX sob o escrutínio da espectroscopia Raman. Fazendo-se uma medida no policristal do material observou-se que ocorre o dobramento de dois modos associados a vibrações da rede em torno de 43 K. Embora não tenhamos conseguido medidas de difração de raios-X nesta faixa de temperatura, é importante destacar que os dois dobramentos são claríssimos, de tal modo

que a única interpretação possível é a ocorrência desta terceira transição de fase.

Baseado nos estudos anteriores já relatados, podemos sugerir que a partir de 250 K as moléculas de L-alanina na célula unitária começam a sofrer uma mudança conformacional. Desta forma podemos inferir que o resfriamento produz modificação em vibrações do CH_3 , indicando que nas transições de fase, uma pequena mudança de ambiente para este grupo pode ocorrer.

No que diz respeito à transição de fase que ocorre em torno de 43 K, observou-se o surgimento de bandas em 30 cm^{-1} , classificada como modo de rede, bem como bandas em torno de 77 cm^{-1} . Além disso, mudanças nos íons NH_3^+ foram verificadas.

Estudando-se o comportamento das bandas de alguns modos internos, em particular aquele do tipo $\delta(O = CC)$, pode-se sugerir que o cristal de LAOX sofre a seguinte sequência de transições de fase $D_2^4 \rightarrow C_{2h}^5 \rightarrow C_s^3 \rightarrow C_2^3$, que aconteceriam, respectivamente, nas temperaturas de 250 K, 150 K e 43 K.

É claro que a identificação definitiva destas novas fases dependerá de estudos com técnicas de cristalografia, como difração de raios-X em monocristais ou difração de nêutrons. Assim, em trabalhos futuros será importante o emprego destas duas técnicas para se obter informações detalhadas sobre os processos que ocorrem com as ligações de hidrogênio durante o resfriamento que, em última análise, são os agentes responsáveis pela estabilidade da estrutura cristalina desta família de materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] SUBHA NANDHINI, M.; KRISHNAKUMAR, R.; NATARAJAN, S. L-Alaninium oxalate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, v. 57, n. 7, p. o633–o635, 2001.
- [2] FAÇANHA FILHO, P.; FREIRE, P.; MELO, F.; LEMOS, V.; Mendes Filho, J.; PIZANI, P.; ROSSATTO, D. Pressure-induced phase transitions in L-leucine crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 40, n. 1, p. 46–51, 2009.
- [3] DA SILVA, J. H.; LEMOS, V.; FREIRE, P.; MELO, F.; LIMA, J.; PIZANI, P. et al. Stability of the crystal structure of L-valine under high pressure. *physica status solidi (b)*, v. 246, n. 3, p. 553–557, 2009.
- [4] PAIVA, A. P. O fenómeno da quiralidade – bases de estereoquímica . *Boletim da SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA*, v. 103, n. 103, p. 56–61, Outubro - Dezembro 2006.
- [5] SILVA, B.; FREIRE, P.; MELO, F.; PIMENTA, M.; DANTAS, M. et al. High-pressure Raman spectra of L-threonine crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 31, n. 6, p. 519–522, 2000.
- [6] SIMPSON, H. J.; MARSH, R. E. The Crystal Structure of L-Alanine. *Acta Crystallographica*, v. 20, p. 550–555, 1966.
- [7] DHAS, B.; MARTIN, S.; RAMACHANDRAN, E.; RAJI, P.; RAMACHANDRAN, K.; NATARAJAN, S. Photoacoustic studies on the thermal properties of the NLO compound: L-alaninium maleate. *Crystal Research and Technology*, v. 42, n. 6, p. 601–606, 2007.
- [8] RUBENSTEIN, P. A.; MARTIN, D. J. NH₂-terminal processing of actin in mouse L-cells in vivo. *Journal of Biological Chemistry*, v. 258, n. 6, p. 3961–3966, 1983.
- [9] WANG, W.-Q.; LIANG, Z. From Parity to Chirality-Experimental Search for Parity-violating Energy Difference of Alanine and Valine Enantiomers. *ACTA PHYSICOCHEMICA SINICA*, v. 17, n. 12, p. 1077–1085, 2001.
- [10] ENGEL, M. H.; MACKO, S. Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite. *Nature*, London, v. 389, n. 6648, p. 265–268, 1997.
- [11] WANG, W.; YI, F.; NI, Y.; ZHAO, Z.; JIN, X.; TANG, Y. Parity violation of electroweak force in phase transitions of single crystals of D-and L-alanine and valine. *Journal of biological physics*, v. 26, n. 1, p. 51–65, 2000.

