



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

LUCIANO VIEIRA DE AGUIAR

**Estudo das propriedades vibracionais do complexo de
 β -alaninato de níquel (II) em altas pressões.**

FORTALEZA – CE

2019

LUCIANO VIEIRA DE AGUIAR

**Estudo das propriedades vibracionais do complexo de
 β -alaninato de níquel (II) em altas pressões.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Dr. José Alves de Lima Júnior.

FORTALEZA – CE

2019

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

- A23e Aguiar, Luciano Vieira de.
Estudo das propriedades vibracionais do complexo de beta-alaninato de níquel (II) em altas pressões. / Luciano Vieira de Aguiar. – 2019.
81 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior.
1. beta-alanina. 2. Complexos metálicos. 3. Complexo de Níquel. 4. Altas pressões. 5. Espectroscopia Raman. I. Título.

CDD 530

LUCIANO VIEIRA DE AGUIAR

**Estudo das propriedades vibracionais do complexo de
 β -alaninato de níquel (II) em altas pressões.**

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

Aprovada em 23/07/2019.

BANCA EXAMINADORA:

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

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

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

Aos meus pais, Terezinha e Francisco (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

À toda minha família, especialmente à minha mãe Terezinha e à minha irmã, Adriana, pelo apoio incondicional durante essa jornada.

Ao professor José Alves de Lima Jr, pela disponibilidade e profissionalismo durante a orientação neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, da Universidade Federal do Maranhão, pela cessão da amostra utilizada neste trabalho.

À Fellipe dos Santos e Daniel Militão, pelas discussões experimentais.

Aos amigos Francisco Marciano, Jennyffer Quimbayo, Damião Ferreira e Raphaela Lima que, além de discussões relacionadas ao trabalho, também participaram de momentos de descontração ao longo desse processo e ainda de alguns momentos de lágrimas.

Aos funcionários do Departamento de Física. Em especial a Rejane Coelho e Ana Cleide, secretarias do curso de Pós-graduação em Física, sempre dispostas a ajudar.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Física, os quais dedicaram seus tempos ministrando disciplinas essenciais para a minha formação profissional.

À todos os meus demais familiares e amigos que, mesmo que distantes, me forneceram apoio e incentivo ao longo dessa jornada.

Aos membros da banca avaliadora, por participarem da defesa.

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento (FUNCAP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), por fomentarem esta pesquisa.

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

RESUMO

Há muito tempo os cristais de aminoácidos despertam muito interesse por conta de sua aplicação em áreas como a óptica não linear. Entretanto, compostos puramente orgânicos apresentam certas desvantagens, principalmente quanto à sua estabilidade estrutural. Por tal motivo, os cristais formados a partir de complexos metálicos têm ganhado espaço nesse ramo de estudo tendo em vista a sua superioridade ante os cristais puramente orgânicos ou inorgânicos. A alanina, bem como suas variantes isoméricas, é um dos aminoácidos mais utilizados para a formação de tais complexos. Neste trabalho é realizado um estudo da estabilidade do complexo β -alaninato de níquel II ($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em função da pressão através da técnica de espectroscopia Raman. Tal material, foi submetido à pressões compreendidas entre a pressão ambiente e 9,0 GPa. Durante o processo de compressão foram verificadas modificações no comportamento dos modos vibracionais do material que levam a crer que tal composto sofre duas transições de fase em torno de 1,3 GPa e 3,5 GPa com possíveis modificações estruturais e conformacionais. Quando comparado com outros materiais correlatos, o cristal de β -alaninato de níquel II parece apresentar uma estabilidade maior devido à presença de moléculas de água em sua estrutura. Dadas as delimitações experimentais estabelecidas neste trabalho, as modificações verificadas no material mostraram-se reversíveis.

Palavras-chave: β -alanina. Complexos metálicos. Complexo de níquel. Altas pressões. Espectroscopia Raman.

ABSTRACT

For many years amino acid crystals aroused much interest due to their application in areas such as non-linear optics. However, purely organic compounds have certain drawbacks, in particular their structural stability. For this reason, crystals formed from metal complexes have gained space in this field of study because of their superiority to purely organic or inorganic crystals. Alanine, as well as its isomeric variants, is one of the most commonly used amino acids for the formation of such complexes. In this work we study the stability of the title compound ($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as a function of pressure using the technique of Raman spectroscopy. Such material was subjected to pressures ranging from ambient pressure to 9,0 GPa. During the compression process changes were observed in the behavior of the vibrational modes of the material which led to the belief that such compound undergoes two phase transitions around 1,3 GPa and 3,5 GPa with possible structural and conformational modifications. When compared to other related materials, the Nickel β -Alaninate crystal appears to exhibit greater stability due to the presence of water molecules in its structure. Given the experimental delimitations established in this work, the modifications verified in the material were reversible.

Keywords: β -alanine. Metal complexes. Nickel complex. High pressures. Raman spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

2.1	Os sete sistemas cristalinos e as 14 redes de Bravais e com seus respectivos parâmetros de rede. Os pontos mais claros indicam a posição do elemento em perspectiva.	19
2.2	Representação de uma célula unitária para uma cadeia linear monoatômica.	21
2.3	Relação de dispersão para um cadeia monoatômica.	22
2.4	Representação de uma cadeia linear diatômica	23
2.5	Representação dispersão para uma cadeia diatômica.	24
2.6	Representação dos modos normais de vibração de uma molécula	26
2.7	Representação dos vinte aminoácidos presentes nos seres vivos.	28
2.8	Comparação entre a β -alanina (direita) e sua forma mais comum a L- α -alanina.	28
2.9	Fomas neutra (à esquerda) e bipolar iônica/ <i>zwitterion</i> (à direita) da estrutura geral de um aminoácido.	29
2.10	Representação da célula unitária do cristal de β -alanina	30
2.11	Representação esquemática dos espalhamentos Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes)	34
3.1	Cristal de β -alaninato de níquel (II) obtido pela evaporação lenta do solvente.	39
3.2	Espectrômetro utilizado para a relaização das medidas.	40
3.3	Gaxeta metálica utilizada, vista sob o microscópio.	41
3.4	Representação esquemática da célula de pressão utilizada.	41
4.1	Representação da célula unitária do cristal de β -alaninato de níquel (II) vista ao longo do eixo cristalográfico c.	44
4.2	Padrão de difração de raios-X e refinamento pelo método Rietveld para o cristal de β -alaninato de níquel (II).	44

4.3	Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 50 cm^{-1} e 275 cm^{-1} , à pressão ambiente.	47
4.4	Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 275 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , à pressão ambiente.	49
4.5	Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 500 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} , à pressão ambiente.	50
4.6	Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 1200 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} , à pressão ambiente.	51
4.7	Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} , à pressão ambiente.	53
4.8	Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 3100 cm^{-1} e 3350 cm^{-1} , à pressão ambiente.	54
4.9	Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 500 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} , à pressão ambiente dentro e fora da célula de pressão .	56
4.10	Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} , à pressão ambiente dentro e fora da célula de pressão .	57
5.1	Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 50 cm^{-1} e 275 cm^{-1} , sujeito à variações de pressão até 9,0 GPa em a) e em b) ampliação da mesma região para melhor visualização dos modos 4 - 8. . . .	59
5.2	Gráfico de número de onda em função da pressão para os modos correspondentes à região B para o cristal de β -alaninato de níquel II.	61
5.3	Gráfico de intensidades relativas entre os modos 1, 2 e 3 para o cristal de β -alaninato de níquel sujeito à variações de pressão até 9,0 GPa.	63
5.4	Espectro comparativo entre as medidas realizadas durante a a compressão (em preto) e a descompressão (em vermelho) para a região A.	64
5.5	Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 275 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , sujeito à variações de pressão até 9,0 GPa em a) e em b) gráfico do número de onda em função da pressão dentro da mesma região. .	65
5.6	Espectro comparativo entre as medidas realizadas durante a a compressão (em preto) e a descompressão (em vermelho) para a região B.	66

5.7	Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 2800 cm^{-1} e 3225 cm^{-1} , sujeito à variações de pressão até 9,0 GPa em a) e em b) gráfico do número de onda em função da pressão dentro da mesma região. .	67
5.8	Espectro comparativo entre as medidas realizadas durante a a compressão (em preto) e a descompressão (em vermelho) para a região E.	69
5.9	Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 3225 cm^{-1} e 3350 cm^{-1} , sujeito à variações de pressão até 9,0 GPa em a) e em b) gráfico do número de onda em função da pressão dentro da mesma região. .	70
5.10	Espectro comparativo entre as medidas realizadas durante a a compressão (em preto) e a descompressão (em vermelho) para a região F.	71
5.11	Representação das estruturas de a) L-histidinato de Níquel e b) β -alaninato de níquel II.	72

LISTA DE TABELAS

4.1	Classificação dos modos no cristal de β -alaninato de níquel (II)	55
5.1	Coeficiente dos ajustes parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) e lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal β -alaninato de níquel (II) correspondentes à região A.	62
5.2	Coeficiente dos ajustes parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) e lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal β -alaninato de níquel (II) correspondentes à região B.	66
5.3	Coeficiente dos ajustes parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) e lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal β -alaninato de níquel (II) correspondentes à região E.	68
5.4	Coeficiente dos ajustes parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) e lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal β -alaninato de níquel (II) correspondentes à região F.	70

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE TABELAS	xi
1 Introdução	14
1.1 Organização da dissertação	17
2 Aspectos Teóricos	18
2.1 Sólidos e Estruturas Cristalinas	18
2.1.1 Vibrações em estruturas cristalinas	20
2.1.2 Modos normais de vibração	25
2.2 Aminoácidos	26
2.3 β -alanina	29
2.4 Compostos de Coordenação	30
2.5 Técnicas Espectroscópicas	31
2.5.1 Espectroscopia Raman	33
2.5.2 Espectroscopia Raman com variação de pressão	36
3 Procedimento Experimental	39
3.1 Preparação da amostra	39
3.2 Medidas de Espectroscopia Raman	40
3.2.1 Aparato para medidas à pressão ambiente	40
3.2.2 Aparato para medidas com variação de pressão	40
4 Resultados Obtidos à Pressão Ambiente	43
4.1 Estudos anteriores	43
4.2 Teoria de grupo para o cristal de β -alaninato de níquel (II)	45

4.3	Espectroscopia Raman à pressão ambiente	46
4.3.1	Região A: 50 cm^{-1} à 275 cm^{-1}	47
4.3.2	Região B: 275 cm^{-1} à 500 cm^{-1}	48
4.3.3	Região C: 500 cm^{-1} à 1200 cm^{-1}	49
4.3.4	Região D: 1200 cm^{-1} e 1750 cm^{-1}	50
4.3.5	Região E: 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1}	52
4.3.6	Região F: 3100 cm^{-1} e 3350 cm^{-1}	53
5	Resultados obtidos sob variação de pressão	58
5.1	Região A: 50 cm^{-1} à 275 cm^{-1}	58
5.2	Região B: 275 cm^{-1} à 500 cm^{-1}	64
5.3	Região E: 2800 cm^{-1} à 3225 cm^{-1}	67
5.4	Região F: 3225 cm^{-1} à 3350 cm^{-1}	69
5.5	Discussão dos Resultados	71
6	Conclusões e Perspectivas Futuras	74
6.1	Conclusões	74
6.2	Perspectivas Futuras	75
	Referências Bibliográficas	76

Capítulo 1

Introdução

Os aminoácidos formam a base de construção biológica dos seres vivos. Tais componentes, além de serem essenciais para formação de proteínas, também desempenham papel importantíssimo em ciclos de produção e transferência energética, bem como na atividade muscular e em uma grande variedade de reações químicas [1].

Além de sua grande importância em áreas da ciência fundamental, os aminoácidos têm despertado interesse dentro do campo da ciência dos materiais por conta da capacidade da forma cristalina dos aminoácidos opticamente ativos serem geradores de segundo harmônico (GSH). Como exemplo cita-se o L-triptofano que apresenta eficiência com mesma ordem de magnitude que aqueles GSH inorgânicos [2]. Devido as suas propriedades interessantes, os cristais de aminoácidos podem apresentar uma nova estrutura de estado sólido com possíveis aplicações eletrônicas, magnéticas e ópticas não lineares.

Os primeiros cristais estudados para a aplicação em óptica não linear tinham origem inorgânica, sendo que o mais utilizado para tal aplicação era o dihidrogênio fosfato de potássio (KDP). Cristais de origem orgânica, no entanto, mostravam-se superiores aos inorgânicos apenas no coeficiente óptico, porém apresentavam desvantagens quanto a sua estabilidade em condições extremas. Uma solução que surgiu para reunir as melhores características de cada tipo de cristal foram os cristais semiorgânicos. Esses últimos são formados a partir de complexos orgânicos e inorgânicos e passam a apresentar características superiores às dos demais [3]. Um tipo de cristal semiorgânico pode ser aquele formado por complexos de metais de transição.

Os íons metálicos estão naturalmente presentes em uma grande variedade de sistemas biológicos. Como exemplo, o cálcio, além de construir ossos e dentes fortes,

ajuda na prevenção de câimbras musculares bem como participa de uma série de reações no corpo humano. Outro exemplo é o ferro presente na hemoglobina, que é responsável por promover o transporte de oxigênio pelo organismo; o sódio e o potássio que participam do balanço osmótico. A falta desses íons metálicos no ser humano pode acarretar doenças muito graves tais como má formação óssea, anemia e retardamento de crescimento em crianças.

A utilização de metais de transição no processo de síntese de complexos metálicos com aminoácidos pode ajudar a entender o mecanismo de interação entre esses metais e as proteínas, visto que as propriedades básicas desses compostos estão muito relacionadas com as propriedades químicas básicas dos metais presentes bem como com a conformação do ligante. Dentre os mais diversos trabalhos publicados, a ampla maioria relata o processo de formação de complexos de aminoácidos com metais de transição, como é o caso do níquel, zinco, cobre cobalto, ferro e cromo [4, 5]. Tais compostos apresentam uma estrutura similar aos naturalmente presentes no corpo humano e já possuem algumas aplicações em campos como medicina, farmacologia e nutrição [6]. Em tais publicações, o níquel tem se mostrado muito utilizado dada a sua grande facilidade em coordenar com os mais diversos aminoácidos.

Uma maneira de avaliar as características desse tipo de material, principalmente quanto à sua estabilidade estrutural, é submetê-lo à condições extremas (altas temperaturas e altas pressões, por exemplo), e estudar o seu comportamento com a modificação dessas condições. Além disso, a variação desses parâmetros pode produzir dados que auxiliem no entendimento das interações intra e intermoleculares do composto, as quais sevem como base para o entendimento das modificações estruturais e/ou conformacionais sofridas pelo material.