- [12] SALAM, A. Chirality, phase transitions and their induction in amino acids. *Physics Letters B*, Amsterdam, v. 288, n. 1, p. 153–160, 1992.
- [13] SURESH, S.; RAMANAND, A.; JAYARAMAN, D.; MANI, P. Review on theoretical aspect of nonlinear optics. *Rev. Adv. Mater. Sci*, v. 30, p. 175–183, 2012.
- [14] AKHTAR, F.; PODDER, J. A Study on Growth, Structural, Optical and Electrical Characterization of L-alanine Single Crystal for Optoelectronic Devices. *Research Journal of Physics*, vol. 6, issue 2, pp. 31–40, v. 6, p. 31–40, 2012.
- [15] GONSAGO, C. A.; ALBERT, H. M.; JANARTHANAN, S.; PRAGASAM, A. J. A. Crystal Growth and Characterization of an Organic Nonlinear Optical Material: L-Histidinium Maleate (LHM). *International Journal of Applied Physics and Mathematics*, v. 2, n. 6, p. 422–424, 2012.
- [16] RODRIGUES, J.; MISOGUTI, L.; NUNES, F.; MENDONCA, C.; ZILIO, S. Optical properties of L-threonine crystals. *Optical Materials*, v. 22, n. 3, p. 235–240, 2003.
- [17] DALTON, L. R.; HARPER, A. W.; GHOSN, R.; STEIER, W. H.; ZIARI, M.; FETTERMAN, H.; SHI, Y.; MUSTACICH, R.; JEN, A.-Y.; SHEA, K. J. Synthesis and processing of improved organic second-order nonlinear optical materials for applications in photonics. *Chemistry of materials*, v. 7, n. 6, p. 1060–1081, 1995.
- [18] KARUNANITHI, U.; ARULMOZHI, S.; MADHAVAN, J. Structural, Optical and Dielectric Studies On Pure and Doped L-Alaninium Maleate Single Crystals. *IOSR Journal of Applied Physics*, v. 1, n. 2, p. 19–23, july-aug 2012.
- [19] RATIVA, D.; DA SILVA, S.; Del Nero, J.; GOMES, A.; DE ARAUJO, R. Nonlinear optical properties of aromatic amino acids in the femtosecond regime. *JOSA B*, v. 27, n. 12, p. 2665–2668, 2010.
- [20] WANG, C.; STORMS, R. Temperature-Dependent Raman Study and Molecular Motion in l-Alanine Single Crystal. *The Journal of Chemical Physics*, v. 55, p. 3291, 1971.
- [21] WANG, C.; STORMS, R. Raman Study of Hydrogen Bonding and Long-Wavelength Lattice Modes in an L-Alanine Single Crystal. *The Journal of Chemical Physics*, v. 55, p. 5110, 1971.
- [22] DESTRO, R.; MARSH, R. E.; BIANCHI, R. A low-temperature (23 K) study of L-alanine. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 92, n. 4, p. 966–973, 1988.
- [23] SUSI, H.; BYLER, D. M.; GERASIMOWICZ, W. V. Vibrational analysis of amino acids: cysteine, serine, β -chloroalanine. *Journal of molecular structure*, v. 102, n. 1, p. 63–79, 1983.
- [24] SUSI, H.; BYLER, D. M. Vibrational analysis of l-alanine and deuterated analogs. *Journal of Molecular Structure*, v. 63, n. 1, p. 1–11, 1980.
- [25] MORENO, A.; FREIRE, P.; MELO, F.; Araujo Silva, M.; GUEDES, I.; Mendes Filho, J. Pressure-induced phase transitions in monohydrated l-asparagine aminoacid crystals. *Solid state communications*, v. 103, n. 12, p. 655–658, 1997.