Historicamente, o estudo de materiais submetidos à condições extremas de temperatura e pressão tinham seus resultados mais refletidos em áreas como geoquímica e mineralogia [7, 8, 9, 10] pois possibilitavam o entendimento de processos que aconteciam na Terra e em outros planetas. Entretanto, tal interesse passou a se apresentar também em outras áreas diferentes da ciência como Física, Química, Biologia, etc. Por tal motivo, vem aumentando cada vez mais o número de pesquisas com materias em condições extremas bem como vem acontecendo um grande melhoramento tanto no aparato experimental quanto nos softwares utilizados para melhor entender a dinâmica do processo em tal

situação.

Uma das formas de verificação da influência de variação de parâmetros como temperatura e pressão sobre o material em análise é através de suas propriedades vibracionais, as quais são características para cada composto. A variação desses parâmetros termodinâmicos sobre o sistema tende a promover modificações nos modos vibracionais identificados, sejam essas modificações sutis ou abruptas. Nesse sentido, uma técnica que tem sido amplamente aplicada em tal tipo de estudo é a espectroscopia Raman, por ser uma técnica relativamente simples com possibilidade de aplicação tanto em sistemas orgânicos ou inorgânicos.

Devido à sua simplicidade molecular, os aminoácidos têm se tornado um sistema muito interessante para os estudos que objetivam compreender sistemas em condições extremas de temperatura e pressão. Com esse intuito, alguns aminoácidos já têm sido estudados em sua forma pura, tais como a L-alanina, glicina, DL-valina, DL-norvalina, dentre outros. Embora esses estudos já tenham se estabelecido na comunidade, os complexos entre metais de transição e aminoácidos apresentam apenas resultados referente à sua estabilidade térmica, como é o caso dos cristais de [bis (L-alaninato) diaqua] níquel II [11], β -alaninato de níquel II [12], bis (L-glutaminato) de cobre II [13], tris (glicinato) de cromo III monohidratado [14]. Em contrapartida, o cristal de L-histidinato de níquel II apresenta, na literatura, resultados referentes ao seu comportamento em condições variáveis de temperatura e pressão [15].

Devido às propriedades físicas que tal tipo de material pode apresentar, torna-se, então, muito importante estudar e compreender a sua estrutura. Além disso, o estudo aqui apresentado vem contribuir para o melhoramento do arsenal literário quanto à trabalhos que investigam o comportamento de complexos entre metais de transição e aminoácidos submetidos à condição de pressão variável, podendo assim fornecer elementos para discussão e entendimento do comportamento de grupos moleculares presentes em tais compostos. Considerando isso, esse trabalho vem apresentar uma complementação ao estudo do cristal de β -alaninato de níquel (II), cujo qual foi submetido à variações de pressão desde a pressão atmosférica a 9,0 GPa.

1.1 Organização da dissertação

O capítulo 2 consiste numa revisão bibliográfica referente aos aspectos teóricos dos assuntos que permeiam o presente trabalho. Primeiramente são abordados as definições relacionadas à sólidos cristalinos bem como o comportamento das vibrações em tal sistema. Além disso, de forma breve, são definidos os modos de vibração que podem ser identificados através das técnicas utilizadas. Em seguida, são abordadas algumas definições de aminoácidos com uma certa ênfase na forma beta da Alanina seguida de uma revisão rápida sobre compostos de coordenação. Por fim, porém não menos importante, é apresentada a fundamentação sobre a técnica de Espectroscopia Raman bem como seu emprego em estudos que tratam de materiais sob condições termodinâmicas extremas.

No capítulo 3 são listadas e apresentadas as técnicas utilizadas no procedimento experimental. Primeiramente é abordado o procedimento através do qual a amostra foi sintetizada seguido da descrição do aparato experimental utilizado para a realização das medidas de espectroscopia Raman à pressão ambiente e com pressão variável.

Os capítulos 4 e 5 dedicam-se a apresentar os resultados obtidos experimentalmente para o material em questão. Primeiramente são mostradas as características para a estrutura cristalina do material seguida da identificação dos modos vibracionais observados para o sistema abordado. Logo após, são apresentadas e discutidas as modificações observadas para os modos vibracionais do material quando este foi submetido à variações de pressão. Finalmente, o capítulo 6 apresenta as conclusões obtidas durante o estudo bem como as perspectivas futuras para o composto abordado neste trabalho.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

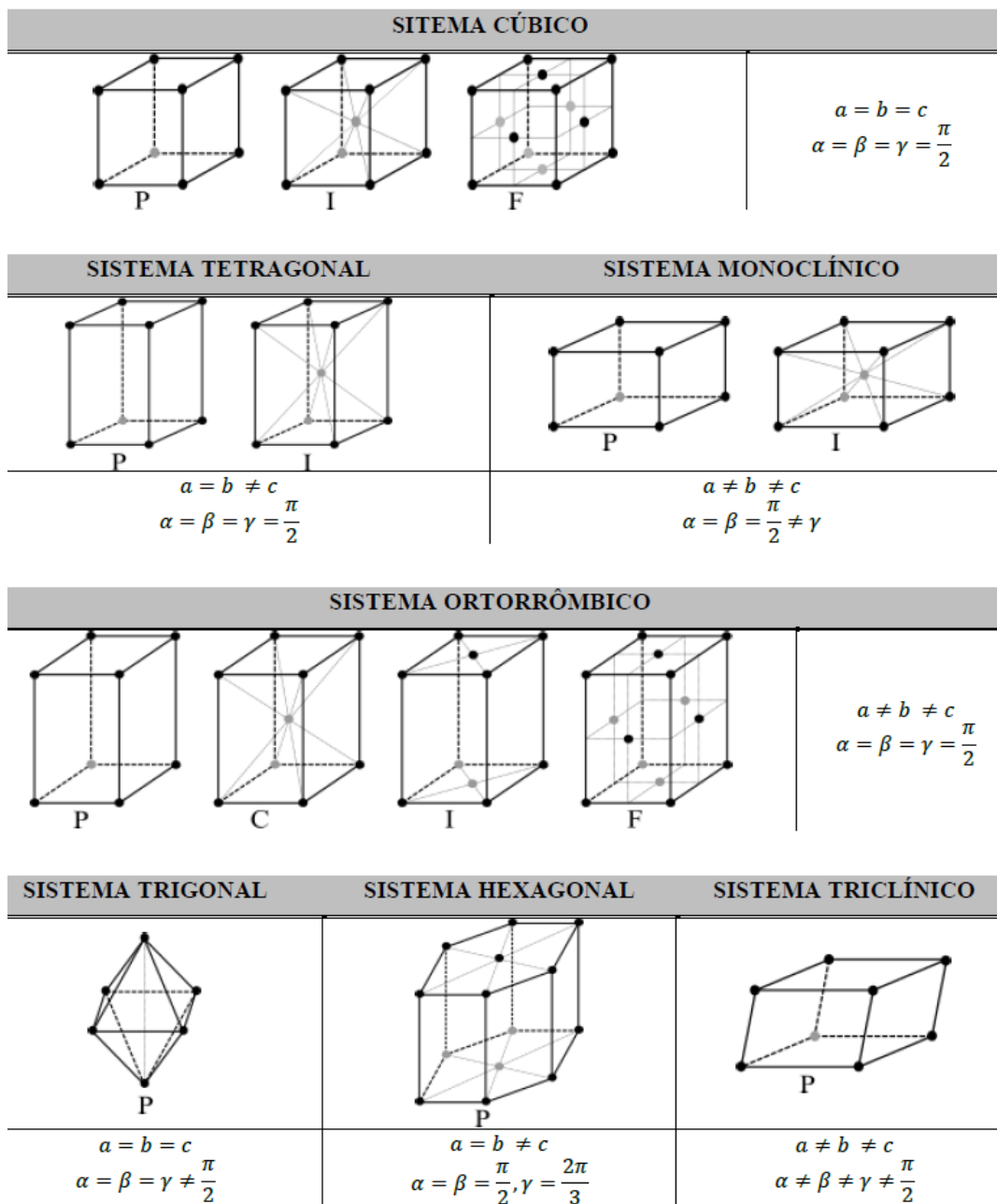
2.1 Sólidos e Estruturas Cristalinas

Primordialmente, os sólidos apresentam como características principais volume e forma muito bem definidos. Entretanto, a nível microscópico, um sólido pode não apresentar tanta definição quanto a sua estrutura molecular ou atômica. Denomina-se sólido cristalino aquele material cujos seus átomos/moléculas possuem um alto ordenamento de modo que suas posições de equilíbrio apresentam um arranjo geométrico que, ao ser translado em todas as direções, reconstrói toda a estrutura do material [16, 17]. Nos materiais ditos **amorfos**, não é notada a presença de um padrão geométrico proveniente da organização atômica/molecular. Nas estruturas **policristalinas**, como o próprio nome sugere, há a presença de vários padrões geométricos, sendo que cada um desses padrões pode ser associado a um *crystalito*, sendo este último o menor constituinte de materiais policristalinos [16].

O menor constituinte geométrico de um cristal é denominado de *célula unitária*. No total existem 14 tipos diferentes de células unitárias, denominadas de **redes de Bravais**, as quais estão associadas, em grupo ou individualmente, aos 7 tipos diferentes de sistemas cristalinos existente na natureza e descritos até a atualidade (Figura 2.1). Cada célula unitária pode ser diferenciada de acordo com a sua estrutura, de modo que aquelas que se apresenta na forma mais simples do sistema cristalino são denominadas *células primitivas* e por isso são representadas pela letra **P**. Aquelas representadas pela letra **I** fazem referência a estruturas centradas no corpo. Estruturas com pontos presentes em todas as suas faces são denominadas de *face centrada* e, portanto são representadas por **F**. Há

casos onde a estrutura apresenta elementos presentes, além de em cada aresta, no centro de duas faces, e assim são identificados por C.

Figura 2.1: Os sete sistemas cristalinos e as 14 redes de Bravais e com seus respectivos parâmetros de rede. Os pontos mais claros indicam a posição do elemento em perspectiva.



Fonte: Produzida pelo autor.

2.1.1 Vibrações em estruturas cristalinas

A descrição dinâmica de um sólido cristalino pode ser muito complicada, entretanto esta pode ser facilitada se for considerada a periodicidade translacional da rede, ou seja $f(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = f(\mathbf{r})$, reduzindo a discussão à célula unitária [18].

Como primeira aproximação, as vibrações moleculares podem ser modeladas como osciladores harmônicos. Sendo assim, seu potencial de interação será da forma

$$V = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2. \quad (2.1)$$

Dada a complexidade do potencial interatômico, é conveniente portanto, fazer uma expansão em série de Taylor deste em torno do seu mínimo. Logo

$$V = V(r_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_0 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_0 (r - r_0)^2 + \dots \quad (2.2)$$

Como o segundo termo de 2.2 faz referência à uma força que desaparece no equilíbrio, então

$$V = V(r_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right) (r - r_0)^2 \quad (2.3)$$

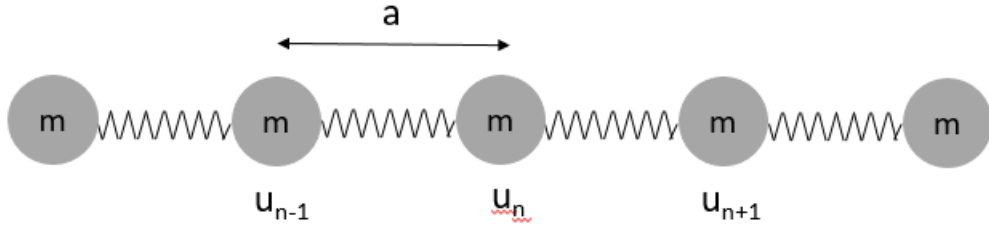
onde $k = \frac{\partial^2 V}{\partial r^2}$ é a constante de força.

Cadeia linear monoatômica

Considerando primeiramente uma rede atômica unidimensional com os átomos organizados de forma periódica e separados por uma distância a (Figura 2.2), tem-se que cada átomo influenciará seu átomo vizinho de modo que toda a estrutura permanecerá em movimento, com a vigência da Lei de Hooke sob a condição de que o deslocamento de cada átomo durante a oscilação deverá ser menor que o valor de a . Considerando apenas a célula unitária para um cristal monoatômico, a equação de movimento para essa situação é da forma

$$m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = k[(u_{n+1} - u_n) + (u_{n-1} - u_n)]. \quad (2.4)$$

Figura 2.2: Representação de uma célula unitária para uma cadeia linear monoatômica.



Fonte: Produzida pelo autor.

Nessa aproximação, sendo seus constituintes e suas ligações idênticas, então é de se esperar que tal sistema, ao oscilar, apresente a mesma frequência de oscilação para cada constituinte e que a equação que descreve seu movimento seja semelhante à equação de uma onda da forma

$$u_n = Ae^{i(qna - \omega t)}. \quad (2.5)$$

Substituindo 2.5 em 2.4 e fazendo as manipulações necessárias, chega-se à

$$\begin{aligned} \omega^2 A &= \frac{4k}{m}(1 - \cos qa)A \\ \omega &= 2\sqrt{\frac{k}{m}} \left| \text{sen} \left(\frac{qa}{2} \right) \right|, \end{aligned} \quad (2.6)$$

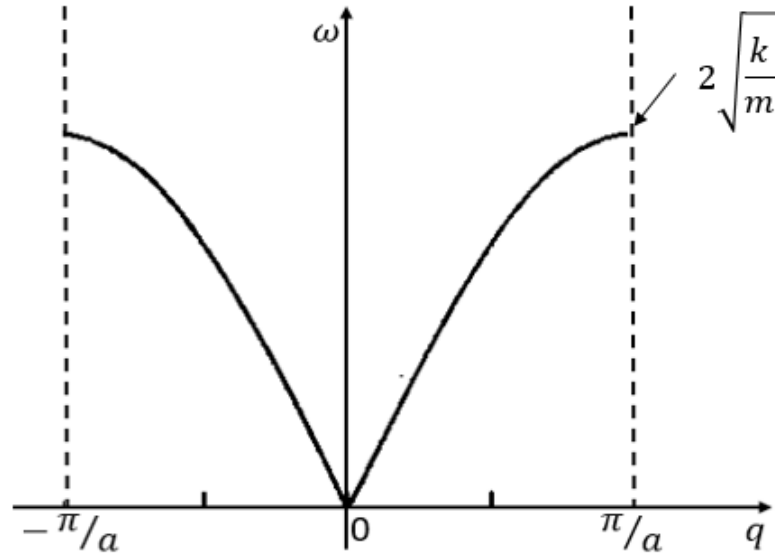
que é conhecida como relação de dispersão, onde o termo $2\sqrt{\frac{k}{m}}$ é a frequência máxima dos modos vibracionais da rede [18]. Este valor corresponde à saturação de ω em $q = \frac{\pi}{a}$ (Figura 2.3). O que é interessante notar é que, apesar da solução apresentada na equação 2.5 ter uma dependência temporal, o que a equação 2.6 mostra é que a frequência de oscilação dos átomos ao longo do tempo depende de como as oscilações individuais acumuladas se propagam no espaço. Por outro lado, quando $q \rightarrow 0$ tem-se, então, que $\text{sen} \frac{qa}{2} \approx \frac{qa}{2}$, logo 2.6 se torna

$$\omega = 2\sqrt{\frac{k}{m}} \frac{qa}{2}, \quad (2.7)$$

que é similar ao modo como uma onda sonora dispersa-se durante sua propagação em um meio contínuo. Quando essa consideração é feita, tem-se, então que todos os átomos da rede oscilam em fase, pois $\frac{u_{n+1}}{u_n} = e^{iqa}$, ou seja, cada oscilação difere apenas por um fator

de fase e^{iqa} . Logo, resolver apenas a célula unitária é suficiente para "conhecer" o cristal por inteiro.

Figura 2.3: Relação de dispersão para um cadeia monoatômica.



Fonte: Adaptada de [19].

Cadeia linear diatômica

Agora, considera-se uma cadeia linear infinita constituída por $2N$ átomos formando células unitárias de comprimentos $2a$ (Figura 2.4). Considerando ainda que a relação entre as massa $m < M$ e também que as únicas interações significantes são as com os vizinhos mais próximos. Neste caso, existirão duas equações de movimento que deverão ser tratadas de forma concomitante. Logo:

$$m \frac{\partial^2 u_{2n}}{\partial t^2} = k[(u_{2n+1} - u_{2n}) + (u_{2n-1} - u_{2n})], \quad (2.8)$$

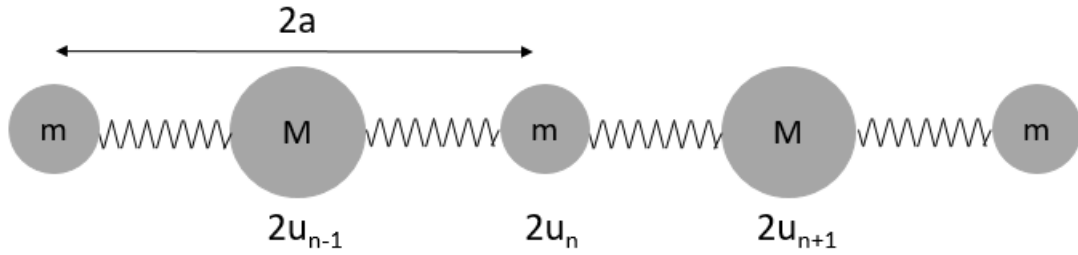
$$M \frac{\partial^2 u_{2n+1}}{\partial t^2} = k[(u_{2n+2} - u_{2n+1}) + (u_{2n} - u_{2n+1})]. \quad (2.9)$$

As soluções para as equações 2.8 e 2.9 são da forma

$$u_{2n} = A_1 e^{i(2nqa - \omega t)}, \quad (2.10)$$

$$u_{2n+1} = A_2 e^{i(2(n+1)qa - \omega t)}. \quad (2.11)$$

Figura 2.4: Representação de uma cadeia linear diatômica



Fonte: Produzida pelo autor.

Substituindo essas soluções em 2.8 e em 2.9, chega-se à

$$\omega^2 A_1 = -\frac{2k}{m}(A_2 \cos qa - A_1), \quad (2.12)$$

$$\omega^2 A_2 = -\frac{2k}{M}(A_1 \cos qa - A_2), \quad (2.13)$$

as quais podem ser organizadas matricialmente, e assim ficam

$$\omega^2 \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{2k}{m} & (-\frac{2k}{m} \cos qa) \\ (-\frac{2k}{M}) & \frac{2k}{M} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix}, \quad (2.14)$$

que, de forma geral, pode ser representada por

$$\omega^2 A_i = \sum_{j=1}^2 D_{ij} A_j \quad (2.15)$$

onde D_{ij} é chamada de matriz dinâmica [18].

Soluções não triviais da equação acima são obtidas a partir da solução do determinante

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{2k}{m} - \omega^2\right) & \frac{-2k}{m} \cos qa \\ \frac{-2k}{M} \cos qa & \left(\frac{2k}{M} - \omega^2\right) \end{vmatrix} = 0. \quad (2.16)$$

A partir do determinante acima obtém-se

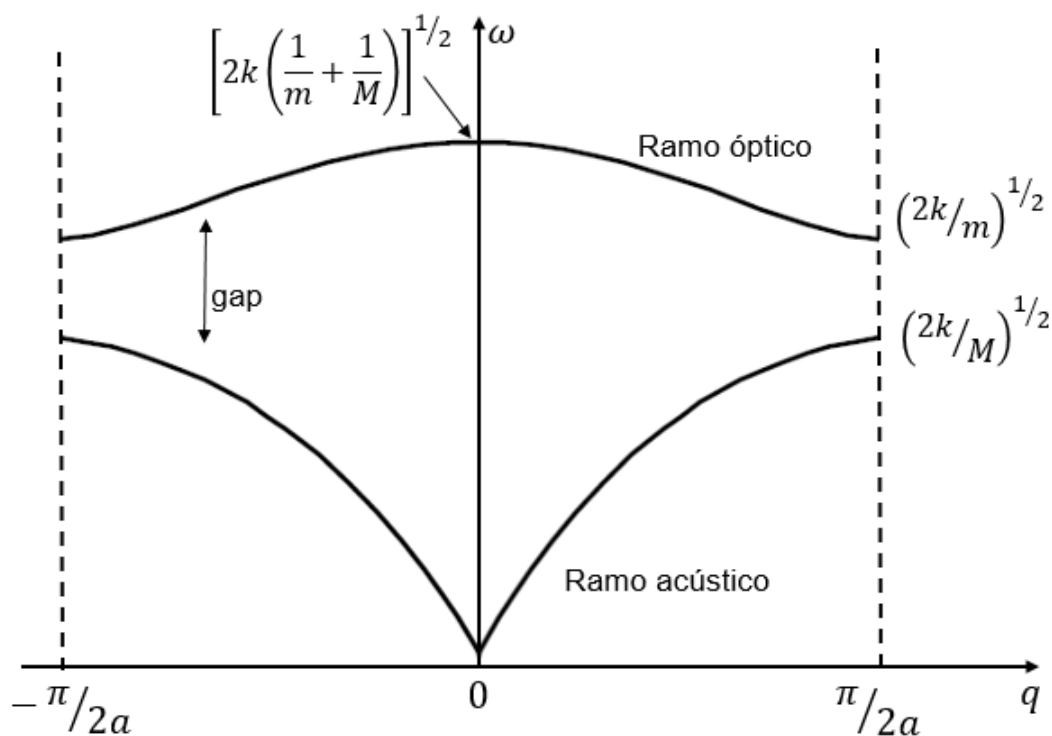
$$\omega^2 = k \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm k \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4}{mM} \sin^2 qa \right]^{1/2}. \quad (2.17)$$

Os sinais na equação 2.17 referem-se aos chamados ramos *ópticos* e *acústicos*

da cadeia atômica. A existência do ramo óptico é uma consequência direta da existência de múltiplos átomos na cadeia atômica os quais, ao oscilarem, movimentam-se em sentidos opostos. Tal movimento resulta em uma mudança local no momento de dipolo por conta da separação de cargas. Uma vez que dipolos podem interagir com uma radiação eletromagnética, isso justifica seu nome.

A Figura 2.5 mostra o comportamento da dispersão de frequências para uma cadeia diatômica. O ramo óptico (parte superior) comporta-se de forma diferente do ramo acústico (parte inferior) quando $q = 0$. Nesse ponto a frequência ω tem um valor específico e decresce até saturar em $q = \frac{\pi}{2a}$. É possível notar também uma "lacuna" (*gap*) entre esses dois ramos. Isso significa que frequências entre esses dois ramos são proibidas e por isso elas são atenuadas fortemente.

Figura 2.5: Representação dispersão para uma cadeia diatômica.



Fonte: Adaptada de [18].

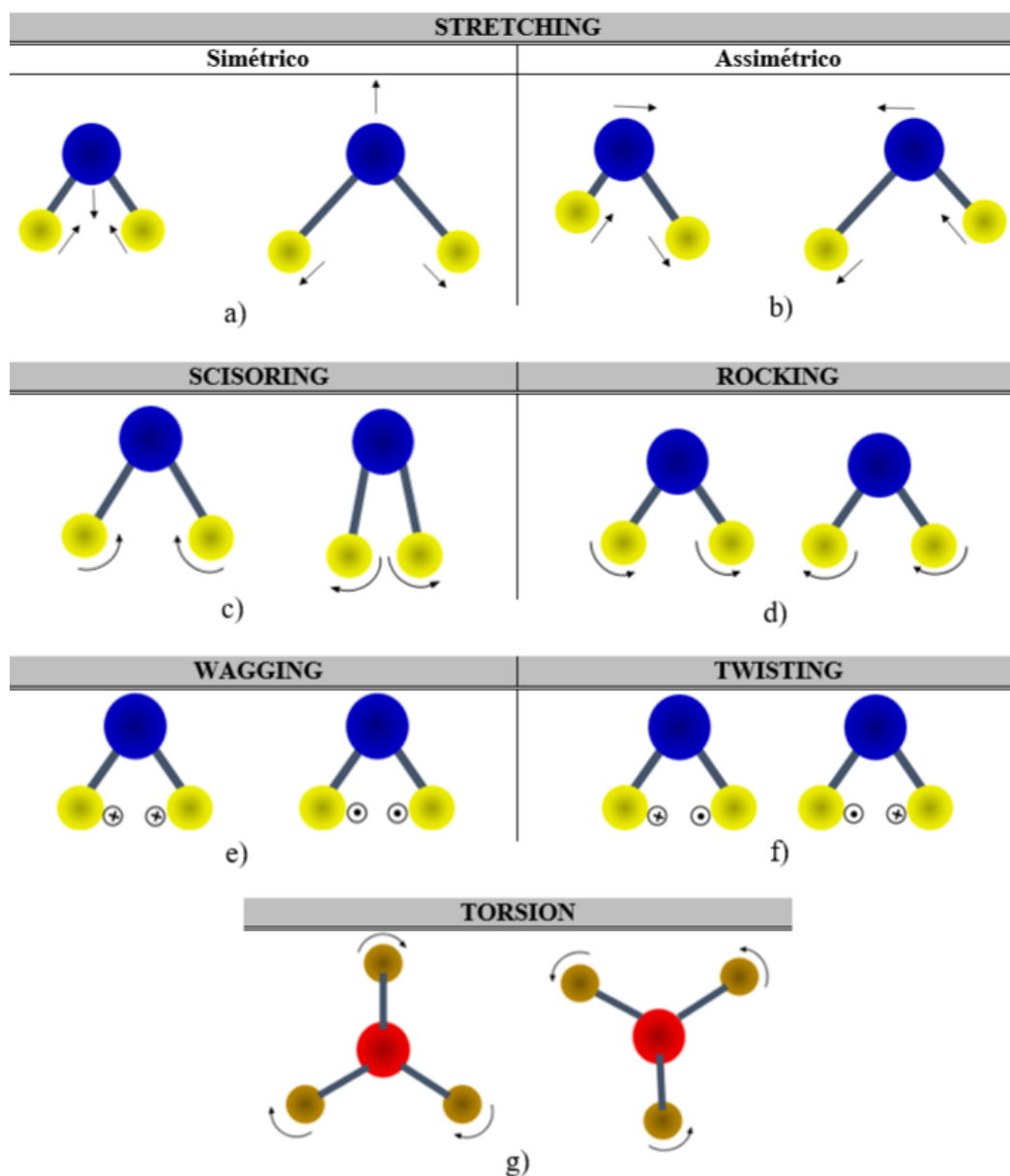
2.1.2 Modos normais de vibração

Como dito anteriormente, pode-se entender uma molécula como sendo constituída de alguns osciladores. Estes, ao interagirem com a radiação eletromagnética, poderão apresentar movimentos oscilatórios de frequências bem características, devido a natureza das forças interatômicas. O movimento correspondente a tais frequências são denominados **modos normais**, sendo essas frequências conhecidas como frequências ressonantes [20]. Apesar desses modos serem identificados facilmente em moléculas muito simples, esse processo se torna mais dispendioso à medida que a complexidade da molécula aumenta. Sendo assim, ao se trabalhar com moléculas complexas é conveniente a utilização dos chamados **grupos de frequência**. Tais grupos correspondem a um conjunto de frequências bem características para determinados tipos de ligações (C=C, C-O, O-H, N-H, C-H, etc.).

Dentre os modos normais de vibração que podem ser observados em uma molécula estão:

- **Estiramento (stretching - ν)** Neste tipo de vibração os átomos se aproximam e se afastam de um átomo central ao longo da direção da ligação entre eles. Entretanto tais deslocamentos podem acontecer de forma simétrica (quando o movimento é executado em fase) ou de forma assimétrica (quando o movimento é executado fora de fase) (Figuras 2.6 a) e b)).
- **Dobramento (bending - δ)** Neste tipo de vibração a distância entre os átomos e um átomo central é mantida de modo que seu movimento acontece em direções perpendiculares à direção das ligações. Aqui podem ser percebidas dobramentos do tipo *scissoring* (quando acontece modificação do ângulo entre os átomos que oscilam no plano da molécula), *wagging* (movimento em fase dos átomos oscilando fora do plano da molécula) e *rocking* (movimento fora fase dos átomos oscilando fora do plano da molécula) (Figuras 2.6 c) - f)).
- **Torção (torsion - τ)** Neste tipo de vibração as distâncias e os ângulos entre os átomos permanecem praticamente inalterados, porém estes giram em torno de um eixo que passa pelo centro da molécula (Figuras 2.6 g)).

Figura 2.6: Representação dos modos normais de vibração de uma molécula



Fonte: Produzida pelo autor.