- [26] SILVA, J. D. A. F. E. *Propriedades vibracionais da L-Asparagina monohidratada sob pressões de até 30GPa*. 2012. p. 101. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará, 2012.
- [27] SENA Jr, D. M.; FREIRE, P. T.; Josué Filho, M.; MELO, F. E.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; FERREIRAE, O. P.; ALVESE, O. L. Vibrational and thermal properties of crystalline topiramate. *J. Braz. Chem. Soc*, v. 19, n. 8, p. 1607–1613, 2008.
- [28] TEIXEIRA, A.; FREIRE, P.; MORENO, A.; SASAKI, J.; AYALA, A.; Mendes Filho, J.; MELO, F. High-pressure Raman study of L-alanine crystal. *Solid state communications*, v. 116, n. 7, p. 405–409, 2000.
- [29] MORENO, A.; FREIRE, P.; GUEDES, I.; MELO, F.; MENDES-FILHO, J.; SAN-JURJO, J. Raman scattering studies of monohydrated L-asparagine. *Brazilian journal of physics*, v. 29, n. 2, p. 380–387, 1999.
- [30] LIMA, R.; TEIXEIRA, A.; FREIRE, P.; SASAKI, J.; AYALA, A.; MELO, F.; Mendes Filho, J. High-pressure Raman study of taurine crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 32, n. 1, p. 27–32, 2001.
- [31] MORENO, A.; FREIRE, P.; MELO, F.; Mendes Filho, J.; NOGUEIRA, M.; ALMEIDA, J.; MIRANDA, M.; REMÉDIOS, C.; SASAKI, J. Low-temperature Raman spectra of monohydrated L-asparagine crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 35, n. 3, p. 236–241, 2004.
- [32] LIMA, R.; FREIRE, P.; SASAKI, J.; MELO, F.; Mendes Filho, J. Temperature-dependent Raman study of L-arginine hydrochloride monohydrate single crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 33, n. 8, p. 625–630, 2002.
- [33] SOUZA, J. D.; LIMA, R.; FREIRE, P.; SASAKI, J.; MELO, F.; JONES, D. W. et al. Raman spectra of deuteriated taurine single crystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 61, n. 7, p. 1525–1527, 2005.
- [34] ALMEIDA, F.; FREIRE, P.; LIMA, R.; REMÉDIOS, C.; Mendes Filho, J.; MELO, F. Raman spectra of L-isoleucine crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 37, n. 11, p. 1296–1301, 2006.
- [35] FREIRE, P.; MELO, F.; Mendes Filho, J.; LIMA, R.; TEIXEIRA, A. The behavior of NH₃ torsional vibration of l-alanine, l-threonine and taurine crystals under high pressure: A Raman spectroscopic study. *Vibrational Spectroscopy*, v. 45, n. 2, p. 99–102, 2007.
- [36] FAÇANHA FILHO, P.; FREIRE, P.; LIMA, K.; Mendes Filho, J.; MELO, F.; PIZANI, P. High temperature Raman spectra of L-leucine crystals. *Brazilian journal of physics*, v. 38, n. 1, p. 131–137, 2008.
- [37] SABINO, A.; De Sousa, G.; LUZ-LIMA, C.; FREIRE, P.; MELO, F.; Mendes Filho, J. High-pressure Raman spectra of L-isoleucine crystals. *Solid State Communications*, Oxford, v. 149, n. 37, p. 1553–1556, 2009.