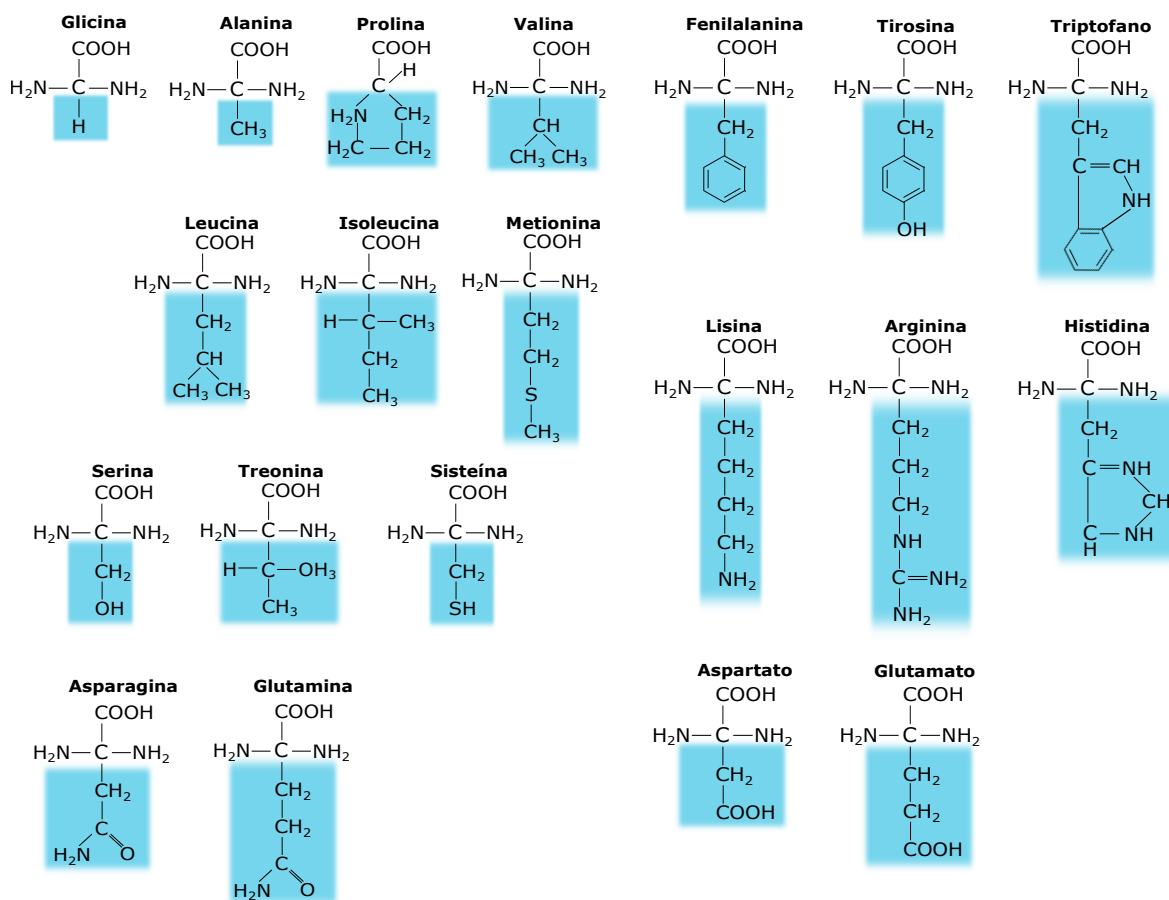
2.2 Aminoácidos

Os aminoácidos são a base de construção de proteínas, as quais, em todos os seres vivos, são desenvolvidas a partir do mesmo grupo de vinte aminoácidos. Em seres humanos, nove são os aminoácidos ditos essenciais, porém estes não podem ser sintetizados pelo organismo e por isso precisam ser ingeridos através da dieta. Os demais são ditos aminoácidos não essenciais pois o organismo pode sintetizá-los a partir de outros. No grupo de aminoácidos essenciais encontram-se, a valina, a leucina e a isoleucina, os quais

são ditos aminoácidos de cadeia ramificada (BCAA do inglês *branched chain amino acids*) e têm a função de ajudar no crescimento e na manutenção da proteína corporal além de fornecerem suprimento para a síntese de outros dois aminoácidos: glutamina e alanina. Ainda no tocante a processos biológicos, existem evidências que mostram que em especial a leucina desempenha um papel importante em funções anabólicas [21].

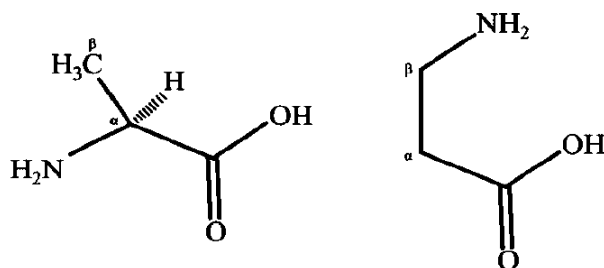
Essencialmente, todos os aminoácidos possuem a mesma estrutura, qual seja um grupo amina (NH_2) e um grupo ácido carboxílico (COOH) ligados a um átomo de carbono, sendo diferidos apenas pelo radical R que se liga à estrutura [22]. A Figura 2.7 mostra os vinte aminoácidos presentes nos seres vivos, com sua estrutura e seus respectivos radicais. Quando o grupo amina está ligado ao mesmo átomo de carbono que se liga ao grupo ácido carboxílico, temos então que este átomo de carbono é o carbono α e, portanto, esses aminoácidos são denominados α -aminoácidos [1]. Quando o grupo amina se liga ao segundo átomo de carbono adjacente ao grupo ácido carboxílico, temos então um β -aminoácido. A Figura 2.8 apresenta uma comparação entre as formas α e β da alanina.

Figura 2.7: Representação dos vinte aminoácidos presentes nos seres vivos.



Fonte: Adaptada da referência [23]

Figura 2.8: Comparação entre a β -alanina (direita) e sua forma mais comum a L- α -alanina.

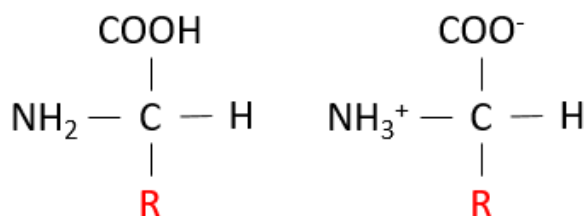


Fonte: Retirada da referência [12].

Apesar de, em organismos vivos, se encontrarem em solução para que possam participar de reações, é possível cristalizar os aminoácidos para que assim seja possível a realização de estudos sobre suas características [22]. Contudo, seja em solução ou em

forma cristalizada, e por possuírem um ácido e uma base numa mesma molécula, os aminoácidos apresentam o grupo amina e o grupo ácido carboxílico em suas formas protonada e desprotonada, respectivamente, o que caracteriza o um íon bipolar denominado zwitterion [22, 24, 19]. A Figura 2.9 mostra a estrutura básica de um aminoácido em sua forma neutra (à esquerda) e na forma zwitterion (à direita). De forma geral, o pH da solução é que determina a forma predominante do aminoácido, de modo que em meios básicos ou ácidos os aminoácidos se apresentam na forma aniônica (COO^-) ou catiônica (NH_3^+), respectivamente, e permanecem na forma zwitteriônica em pH's neutros [19, 12].

Figura 2.9: Formas neutra (à esquerda) e bipolar iônica/*zwitterion* (à direita) da estrutura geral de um aminoácido.



Fonte: Produzida pelo autor.

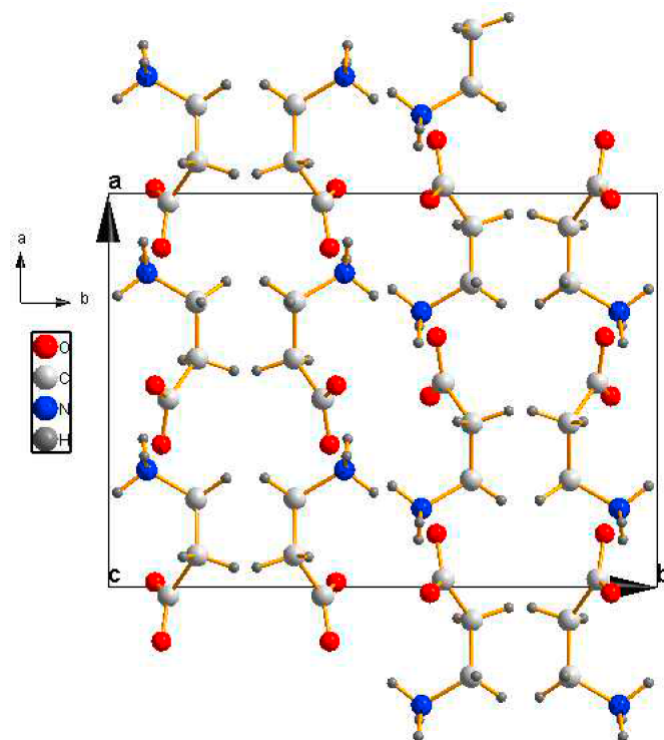
Com exceção da glicina, todos os aminoácidos possuem ainda isomerismo óptico e existem como um par de enantiômeros (“imagem espelhada” um do outro), e por isso eles possuem atividade óptica, o que significa que eles podem girar o plano de polarização da luz espalhada. Sendo assim, os aminoácidos podem ser classificados em formas L e D. A forma L é a forma levorrotatória, ou seja, gira o plano de polarização da luz para a esquerda, e a forma D é a forma dextrorrotatória, ou seja, gira o plano de polarização da luz para a direita [1, 23].

2.3 β -alanina

A β -alanina, cuja representação estrutural da molécula foi apresentada na Figura 2.9, é um isômero de posição da α -alanina, apresentando maior reatividade em relação a esta última [25] talvez devido ao distanciamento do grupo amina. Quando sintetizados os seus cristais [26], verificou-se que esta cristaliza-se com oito moléculas por célula unitária, pertencendo ao grupo espacial $Pbca$ e com parâmetros de rede $\mathbf{a}=9,865 \text{ \AA}$,

$b=13,81 \text{ \AA}$, $c=6,07 \text{ \AA}$ (Figura 2.10).

Figura 2.10: Representação da célula unitária do cristal de β -alanina



Fonte: Retirada da referência [12].

A β -alanina é um aminoácido não essencial porém, é produzida em baixa quantidade pelo organismo. É muito utilizada por atletas pois é um dos principais constituintes da carnosina intramuscular, proporcionando a diminuição da fadiga muscular e aumentando o trabalho total realizado. Estudos realizados mostram que em um programa de suplementação de β -alanina de dez semanas, houve um aumento médio de 80% de carnosina intramuscular [27]. Ainda, no que tange aos interesses deste trabalho, é interessante ressaltar que quando submetida à variações de pressão, o cristal de β -alanina apresenta estabilidade até cerca de 6,3 GPa, ponto onde apresenta transição de fase [28].

2.4 Compostos de Coordenação

Um composto de coordenação é formado por, no mínimo duas substâncias de modo que uma, denominada de centro de coordenação, apresenta uma lacuna eletrônica o que possibilita sua ligação à outra, denominada ligante, o qual tem a capacidade de

fornecer os elétrons para a formação da ligação. Tal composto caracteriza-se, de forma geral, por serem formados por ligações do tipo covalente dativa ou ligações coordenadas, ou seja, ligações nas quais o átomo (ou molécula) ligado ao átomo (ou molécula) central é o único responsável por fornecer um par de elétrons necessários para que a ligação seja formada, diferentemente do que acontece numa ligação covalente simples [29, 30].

Quando o centro de coordenação é um metal (geralmente um metal de transição) tal formação também pode receber o nome de complexo metálico. Segundo de Farias *et al* (2005):

“A maioria dos compostos de coordenação têm como átomos centrais elementos metálicos na forma catiônica, que funcionam como ácido de Lewis [...]. Com relação aos ligantes verifica-se que estes podem ser aniônicos moleculares, radicalares ou, muito raramente, catiônicos [...]”. [29, p.20].

A substância ligante deve possuir ao menos um átomo com elétrons disponíveis para que este se ligue ao centro de coordenação através de ligações coordenativas. Quando isso acontece através de um átomo apenas, o ligante é dito monodentado, quando acontece através de dois ou mais átomos, o ligante é denominado polidentado.

As ligações nos compostos de coordenação têm sua fundamentação básica semelhante às ligações observadas em qualquer outro composto. Contudo, algumas particularidades relacionadas a certos tipos de compostos de coordenação precisam ser analisados por conceitos específicos tal como a Teoria do Campo Cristalino (TCC). Tal teoria tem como base a consideração de que a interação entre um metal e um ligante é devido, apenas, à interação eletrostática e busca compreender os efeitos do ligante sobre os orbitais d do centro de coordenação.

Em termos de aplicabilidade, muitos complexos metálicos se destacam por conta da sua grande atividade bactericida em bactérias como *Escherichia coli* e *Estafilococos aureus*, também por sua atividade bacteriostática podendo atuar como inibidores do vírus HSV 1 [6] além de alguns servirem como suplementação alimentar em ração de suínos e também como suplementos repositores de ferro em seres humanos [6, 31].

2.5 Técnicas Espectroscópicas

Durante o processo de caracterização de uma amostra, muitas técnicas podem ser empregadas para este fim, as quais serão escolhidas levando-se em consideração diver-

os fatores, sejam eles relacionados ao objetivo final da experimentação, viabilidade ou, principalmente, características da amostra em questão [32].

A espectroscopia vibracional tem como objetivo fornecer informações da estrutura molecular que constitui o material analisado. As informações geradas por essa técnica podem possuir utilidade quantitativa (determinação da força de ligação molecular ou concentração do analito na amostra) e/ou qualitativa (identificação dos grupos funcionais presentes no material) [32, 33]. Dentre as técnicas para a realização desse tipo de espectroscopia estão a espectroscopia na região do infravermelho (IV) e a espectroscopia Raman. Ambas as técnicas fazem uso do resultado decorrente da interação da radiação eletromagnética (luz) com a matéria e são mutuamente complementares sendo geralmente utilizadas em conjunto para a completa caracterização da amostra [34].

O movimento molecular decorrente das vibrações características são dependentes dos graus de liberdade internos da molécula. Se n é o número de átomos existente em uma molécula, então $3n - 6$ será seu número de graus de liberdade se essa molécula for não linear, e $3n - 5$ se ela for linear. Como exemplo, a molécula de água (não linear) possui 3 modos de vibração e a molécula de CO_2 (linear) possui 4 modos de vibração.

Quando a radiação interage com a molécula, fótons com uma energia específica podem ser absorvidos ou emitidos, resultando em uma transferência de energia. Os espectros fornecem a diferença de energia entre os níveis energéticos envolvidos, os quais podem ser eletrônicos, vibracionais ou rotacionais [34, 33]. Ao desconsiderarmos a energia decorrida dos movimentos de translação da molécula, então a energia de transição será [33]:

$$E_T = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}. \quad (2.18)$$

Contudo, as espectroscopias IV e Raman não consideram as transições eletrônicas uma vez que a energia envolvida na espectroscopia IV não é suficiente para causar tais eventos e na espectroscopia Raman é analisada a diferença entre as frequências da radiação incidente e espalhada.

Apesar de semelhantes em um primeiro momento, ambas as técnicas diferem na maneira com a qual a energia do fóton é transferida para a molécula e causadas modificações no seu estado vibracional. Na espectroscopia Raman a atividade está ligada à variação do momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente e, por

tal motivo, essa técnica é melhor empregada para o estudo de vibrações de grupos não polares. Já na espectroscopia IV, a atividade está relacionada à variação do momento de dipolo intrínseco da molécula, sendo assim uma técnica melhor empregada para o estudo de vibrações em grupos polares [33, 34].

De forma rigorosa, as vibrações moleculares devem ser tratadas quanticamente, porém, principalmente quando relacionadas às frequências vibracionais, tanto o tratamento clássico quanto o quântico podem fornecer resultados muito semelhantes. A exemplo, pode-se considerar uma molécula diatômica como sendo um oscilador harmônico clássico onde as massas são os átomos da molécula e a sua ligação é a mola do sistema. Resolvendo esse sistema classicamente, podemos então obter uma relação que fornece a frequência ν de oscilação de uma molécula diatômica:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.19)$$

onde k é a constante de força da mola e μ é massa reduzida do sistema dada $\mu = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$. Essa mesma expressão pode ser dada em termos no número de onda, de modo que

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (2.20)$$

onde $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ é o número de onda.

2.5.1 Espectroscopia Raman

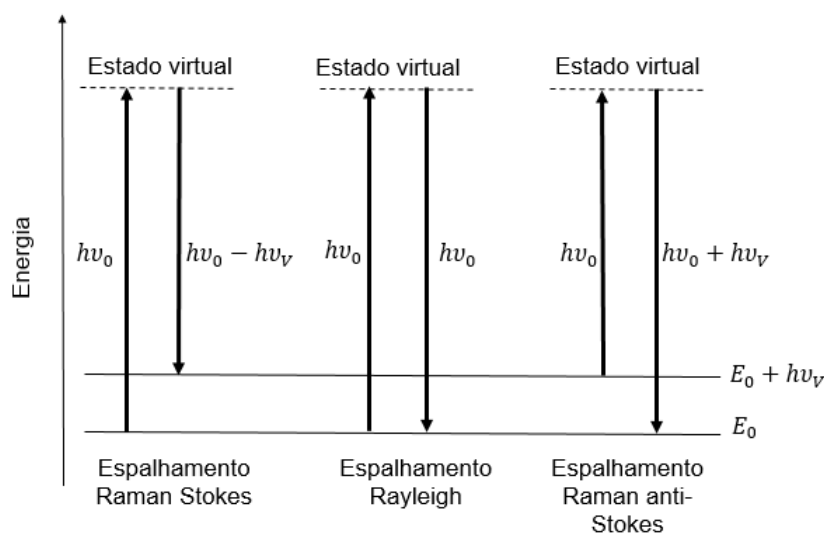
A espectroscopia Raman é uma técnica que se baseia no espalhamento da luz de modo que uma pequeníssima parte da luz que é espalhada pela amostra irá apresentar uma frequência diferente daquela proveniente da fonte de excitação. Tal efeito recebe o nome de efeito Raman e foi descrito teoricamente por Smekal (1923) [34] e descoberto e descrito experimentalmente por C.V Raman juntamente com K. S. Krishnan [32].

Na espectroscopia Raman, a diferença de energia entre dois estados vibracionais é decorrente de uma colisão inelástica entre o fóton e a molécula, o que faz com que o fóton espalhado passe a apresentar uma energia e, conseqüentemente, uma frequência diferente [33]. Se o mesmo estado vibracional for observado no espectro IV e no Raman, então ambas as frequências serão iguais [34].

Ao colidir com a molécula o fóton cria uma perturbação em todos os níveis de

energia, fazendo com que esta apresente uma espécie de estado intermediário (estado virtual). O fóton espalhado pela molécula pode apresentar uma frequência maior ou menor que a frequência da fonte de excitação, então esse método poderá fornecer espalhamentos Raman *Stokes* ou *anti-Stokes*. O espalhamento Raman Stokes descreve a situação onde a molécula está inicialmente em seu estado fundamental, posteriormente é levada para um estado virtual e em seguida decai para um estado excitado, fazendo com que a frequência do fóton espalhado seja menor que a frequência do fóton incidente. Já o espalhamento Raman anti-Stokes é referente à situação onde a molécula já está em um estado excitado, é levada para um estado virtual ao colidir com o fóton incidente e posteriormente decai para seu estado fundamental, liberando uma quantidade de energia correspondente e originando um fóton espalhado com frequência maior que a frequência do fóton incidente. A Figura 2.11 apresenta, de modo esquemático, os espalhamentos Rayleigh (onde a molécula retorna ao seu estado inicial após a colisão com o fóton) e o Raman (onde molécula passa a ocupar estados diferentes após a colisão com o fóton).

Figura 2.11: Representação esquemática dos espalhamentos Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes)



Fonte: Adaptada da referência [33].

Para que uma determinada molécula possua atividade na espectroscopia Raman, é necessário que haja uma variação em seu momento de dipolo induzido [1]. Se considerarmos que isso se deve a interação entre a molécula com o campo elétrico da radiação eletromagnética, então pode-se chegar uma expressão para o momento de dipolo.

Sendo o momento de dipolo definido por

$$\mu = \alpha \mathbf{E} \quad (2.21)$$

onde α representa a polarizabilidade da molécula, cuja qual representa a deformabilidade da nuvem eletrônica sobre a molécula em decorrência de um campo elétrico externo. Podemos expandir essa polarizabilidade em série e desconsiderar termos de ordem mais alta:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (2.22)$$

onde q é uma coordenada normal e representa a amplitude de vibração. Se q e \mathbf{E} podem ser escritos como

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_V t) \quad (2.23)$$

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

onde ν_V e ν_0 são as frequências de vibração e oscilação da radiação incidente, respectivamente. Substituindo 2.22 e 2.23 em 2.21, teremos que

$$\mu = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos [2\pi(\nu_0 + \nu_V)t] + \cos [2\pi(\nu_0 - \nu_V)t] \} \quad (2.24)$$

onde o primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh, o segundo termo corresponde ao espalhamento Raman *anti-Stokes* e o terceiro termo corresponde ao espalhamento Raman *Stokes*. É importante notar também que a equação acima evidencia o fato de que para haja atividade na espectroscopia Raman, a deverá se fazer presente uma variação na polarizabilidade.

A intensidade do sinal Raman depende essencialmente da intensidade I_0 e da frequência ν_V da fonte de excitação, do número de centros espalhadores (moléculas) N

e, obviamente, da variação da polarizabilidade da molécula. De modo que [33]

$$I_R = \propto \nu^4 I_0 N \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)^2 \quad (2.25)$$

Da expressão 2.25 vemos que a intensidade do sinal pode ser consideravelmente aumentada se utilizarmos fontes de excitação com comprimentos de onda menores ou, de forma não tão considerável, se aumentarmos a intensidade da fonte. Contudo, a fim de evitar a fluorescência e/ou fotodecomposição da amostra, é mais conveniente fazer uso de fontes de excitação com comprimentos de onda maiores porém com sua intensidade aumentada significativamente tal como é permitido se o espectrômetro operar, por exemplo, com um laser Nd:YAG.[32].

2.5.2 Espectroscopia Raman com variação de pressão

Ao longo do tempo tem crescido a quantidade estudos que exploram o emprego de altas pressões em um determinado material. Alguns dos primeiros trabalhos mais relevantes existentes buscam conhecer as propriedades físicas e químicas de moléculas simples em condições extremas de pressão e temperatura para que tais informações tenham utilidade na modelagem de processos que ocorrem em planetas como Netuno, Urano e inclusive a Terra [35], onde entender as diferentes formas do carbono no seu interior ajudará a compreender a origem do petróleo [36]. Outras aplicações envolvem a preservação de alimentos levando em conta que processos com altas pressões podem inativar micro-organismos e enzimas [37] auxiliando a preservar a qualidade da comida. Além disso outros trabalhos no campo da ciência fundamental tratam, por exemplo, do estudo de transições de fase sólido-sólido e da metainstabilidade do nitrogênio [38, 39] e da comprovação do diagrama de fases do hidrogênio sólido em altas pressões [40].

Experimentos com altas pressões foram realizados em algumas ferrites como é o caso da $MgFe_2O_4$ [41], cuja qual foi submetida à variações de pressão até 51,6 GPa, de modo que os resultados indicaram uma mudança da estrutura cúbica para a estrutura ortorrômbica em 27,7 GPa. Há ainda trabalhos que estudam as características de nanotubos de carbono submetidos à altas pressões [42, 43, 22] bem como aqueles que mostram evidências de que em tais condições o grafeno apresenta características muito semelhante à da grafita [44].

Sabe-se que a variação de parâmetros como temperatura e pressão fazem com que uma determinada substância transite de um estado físico para o outro. O exemplo mais simples, e perceptível visualmente, que se pode citar é o processo de fusão, no qual a substância passa do estado sólido para o estado líquido. O que caracteriza as transições entre os estados sólidos, líquido e gasoso é a modificação da ligação entre os átomos e/ou moléculas que constituem a substância em questão, o que, macroscopicamente, reflete-se em uma alteração do calor específico desta nas diferentes fases. Entretanto, em materiais sólidos, é possível observar que transições de fase podem acontecer com esses materiais ainda solidificados tendo em vista a polimorfização de sua estrutura [45].

A variação dos parâmetros físicos relativos ao ambiente no qual o material está submetida afeta diretamente as propriedades deste último. Como a pressão é um parâmetro de grande controlabilidade experimental, então a variação deste provocará, conseqüentemente, modificações significativas nas características vibracionais de uma determinada molécula, de modo que tais mudanças serão percebidas na mudança de intensidade de alguns modos vibracionais e/ou modificações nas bandas de frequências relativas à esses modos. Quando o material sofre alguma (s) transição (ões) de fase decorrente do aumento da pressão em seu entorno, estas poderão ser percebidas através do desaparecimento de alguns desses modos vibracionais e/ou surgimento de outros, os quais podem ser evidenciados na região relativa aos modos de rede ou modos externos, tendo em vista a mudança de simetria [19].

O aumento de pressão em materiais moleculares tende a desestabilizar a estrutura diminuindo as distâncias interatômicas e intermoleculares [46] bem como é notada uma mudança na distribuição eletrônica do sistema que ocorre na tentativa de diminuir a energia do mesmo [47]. Levando isso em consideração, a espectroscopia Raman torna-se então uma técnica muito poderosa por conta da alta sensibilidade de suas regras de seleção à presença de sítios com simetrias distintas e também ao acoplamento vibracional. Contudo, apesar de sua aplicabilidade apresentar bons resultados, a espectroscopia Raman ainda apresenta limitações em condições extremas de pressão e temperatura [48].

Na tentativa de avaliar os efeitos de altas pressões em sistemas orgânicos, os aminoácidos têm despertado muito interesse e ganhado muito espaço nesse no campo de estudo dada a relativa simplicidade de suas moléculas. Dentre os aminoácidos cujos estudos em altas pressões já foram realizados estão a L-serina [49], a L-alanina [46], a

L-cisteína [50], a L-metionina [51], a glicina e seus diferentes polimorfos [52, 53, 54, 55], dentre outros. A partir dos resultados já reportados à temperatura ambiente, observa-se que tais sistemas, quando submetidos à variações de pressão, apresentam, de modo geral, transições de fase que ocorrem para valores de pressão considerados relativamente baixos, a exemplo pode-se citar a L-asparagina que sofre três transições de fase para intervalos de pressão até 1,3 GPa [56], a L-treonina apresentando uma transição de fase verificada entre 2 e 2,2 GPa [57], a L-alanina que apresenta que apresenta uma transição de fase verificada em torno de 2,3 GPa [46], sendo que esta última foi confirmada por difração de raios-X por luz síncroton e tais medidas apresentaram ainda um segunda transição de fase em torno de 9 GPa [58]. Uma atenção especial dá-se à glicina pois a forma β -glicina mostra um transição de fase logo em 0,78 GPa enquanto a sua forma α -glicina apresenta-se estável até 23 GPa.

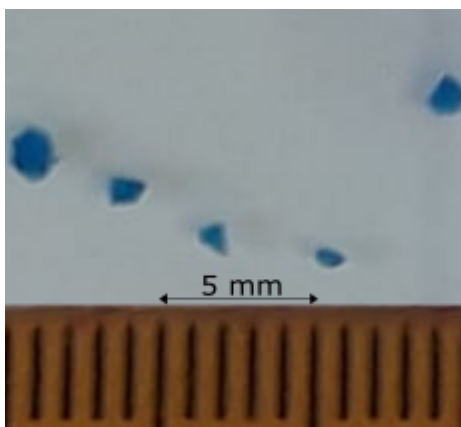
Capítulo 3

Procedimento Experimental

3.1 Preparação da amostra

O cristal de β -alaninato de níquel (II) utilizado neste trabalho foi o mesmo utilizado pela autora da referência [12]. Sendo assim, seu processo de síntese foi o mesmo do apresentado em tal referência, qual seja: uma solução saturada de β -alanina e cloreto de níquel (II), na proporção de 2:1 de aminoácido e pH ajustado em 8,5 com hidróxido de sódio, posta para formação do cristal pelo método de evaporação lenta do solvente à temperatura de 25 °C por 30 dias. A Figura 3.1 mostra o cristal obtido através do processo descrito.

Figura 3.1: Cristal de β -alaninato de níquel (II) obtido pela evaporação lenta do solvente.



Fonte: Produzida pelo autor.

3.2 Medidas de Espectroscopia Raman

3.2.1 Aparato para medidas à pressão ambiente

Os espectros Raman que serão apresentados ao longo deste trabalho foram obtidos no intervalo espectral de 50 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} . O aparelho utilizado foi um espectrômetro de grade tripla com sistema de detecção do tipo CCD (do inglês *charge-coupled device*) com resolução de $1,5 \text{ cm}^{-1}$ e resfriado a nitrogênio líquido. Tal aparelho era equipado ainda com lasers de Ar com filtros *notch* em 488 nm e 514 nm e de He-Ne emitindo a 632 nm, sendo este último utilizado como fonte de excitação da amostra. A visão superficial da amostra foi obtida através de um microscópio da marca Olympus, com câmera de vídeo acoplada, e lente objetiva de 50X. A Figura 3.2 mostra o aparato utilizado.

Figura 3.2: Espectrômetro utilizado para a realização das medidas.