- [38] FREIRE, P. *Pressure-induced phase transitions in crystalline amino acids. Raman spectroscopy and X-ray diffraction. High Pressure Crystallography : From Fundamental Phenomena to Technological Applications.* Springer, 2010.
- [39] LIMA, J.; FREIRE, P.; MELO, F.; LEMOS, V.; Mendes Filho, J.; PIZANI, P. High pressure Raman spectra of L-methionine crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 39, n. 10, p. 1356–1363, 2008.
- [40] BARTHES, M.; BORDALLO, H.; DENOYER, F.; LORENZO, J.-E.; ZACCARO, J.; ROBERT, A.; ZONTONE, F. Micro-transitions or breathers in L-alanine? *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, v. 37, n. 3, p. 375–382, 2004.
- [41] MICU, A. M.; DURAND, D.; QUILICHINI, M.; FIELD, M. J.; SMITH, J. C. Collective vibrations in crystalline L-alanine. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 15, p. 5645–5657, 1995.
- [42] KWOK, R.; MAXTON, P.; MIGLIORI, A. Thermal conductivity of single crystal L-alanine. *Solid State Communications*, Oxford, v. 74, n. 11, p. 1193–1195, 1990.
- [43] BARTHES, M.; VIK, A. F.; SPIRE, A.; BORDALLO, H. N.; ECKERT, J. Breathers or structural instability in solid L-alanine: a new IR and inelastic neutron scattering vibrational spectroscopic study. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 106, n. 21, p. 5230–5241, 2002.
- [44] SOUZA, J. M.; FREIRE, P. T.; BORDALLO, H. N.; ARGYRIOU, D. N. Structural isotopic effects in the smallest chiral amino acid: Observation of a structural phase transition in fully deuterated alanine. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, n. 19, p. 5034–5039, 2007.
- [45] JARMELO, S.; LAPINSKI, L.; NOWAK, M.; CAREY, P.; FAUSTO, R. Preferred Conformers and Photochemical ($\lambda > 200$ nm) Reactivity of Serine and 3, 3-Dideutero-Serine In the Neutral Form. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, n. 25, p. 5689–5707, 2005.
- [46] MARY, M. B.; RAMAKRISHNAN, V. Infrared and laser Raman spectral studies of bis (dl-aspartic acid) sulfate. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, v. 62, n. 1-3, p. 164, 2005.
- [47] AMELUNG, W.; ZHANG, X.; FLACH, K. Amino acids in grassland soils: climatic effects on concentrations and chirality. *Geoderma*, v. 130, n. 3, p. 207–217, 2006.
- [48] KLUSSMANN, M.; IWAMURA, H.; MATHEW, S. P.; WELLS, D. H.; PANDYA, U.; ARMSTRONG, A.; BLACKMOND, D. G. Thermodynamic control of asymmetric amplification in amino acid catalysis. *Nature*, London, v. 441, n. 7093, p. 621–623, 2006.
- [49] CHENG, L.; ABHILASH, K.; BRESLOW, R. Binding and biomimetic cleavage of the RNA poly (U) by synthetic polyimidazoles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 109, n. 32, p. 12884–12887, 2012.

- [50] QUACK, M. Molecular spectra, reaction dynamics, symmetries and life. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 147–160, 2003.
- [51] GROSS, M. Evolving new types of enzymes. *Current Biology*, v. 23, n. 6, p. R214–R217, 2013.
- [52] CHELA-FLORES, J. The origin of chirality in protein amino acids. *Chirality*, v. 6, n. 3, p. 165–168, 1994.
- [53] BRESLOW, R.; CHENG, Z.-L. On the origin of terrestrial homochirality for nucleosides and amino acids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 106, n. 23, p. 9144–9146, 2009.
- [54] BRESLOW, R.; CHENG, Z.-L. L-amino acids catalyze the formation of an excess of D-glyceraldehyde, and thus of other D sugars, under credible prebiotic conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 107, n. 13, p. 5723–5725, 2010.
- [55] KAISER, R.; STOCKTON, A.; KIM, Y.; JENSEN, E.; MATHIES, R. On the Formation of Dipeptides in Interstellar Model Ices. *The Astrophysical Journal*, v. 765, n. 2, p. 111, 2013.
- [56] BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L. *Biochemistry*. 5th edition. ed. New York, 2002.
- [57] ISAACS, E.; SHUKLA, A.; PLATZMAN, P.; HAMANN, D.; BARBIELLINI, B.; TULK, C. Covalency of the hydrogen bond in ice: A direct X-ray measurement. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 82, n. 3, p. 600–603, 1999.
- [58] CRABTREE, R. H.; SIEGBAHN, P. E. M.; EISENSTEIN, O.; RHEINGOLD, A. L.; KOETZLE, T. F. A New Intermolecular Interaction: Unconventional Hydrogen Bonds with Element-Hydride Bonds as ProtonAcceptor. *Accounts Chemical Research*, v. 29, p. 348–354, july 1996.
- [59] ZAMPONI, F.; ROTHHARDT, P.; STINGL, J.; WOERNER, M.; ELSAESSER, T. Ultrafast large-amplitude relocation of electronic charge in ionic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 109, n. 14, p. 5207–5212, 2012.
- [60] OGORODNIKOV, I. N.; KIRM, M.; PUSTOVAROV, V. A. Luminescence of the hydrogen bonded crystals. *Radiation Measurements*, v. 42, n. 4, p. 746–750, 2007.
- [61] BOLDYREVA, E. Combined X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of phase transitions in crystalline amino acids at low temperatures and high pressures: selected examples. *Phase Transitions*, v. 82, n. 4, p. 303–321, 2009.
- [62] DELGADO, G. E.; SULBARAN, M. E.; MORA, A. J. Synthesis, Crystal Structure and Hydrogen-bonding Patterns in Rac-N-acetyl-2-thiohydantoin-leucine. *International Journal of Materials and Chemistry*, v. 3, n. 1, p. 1–4, 2013.
- [63] MURLI, C.; VASANTHI, R.; SHARMA, S. M. Raman spectroscopic investigations of DL-serine and DL-valine under pressure. *Chemical physics*, v. 331, n. 1, p. 77–84, 2006.