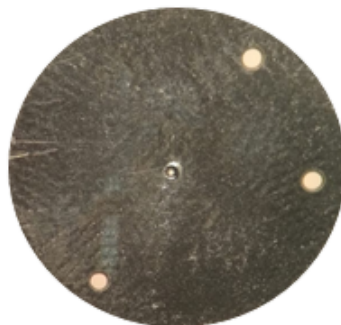


3.2.2 Aparato para medidas com variação de pressão

Na execução do experimento foram realizadas variações de pressão de 0 GPa a 7,9 GPa. Além do espectrômetro descrito anteriormente, também foi utilizada uma célula de pressão do tipo membrana, MDAC (do inglês *membrane diamond anvill cell*) [59]. Para conter a amostra e oferecer sustentação lateral às bigornas de diamante, também foi utilizada uma gaxeta de aço inoxidável (Figura 3.3), com um orifício de cerca de $150 \mu\text{m}$, já pré indentada.

A amostra do material bem como um pequeno cristal de Rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_3^+$)

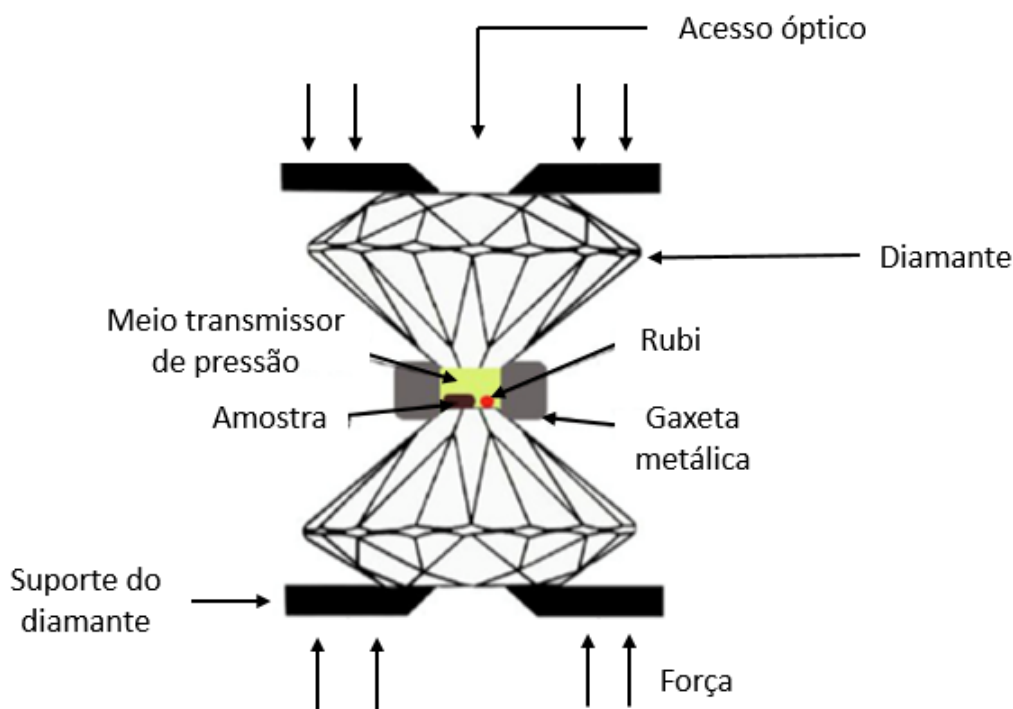
Figura 3.3: Gaxeta metálica utilizada, vista sob o microscópio.



Fonte: Produzida pelo autor

foram inseridos no orifício da gaxeta, utilizando óleo mineral (Nujol) como meio transmissor de pressão. Tal montagem foi realizada entre os diamantes, constituindo, portanto, a célula de pressão em si. A Figura 3.4 mostra um esquema da montagem descrita.

Figura 3.4: Representação esquemática da célula de pressão utilizada.



Fonte: Adaptada de [59].

Após a montagem da célula já contendo a amostra a ser medida, esse conjunto foi conectado à câmara de pressão cuja qual insuflava gás (nesse caso, Argônio)

aumentando a pressão na amostra.

A inserção do pequeno cristal de Rubi, descrita anteriormente, foi necessária tendo em vista que este foi utilizada como referência para a determinação da pressão no interior da célula. A técnica de luminescência do Rubi, introduzida por Forman [60], baseia-se no fato de que as suas linhas R_1 e R_2 , até 30 GPa [61] apresentam comportamento linear em seu deslocamento durante a compressão. Sendo assim, a pressão no interior da célula foi calculada por

$$P(\omega) = \frac{\omega_{Ri} - \omega_{R0}}{7,535} \quad (3.1)$$

onde $P(\omega)$ é a pressão medida em GPa e ω_{Ri} e ω_{R0} são os números de onda da linha R_i a uma certa pressão P_i e da linha R_0 a pressão ambiente [62].

Capítulo 4

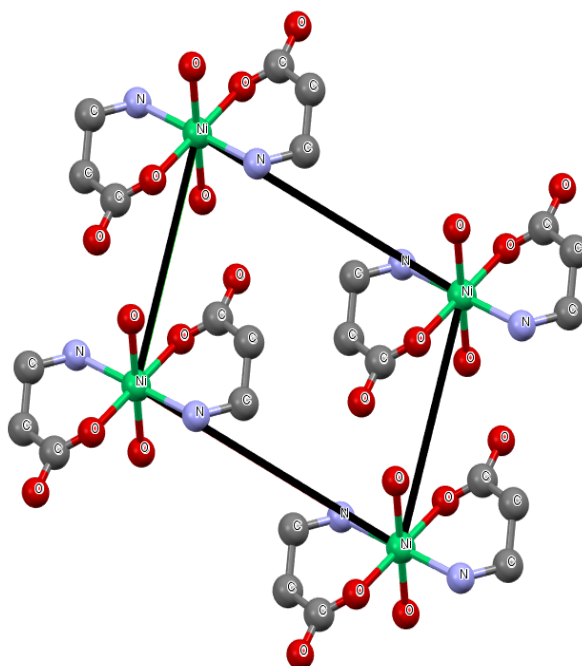
Resultados Obtidos à Pressão Ambiente

4.1 Estudos anteriores

O cristal de β -alaninato de níquel (II), em condições normais de temperatura e pressão, apresenta uma densidade de $1,72 \text{ g.cm}^{-3}$ verificada pelo método de flotação. Cristaliza-se com quatro moléculas por célula unitária (Figura 4.1) e os valores obtidos pelo refinamento do padrão de difração de raios-X (Figura 4.2) mostra que o material apresenta simetria triclinica pertencente ao grupo espacial $P\bar{1}$, com parâmetros de rede $\mathbf{a}=8,48 \text{ \AA}$, $\mathbf{b}=6,77 \text{ \AA}$, $\mathbf{c}=4,93 \text{ \AA}$, $\alpha=103^\circ$, $\beta=95,2^\circ$ e $\gamma=103,3^\circ$ [63]. Apesar de essa estrutura já ter sido objeto de estudo de outros autores [64, 65, 66, 67], não há até o momento trabalhos publicados nos quais essa estrutura tenha sido submetida à variações de pressão ou baixas temperaturas. Contudo, um trabalho no qual o foi investigado o comportamento dessa estrutura quando sujeita à altas temperaturas já foi realizado[12].

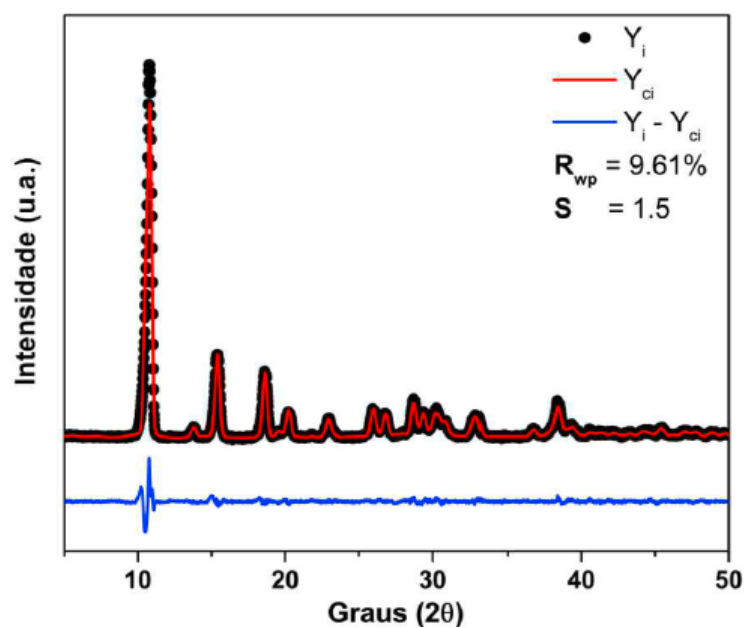
Ao ser submetido a aumentos de temperatura, o cristal de β -alaninato de níquel (II) perde suas moléculas de água e sofre transição de fase em torno de $137 \text{ }^\circ\text{C}$. Tal mudança é refletida numa conseqüente reorganização estrutural que muda o número de coordenação do níquel e ainda propicia um comportamento anômalo no coeficiente de dilatação linear ao longo do eixo \mathbf{b} . Comportamento semelhante é observado no L-histidinato de Níquel (II) monohidratado que sofre uma transição de fase à temperatura de $125 \text{ }^\circ\text{C}$ acompanhada de saída da água [15].

Figura 4.1: Representação da célula unitária do cristal de β -alaninato de níquel (II) vista ao longo do eixo cristalográfico c .



Fonte: Adaptada da referência [12].

Figura 4.2: Padrão de difração de raios-X e refinamento pelo método Rietveld para o cristal de β -alaninato de níquel (II).



Fonte: Retirada da referência [12].

A análise por espectroscopia Raman evidencia uma diminuição na intensidade e alargamento dos picos de todos os modos vibracionais do material, sendo ainda perceptível a ocorrência do *red shift* em alguns deles. Dos 33 modos vibracionais identificados nessa estrutura, apenas os identificados em 117 cm^{-1} , referente aos modos de rede, e em 870 cm^{-1} , referente ao *stretching* da ligação CC, permanecem durante o aquecimento do material e ainda são identificáveis quando o mesmo é resfriado para a temperatura ambiente.

4.2 Teoria de grupo para o cristal de β -alaninato de níquel (II)

Como dito anteriormente, o cristal de β -alaninato de níquel (II) cristaliza-se com estrutura triclínica, pertencendo ao grupo espacial $P\bar{1}$. A quantidade de vibrações (N) esperadas para tal material pode ser calculada por

$$N = 3nZ \tag{4.1}$$

onde n representa o número de átomo na molécula e Z representa a quantidade de moléculas na célula unitária. Logo, para o presente material, são esperados 372 vibrações. Considerando a simetria e o grupo espacial do material, com o auxílio da tabela 2A da referência [68], tem-se que os possíveis sítios de simetria ocupados são

$$\infty [iC_1(2)] \tag{4.2}$$

ou seja, infinitos sítios não equivalente de simetria C_1 de multiplicidade 2. Através da tabela 2B da referência [68], é possível obter a representação irreduzível para o sítio C_1 :

$$\Gamma = 3Ag + 3Au \tag{4.3}$$

Como a célula unitária contém um total de 124 átomos, então serão 62 sítios ocupados. Sendo assim, a representação irreduzível total para o cristal de cristal de β -

alaninato de níquel (II) é

$$\Gamma = 62(3Ag + 3Au) = 186Ag + 186Au \quad (4.4)$$

A referência [68] apresenta também a tabela de caracteres 2E, a partir da qual pode-se dizer que o cristal de β -alaninato de níquel (II) possui, portanto, 186 modos ativos no Raman e 186 ativos no infravermelho. Desses modos ativos, parte é correspondente aos modos acústicos, ou seja, às translações aos longos dos eixos coordenados. A tabela 2B [68] mostra que esse tipo de simetria apresenta 3 modos acústicos (3Au). Considerando isso, tem-se, então, que a quantidade de modos ópticos de vibração são

$$\Gamma_{op} = 186Ag + 183Au \quad (4.5)$$

Os modos internos de vibração referem-se às vibrações intramoleculares, os quais são dados por

$$\Gamma_{int} = Z(3n - 6). \quad (4.6)$$

Sendo assim, a célula unitária para o cristal de β -alaninato de níquel (II) apresenta 348 modos internos.

Já os modos de rede, que correspondem às vibrações de baixa energia, ou seja, as ligações intermoleculares na célula unitária [15], são dados pela diferença entre os modos ópticos e os modos internos. Logo o cristal de β -alaninato de níquel (II) deverá mostrar a seguinte quantidade de modos de rede.

$$\begin{aligned} \Gamma_{rede} &= \Gamma_{op} - \Gamma_{int} \\ &= 369 - 348 = 21. \end{aligned} \quad (4.7)$$

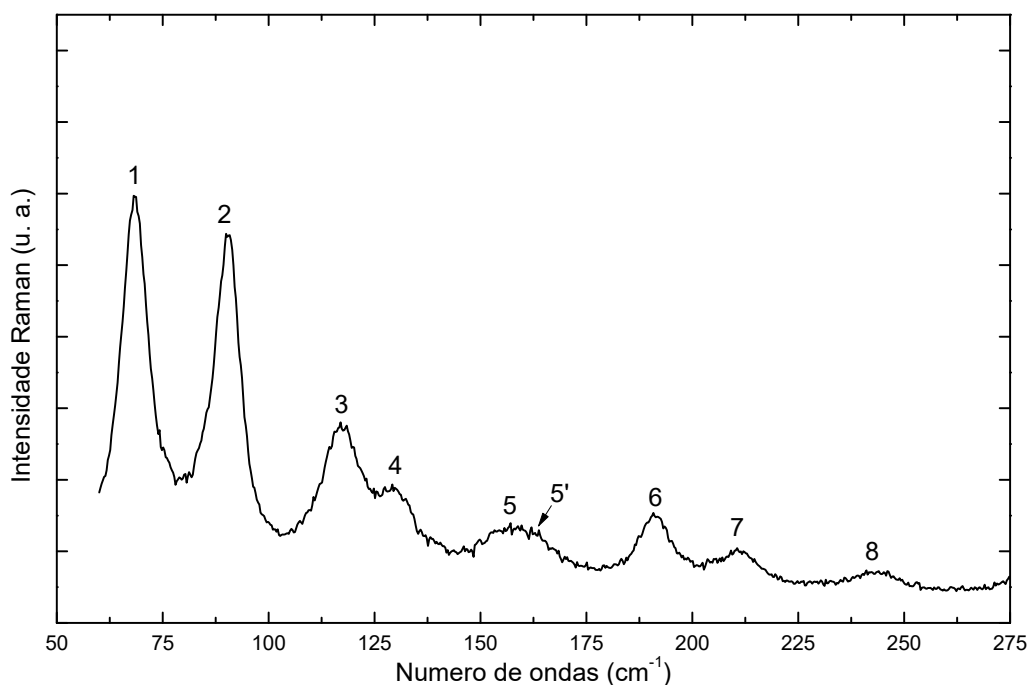
4.3 Espectroscopia Raman à pressão ambiente

Os dados apresentados a seguir referem-se às medidas de espectroscopia Raman realizadas no cristal de β -alaninato de níquel (II) à pressão ambiente fora da célula de pressão, ou seja, o cristal não estava envolto pelo fluido transmissor de pressão. As atribuições aqui realizadas foram baseadas nos resultados já apresentados na referência [12] e em outros trabalhos semelhantes a este ou correlatos.