- [64] DREBUSHCHAK, T. N.; SOWA, H.; SERBOTKIN, Y. V.; BOLDYREVA, E.; AHSBAHS, H. L-serine III at 8.0 GPa. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, v. 62, n. 9, p. o4052–o4054, 2006.
- [65] FRANZ, M.; FISCHER, B. M.; WALTHER, M. Probing structure and phase-transitions in molecular crystals by terahertz time-domain spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, v. 1006, n. 1, p. 34–40, 2011.
- [66] MINKOV, V. S.; KRYLOV, A. S.; BOLDYREVA, E. V.; GORYAINOV, S. V.; BIZYAEV, S. N.; VTYURIN, A. N. Pressure-induced phase transitions in crystalline L- and DL-cysteine. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 30, p. 8851–8854, 2008.
- [67] HORIUCHI, S.; KUMAI, R.; TOKURA, Y. High-temperature and Pressure-induced Ferroelectricity in Hydrogen-Bonded Supramolecular Crystals of Anilic Acids and 2, 3-Di (2-pyridinyl) pyrazine. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 135, p. 4492–4500, 2013.
- [68] NATARAJAN, S.; MOOVENDARAN, K.; Kalyana Sundar, J.; RAVIKUMAR, K. Crystal Structure of L-Histidinium 2-Nitrobenzoate. *Journal of amino acids*, v. 2012, 2012.
- [69] PAUKOV, I. E.; KOVALEVSKAYA, Y. A.; DREBUSHCHAK, V. A.; DREBUSHCHAK, T. N.; BOLDYREVA, E. V. An extended phase transition in crystalline L-cysteine near 70 K. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, n. 31, p. 9186–9188, 2007.
- [70] PETERSON, M.; HOPE, H.; NASH, C. Hydrogen bonding in N-substituted amino acids. Crystal structure of the N, N-diethyl- β -alanine-benzene inclusion compound. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 101, n. 4, p. 946–950, 1979.
- [71] RUNGSAWANG, R.; UENO, Y.; TOMITA, I.; AJITO, K. Angle-dependent terahertz time-domain spectroscopy of amino acid single crystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 42, p. 21259–21263, 2006.
- [72] STOJANOVIĆ, S.; ZARIĆ, S. D. Hydrogen bonds and hydrophobic interactions of porphyrins in porphyrin-containing proteins. *Open Struct Biol J*, v. 3, p. 34–41, 2009.
- [73] WEISS, M. S.; BRANDL, M.; SÜHNEL, J.; PAL, D.; HILGENFELD, R. More hydrogen bonds for the (structural) biologist. *Trends in biochemical sciences*, v. 26, n. 9, p. 521–523, 2001.
- [74] ZAKHAROV, B. A.; KOLESOV, B. A.; BOLDYREVA, E. V. Monitoring selected hydrogen bonds in crystal hydrates of amino acid salts: combining variable-temperature single-crystal X-ray diffraction and polarized Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 28, p. 13106–13116, 2011.
- [75] KUMAR, K. S.; RAGHAVALU, T.; MATHIVANAN, V.; KOVENDHAN, M.; SIVAKUMAR, B.; Ramesh Kumar, G.; Gokul Raj, S.; MOHAN, R. Structural,

- optical, spectral and thermal studies of nonlinear optical pure and deuterated l-alanine single crystals. *Journal of Crystal Growth*, v. 310, n. 6, p. 1182–1186, 2008.
- [76] MISOGUTI, L.; VARELA, A.; NUNES, F.; BAGNATO, V.; MELO, F.; Mendes Filho, J.; ZILIO, S. Optical properties of L-alanine organic crystals. *Optical Materials*, v. 6, n. 3, p. 147–152, 1996.
- [77] RAZZETTI, C.; ARDOINO, M.; ZANOTTI, L.; ZHA, M.; PAORICI, C. Solution growth and characterisation of l-alanine single crystals. *Crystal Research and Technology*, v. 37, n. 5, p. 456–465, 2002.
- [78] CHANDRASEKARAN, J.; ILAYABARATHI, P.; MAADESWARAN, P. Crystal growth, structure and characterizations of an organic optical material-L-alanine oxalate (LAO). *Journal chemical*, v. 4, n. 2, p. 425–430, 2011.
- [79] DHANUSKODI, S.; VASANTHA, K. Structural, thermal and optical characterizations of a NLO material: L-alaninium oxalate. *Crystal Research and Technology*, v. 39, n. 3, p. 259–265, 2004.
- [80] ARUN, K.; JAYALEKSHMI, S. Growth and characterisation of nonlinear optical single crystals of l-alaninium oxalate. *J Miner Mater Charact Eng*, v. 8, n. 8, p. 635–646, 2009.
- [81] DEVAPRASAD, S. A.; MADHAVAN, J. Synthesis, growth and characterization of L-alaninium oxalate a promising nonlinear optical single crystal. *Archives of Applied Science Research*, v. 2, n. 4, p. 26–32, 2010.
- [82] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. seventh. ed. John Wiley & Sons Ltd, 1996.
- [83] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-ray Diffraction*. Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2001. v. 3.
- [84] SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2^a. ed. São Paulo: Editora Unesp, 2008.
- [85] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. *Introdução à Espectroscopia*. 4^o. ed. Cengage Learning, 2012.
- [86] WILLOCK, D. J. *Molecular symmetry*. John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- [87] FAZZIO, A.; WATARI, K. *Introdução à Teoria de Grupos Aplicada em Moléculas e Sólidos*. 2^o. ed. Editora UFSM, 2009.
- [88] BANWELL, C. N.; MCCASH, E. M. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. fourth. ed. McGraw-Hill Education, 1994.
- [89] MORENO, A. J. D. D. *Estudos de Transições de Fase por Espectroscopia Raman em Monocristais de L-Asparagina Monohidratada*. 1996. p. 139. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, 1996.