4.3.1 Região A: 50 cm^{-1} à 275 cm^{-1}

A região compreendida até 275 cm^{-1} é considerada como sendo a região que apresenta os modos de rede, os quais estão associados às possíveis transições de fase. Contudo, é de amplo conhecimento que os limites de tal região podem ser dados por valores maiores ou menores que os apresentados aqui, porém, neste trabalho, e de acordo com trabalho já existente na literatura [12], reafirma-se que as vibrações identificadas dentro desse intervalo são atribuídos aos modos de rede. Vale ressaltar ainda que os modos de rede identificados também foram identificados em outros trabalhos realizados com cristais de aminoácidos puros [69, 70], embora não apresentem, todos, as mesmas atribuições das realizadas neste trabalho. A Figura 4.3 apresenta os oito modos de rede do cristal de β -alaninato de níquel (II), identificados numericamente de 1 a 8, centrados, respectivamente, em 68 cm^{-1} , 90 cm^{-1} , 117 cm^{-1} , 129 cm^{-1} , 159 cm^{-1} , 191 cm^{-1} , 210 cm^{-1} , 243 cm^{-1} .

Figura 4.3: Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 50 cm^{-1} e 275 cm^{-1} , à pressão ambiente.



Fonte: Produzida pelo autor a partir de dados experimentais.

Os modos 3 e 4, centrados em 117 cm^{-1} e 129 cm^{-1} , respectivamente, po-

dem ser atribuídos às deformações da unidade NNiN, $\delta(\text{NNiN})$ [12]. No cristal de bis(L-histidinato) níquel (II), o primeiro valor é associado ainda ao estiramento da unidade NiN, $\nu(\text{NiN})$ [71]. Embora o segundo valor registrado não se apresente no trabalho reportado na referência [12], este é observado em 124 cm^{-1} para bis(L-histidinato) níquel (II) [71] e em 121 cm^{-1} para o bis(L-alaninato)de níquel (II) [64]. Vale ressaltar ainda que o valor de 121 cm^{-1} para o cristal de trans-bis(glicina)de níquel (II), sendo associado a uma torção para a unidade não identificada [72].

O modo 5, centrado em 155 cm^{-1} , pode ser associado a uma combinação da deformação da unidade CNNi com a deformação da unidade CCC, $\delta(\text{CNNi})+\delta(\text{CCC})$ [71]. Contudo, é interessante ressaltar que, nesta banda, também é possível notar a presença de um ombro centrado em 162 cm^{-1} , identificado como 5', porém sem atribuição definida. Já o modo 6, centrado em 191 cm^{-1} , pode ser atribuído ao estiramento da unidade NiN, $\nu(\text{NiN})$, sendo que tanto neste trabalho quanto no trabalho descrito na referência [12] tal modo se apresentou com baixa intensidade, diferentemente do que se verifica para o cristal de bis(L-alaninato) de níquel (II), no qual registra tal modo com centro em 187 cm^{-1} [71].

O modo 7, centrado em 210 cm^{-1} , pode ser atribuído a uma combinação de vibrações do tipo $\delta(\text{ONiO})+\delta(\text{NNiO})$ e $\delta(\text{NNiN})+\delta(\text{ONiO})+\nu(\text{NiO})$ [72].

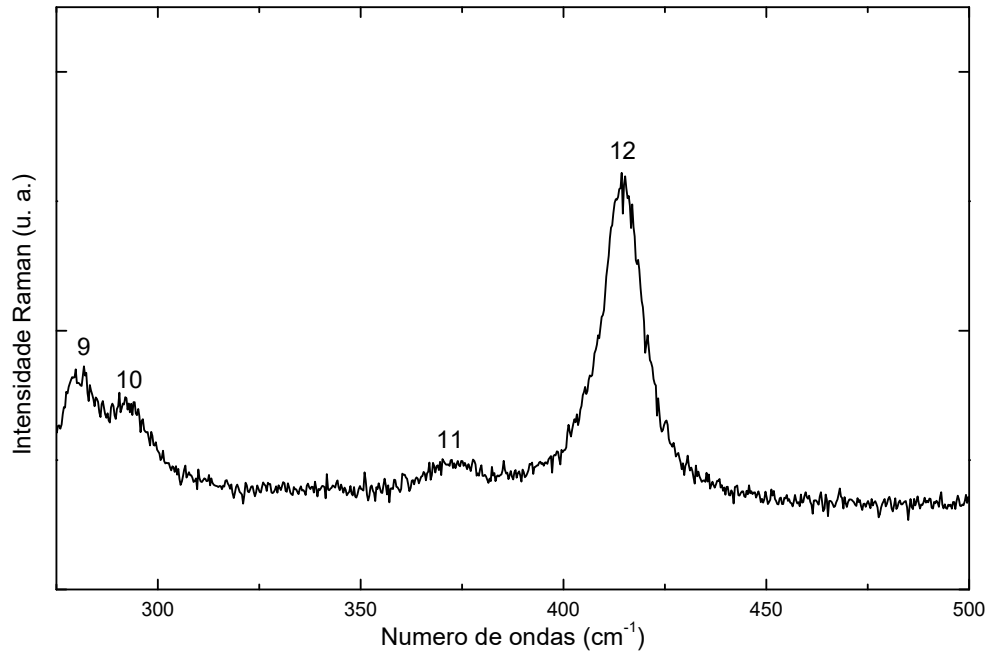
4.3.2 Região B: 275 cm^{-1} à 500 cm^{-1}

A Figura 4.4 mostra quatro bandas, identificadas numericamente de 9 a 12, dentro da região de 275 cm^{-1} a 500 cm^{-1} .

Comparando com os resultados apresentados na referência [73], os modos 9 e 10, centrados em 281 cm^{-1} e 293 cm^{-1} , respectivamente, podem ser atribuídos, respectivamente, à deformação da unidade CCN, $\delta(\text{CCN})$, e às deformações CO e CN, $\delta(\text{CO})+\delta(\text{CN})$. Contudo, nos resultados apresentados na referência [72], em 291 cm^{-1} é verificado um modo atribuído à deformações das unidade ONiN e NiNC, $\delta(\text{ONiN})+\delta(\text{NiNC})$.

O modo 11, centrado em 373 cm^{-1} , pode ser associado à combinação das deformações das unidades NCC e OCC, $\delta(\text{NCC})+\delta(\text{OCC})$ [12, 64]. Já o modo 12, centrado em 414 cm^{-1} , pode ser atribuído à deformação do grupo CC, $\delta(\text{CC})$ [12].

Figura 4.4: Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 275 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , à pressão ambiente.



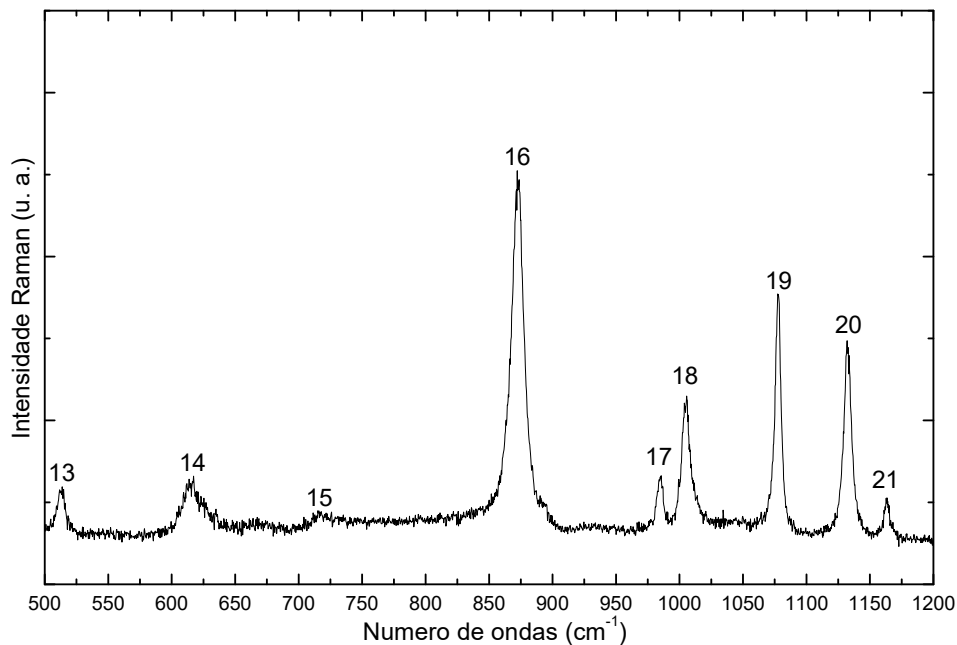
Fonte: Produzida pelo autor a partir de dados experimentais.

4.3.3 Região C: 500 cm^{-1} à 1200 cm^{-1}

A Figura 4.5 mostra nove bandas identificáveis entre 500 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} . O modo identificado por 13, centrado em 512 cm^{-1} , pode ser atribuído ao estiramento antisimétrico da unidade NiN combinado com a deformação da NiN, $\nu_{as}(\text{NiN})+\delta(\text{NiNC})$ [72]. A vibração identificada por 14, centrada em 615 cm^{-1} , pode ser associada à deformação da unidade CO_2^- , $\delta(\text{CO}_2^-)$ [69], embora em [12] esta tenha sido associada ao movimento do tipo *wagging* da mesma unidade. Já em 15, centrado em 718 cm^{-1} , a vibração pode ser atribuída às torções das unidade HCCC e CCNC, $\tau(\text{HCCC})+\tau(\text{CCNC})$, as quais forma verificada em 705 cm^{-1} para o bis(L-alaninato)de níquel (II) [64] e calculadas em 722 cm^{-1} para o bis(L-histidinato) de níquel (II) monohidratado [71].

A vibração identificada por 16, centrada em 872 cm^{-1} , pode ser atribuída ao estiramento da unidade CC, $\nu(\text{CC})$, [12, 69, 13]. O modo identificado por 17, centrado em 984 cm^{-1} , pode ser associado à combinação dos estiramentos das unidades CC e CN, $\nu(\text{CC})+\nu(\text{CN})$ [12]. Em 1005 cm^{-1} está centrado o modo identificado por 18 cujo qual pode ser associado ao estiramento do grupo CC, $\nu(\text{CC})$.

Figura 4.5: Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 500 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} , à pressão ambiente.



Fonte: Produzida pelo autor a partir de dados experimentais.

O modo 19, centrado em 1077 cm^{-1} , pode ser atribuído a uma combinação do estiramento da unidade NC e da deformação da unidade HCN, $\nu(\text{NC})+\delta(\text{HCN})$ [71, 22]. Já o centro em 1132 cm^{-1} , identificado por 20, pode ser atribuído ao *rocking* da unidade NH_3^+ , $r(\text{NH}_3^+)$, tendo em vista que tal modo também se apresenta no cristal puro de β -alanina bem como no cristal de L-leucina [69, 22]. Com base nas referências citadas, as atribuições realizadas aqui para os centros em 1077 cm^{-1} e 1132 cm^{-1} retificam, portanto, as atribuições realizadas na mesma região no trabalho descrito na referência [12].

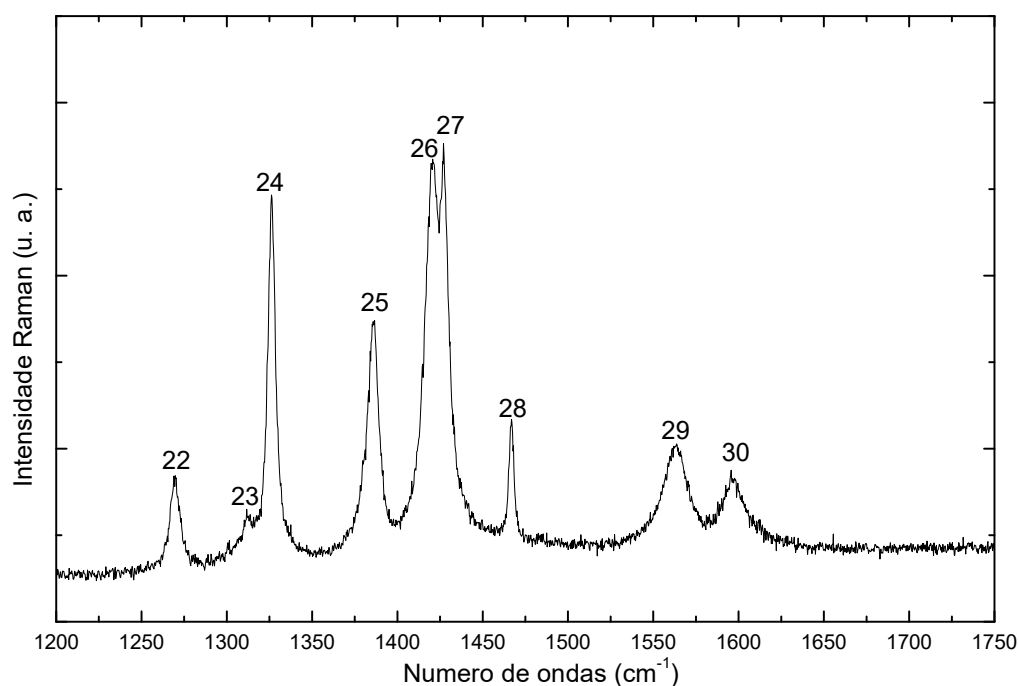
A vibração identificada por 21, centrada em 1163 cm^{-1} , pode ser atribuída ao movimento do tipo *wagging* da unidade NH_2 , $w(\text{NH}_2)$, [12], embora em 1165 cm^{-1} ser observada uma vibração atribuída ao *rock* da unidade CH_2 no cristal puro de β -alanina [69].

4.3.4 Região D: 1200 cm^{-1} e 1750 cm^{-1}

A Figura 4.6 apresenta os modos identificados entre a região de 1200 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} . Em 1269 cm^{-1} está centrada uma vibração, identificada por 22, que pode

ser atribuída à torção do CH_2 , $\tau(\text{CH}_2)$ [12], embora para o cristal de β -alanina, em 1268 cm^{-1} tenha sido atribuído ao *rock* do NH_3^+ [69] e para o cristal de L-valina tenha sido verificado um pico de alta intensidade em 1271 cm^{-1} atribuído à deformação da unidade CH , $\delta(\text{CH})$ [74].