- [90] KRISHNAKUMAR, V.; NAGALAKSHMI, R. Polarised Raman and infrared spectral analysis of L-alanine oxalate ($C_5H_9NO_6$)—a non-linear optical single crystal. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 64, n. 3, p. 736–743, 2006.
- [91] ALAGAR, M.; KRISHNAKUMAR, R.; NANDHINI, M. S.; NATARAJAN, S. L-Alaninium maleate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, v. 57, n. 9, p. o855–o857, 2001.
- [92] SIVABARATHY, M.; NATARAJAN, S.; RAMAKRISHNAN, S.; RAMACHANDRAN, K. Phase transition in L-alaninium oxalate by photoacoustics. *Bulletin of Materials Science*, v. 27, n. 5, p. 403–407, 2004.
- [93] MIGLIORI, A.; MAXTON, P.; CLOGSTON, A.; ZIRNGIEBL, E.; LOWE, M. Anomalous temperature dependence in the Raman spectra of l-alanine: Evidence for dynamic localization. *Physical Review B*, v. 38, n. 18, p. 13464, 1988.
- [94] LINES, M. E.; GLASS, A. M. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford University Press, 2001.
- [95] COCHRAN, W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity part II. Piezoelectric crystals. *Advances in Physics*, London, v. 10, n. 40, p. 401–420, 1961.
- [96] COCHRAN, W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity. *Advances in Physics*, London, v. 9, n. 36, p. 387–423, 1960.
- [97] LIMA, J.; FREIRE, P.; LIMA, R.; MORENO, A.; Mendes Filho, J.; MELO, F. Raman scattering of L-valine crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 36, n. 11, p. 1076–1081, 2005.
- [98] VIK, A. F.; YUZYUK, Y. I.; BARTHES, M.; SAUVAJOL, J.-L. Low-wavenumber dynamics of L-alanine. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 36, n. 8, p. 749–754, 2005.
- [99] BELO, E. A. *Espectroscopia Vibracional de cristal de D-alanina e DL-alanina sob condições extremas*. 2013. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará, 2013.
- [100] SILVA, B.; FREIRE, P.; MELO, F.; GUEDES, I.; SILVA, A.; Mendes Filho, J.; MORENO, A. Polarized Raman spectra and infrared analysis of vibrational modes in L-threonine crystals. *Brazilian journal of physics*, v. 28, n. 1, p. 19–24, 1998.
- [101] MOHACEK-GROSEV, V.; GRDADOLNIK, J.; STARE, J.; HADZI, D. Identification of hydrogen bond modes in polarized Raman spectra of single crystals of α -oxalic acid dihydrate. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 40, n. 11, p. 1605–1614, 2009.
- [102] FARIA, J.; ALMEIDA, F.; PILLA, O.; ROSSI, F.; SASAKI, J.; MELO, F.; Mendes Filho, J.; FREIRE, P. Raman spectra of L-histidine hydrochloride monohydrate crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 35, n. 3, p. 242–248, 2004.
- [103] SMITH, B. *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*. CRC Press, Boca Raton., 1999.

- [104] DIEM, M.; POLAVARAPU, P. L.; OBOODI, M.; NAFIE, L. A. Vibrational circular dichroism in amino acids and peptides. 4. Vibrational analysis, assignments, and solution-phase Raman spectra of deuterated isotopomers of alanine. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 104, n. 12, p. 3329–3336, 1982.
- [105] ROUSSEAU, D.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. Normal mode determination in crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 10, n. 1, p. 253–290, 1981.