Figura 4.6: Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 1200 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} , à pressão ambiente.



Fonte: Produzida pelo autor a partir de dados experimentais.

O movimento identificado por 23 e centrado em 1311 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento da unidade CO com a torção da unidade HCCO , $\nu(\text{CO})+\tau(\text{HCCO})$, [??]. Convém ressaltar que para o tris (glicinato) de Cromo (III) o movimento identificado nessa região é atribuído à combinação das deformações das unidade HNC e HCH com a torção da unidade HCCO [14].

Em 1326 cm^{-1} está centrada uma vibração, identificada como 24, que pode ser atribuída ao movimento do tipo *wagging* do CH_2 , $w(\text{CH}_2)$ [12, 22]. O movimento identificado por 25, centrado em 1385 cm^{-1} , acredita-se que possa ser atribuído ao estiramento simétrico da unidade CO_2^- , $\nu_s(\text{CO}_2^-)$, tendo em vista que sais de ácidos carboxílicos apresentam uma banda Raman relativamente intensa nessa região [33].

Já a vibração identificada como 26, centrada em 1420 cm^{-1} , pode ser atribuído

à deformação da unidade CH_2 , $\delta(\text{CH}_2)$, [13, 14] cuja qual, para o cristal de β -alanina, apresenta-se acoplado ao estiramento simétrico do CO_2^- , $\nu_s(\text{CO}_2^-)$, com centro observado em 1428 cm^{-1} [69]. Em 1427 cm^{-1} , identificado como 27, o movimento pode ser atribuído à deformação simétrica da unidade CH_3 , $\delta_s(\text{CH}_3)$ [62, 74].

A vibração identificada como 28, centrada em 1466 cm^{-1} , pode ser atribuído ao movimento do tipo *scissoring* do NH_2 , $sc(\text{NH}_2)$ [12], porém, para o cristal de β -alanina, em 1464 cm^{-1} o movimento é atribuído à vibração $\delta(\text{C}_\beta\text{H}_2)_{scissoring}$ [69], enquanto que para a DL-valina, em 1462 cm^{-1} o movimento é atribuído à deformação assimétrica do CH_3 , $\delta(\text{CH}_3)_{as}$, [22].

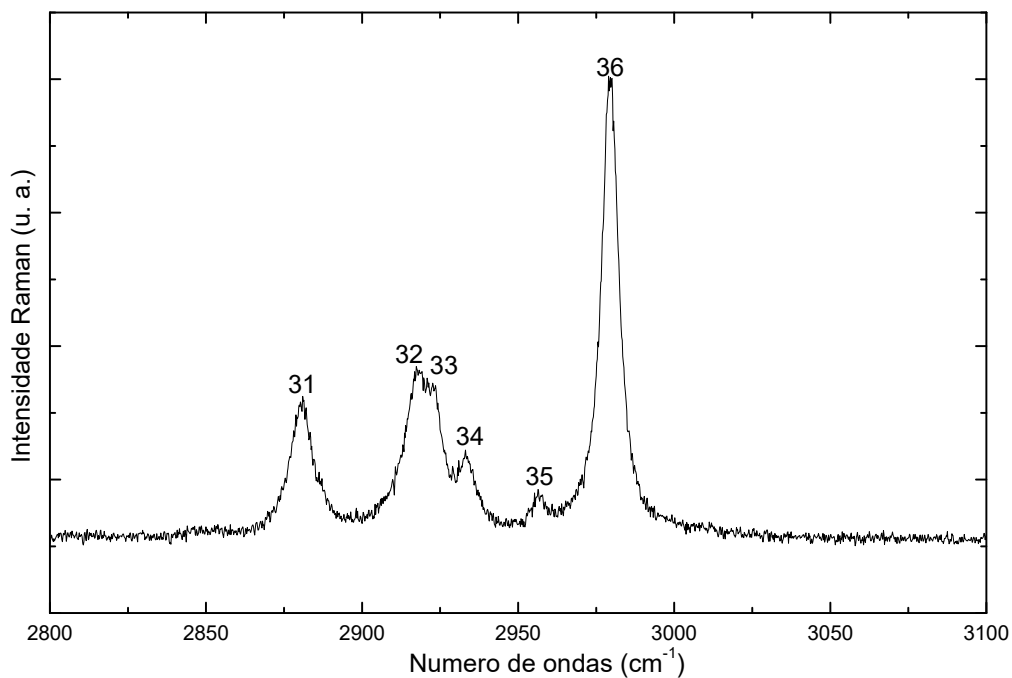
O movimento identificado como 29, centrado em 1562 cm^{-1} , por apresentar uma banda de baixa intensidade, pode ser atribuído ao estiramento antissimétrico da unidade CO_2^- , $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$ [12, 74, 19, 33]. Contudo, para o cristal de L-metionina, esta última vibração está associada às deformações do NH_3^+ [22]. A vibração 30, centrada em 1597 cm^{-1} , pode ser atribuída à deformação da molécula de água, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ [1].

4.3.5 Região E: 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1}

A Figura 4.7 mostra as bandas referentes às vibrações entre 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} . Sabe-se que a maioria das vibrações identificadas dentro dessa região podem ser atribuídas aos estiramentos da unidade CH ou CH_2 [74]. Considerando isso, os modos 31, 32, 33 e 36, centrados, respectivamente, em 2880 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} e 2979 cm^{-1} , podem ser atribuídos aos estiramentos da unidade CH_2 , $\nu(\text{CH}_2)$, [12, 69, 19, 13, 75], embora a vibração identificada em 2978 cm^{-1} para o cristal de tris (glicinato) de cromo III tenha sido atribuída ao estiramento da unidade CH [14]. Ainda, a vibração identificada por 34, centrada em 2934 cm^{-1} , pode ser atribuída também ao estiramento da unidade CH , $\nu(\text{CH})$, [71].

Dentro da região de 2800 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} ainda é possível encontrar vibrações relacionadas aos estiramento da unidade NH . Considerando isso, no trabalho apresentado em [12], a vibração centrada em 2956 cm^{-1} , aqui identificada como 25, pode ser atribuída à deformação do NH_2 , $\delta(\text{NH}_2)$, embora o trabalho apresentado em [76] apresente como outra possibilidade o estiramento antissimétrico do CH_2 , $\nu_{as}(\text{CH}_2)$.

Figura 4.7: Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} , à pressão ambiente.

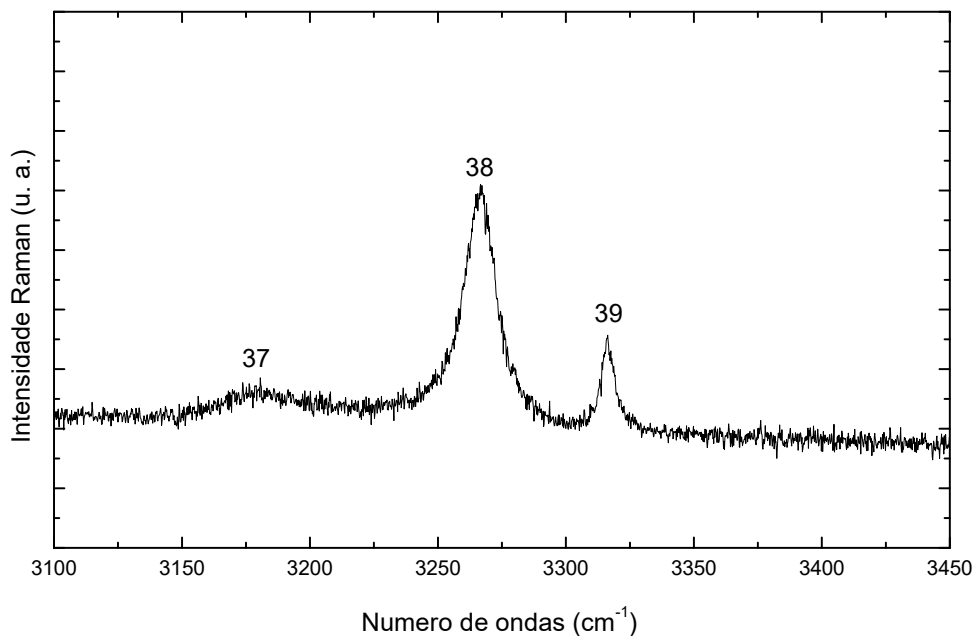


Fonte: Produzida pelo autor a partir de dados experimentais.

4.3.6 Região F: 3100 cm^{-1} e 3350 cm^{-1}

Os estiramentos N-H e O-H estão dentro da região de 3000 cm^{-1} a 3650 cm^{-1} . Os estiramentos O-H para a água são geralmente observados em torno de 3400 cm^{-1} mas também podem ser observados entre 3300 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} [33]. A Figura 4.8 mostra três modos vibracionais identificados de 37 a 39 dentro dessa região.

Figura 4.8: Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 3100 cm^{-1} e 3350 cm^{-1} , à pressão ambiente.



Fonte: Produzida pelo autor a partir de dados experimentais.

O modo 37, centrado em 3182 cm^{-1} , pode ser atribuído ao estiramento simétrico do NH_2 , $\nu_s(\text{NH}_2)$ [71]. As bandas 38 e 39 podem ser atribuídas, respectivamente, aos estiramentos simétrico e antissimétrico da água, $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$ e $\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$ [12].

A Tabela 4.1 apresenta os modos vibracionais identificados com seus respectivos números de onda. Tais dados foram comparados com aqueles apresentados na referência [12].

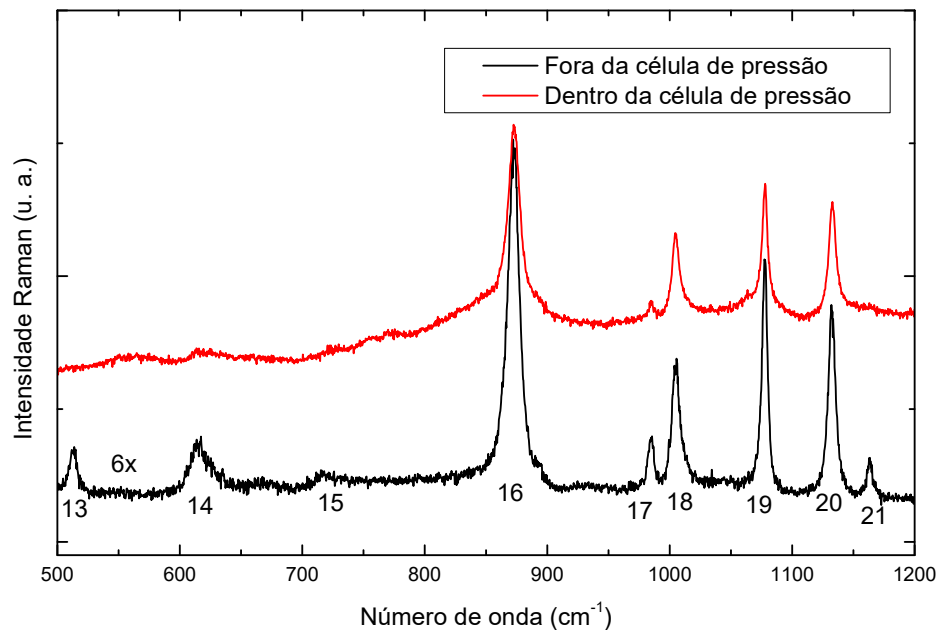
Tabela 4.1: Classificação dos modos no cristal de β -alaninato de níquel (II)

Identificação	Atribuição	Número de onda (cm^{-1})		Referência
		Cristal	Literatura [12]	
1	Modo de Rede	68		-
2	Modo de Rede	90		-
3	$\delta(\text{NNiN})$	117	117	[71]
4	$\delta(\text{NNiN})$	129		[71, 64]
5	$\delta(\text{CNNi})+\delta(\text{CCC})$	155	158	[71]
6	$\nu(\text{NiN})$	191	189	[71]
7	$\delta(\text{ONiO})+\delta(\text{NNiO});$ $\delta(\text{NNiN})+\delta(\text{ONiO})+\nu(\text{NiO})$	210	209	[72]
8	Modo de Rede	243	240	[12]
9	$\delta(\text{CCN})$	281	281	[73]
10	$\delta(\text{CO})+\delta(\text{CN})$	293	290	[73]
11	$\delta(\text{NCC})+\delta(\text{OCC})$	373	371	[12, 64]
12	$\delta(\text{CC})$	414	413	[12]
13	$\nu_{as}(\text{NiN})+\delta(\text{NiNC})$	512	512	[72]
14	$\delta(\text{CO}_2^-)$	615	614	[69]
15	$\tau(\text{HCCC})+\tau(\text{CCNC})$	718	710	[71, 64]
16	$\nu(\text{CC})$	872	870	[12, 69, 13]
17	$\nu(\text{CC})+\nu(\text{CN})$	984	984	[12]
18	$\nu(\text{CC})$	1005	1004	[12]
19	$\nu(\text{NC})+\delta(\text{HCN})$	1077	1076	[71, 22]
20	$r(\text{NH}_3^+)$	1132	1132	[69, 22]
21	$w(\text{NH}_2)$	1163	1163	[12]
22	$\tau(\text{CH}_2)$	1269	1269	[12]
23	$\nu(\text{CO})+\tau(\text{HCCO})$	1311	1310	[12, 69]
24	$w(\text{CH}_2)$	1326	1324	[12, 22]
25	$\nu_s(\text{CO}_2^-)$	1385	1383	[33]
26	$\delta(\text{CH}_2)$	1420	1422	[13, 14]
27	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1427	-	[62, 74]
28	$sc(\text{NH}_2)$	1466	465	[12]
29	$\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$	1562	1560	[12, 74, 19, 33]
30	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1597	1595	[1]
31	$\nu(\text{CH}_2)$	2880	2879	[12, 69, 19, 13, 75]
32	$\nu(\text{CH}_2)$	2917	2916	[12, 69, 19, 13, 75]
33	$\nu(\text{CH}_2)$	2923	2927	[12, 69, 19, 13, 75]
34	$\nu(\text{CH})$	2934	-	[71]
35	$\delta(\text{NH}_2)$ ou $\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2956	2953	[12, 76]
36	$\nu(\text{CH}_2)$	2979	2978	[12, 69, 19, 13, 75]
37	$\nu_s(\text{NH}_2)$	3182	-	[71]
38	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$	3266	3263	[12]
39	$\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$	3316	3314	[12]

Após o carregamento da célula de pressão com a amostra, o Rubi e o fluido transmissor de pressão, foi feito novamente o espectro Raman à pressão ambiente. Após essa medida, foi possível perceber que alguns dos modos identificados no subseção anterior não foram mais notados, ou quando foram notados, estes não apresentavam intensidade suficiente para serem ajustados. Tal característica foi notada com mais destaque nas regiões C e E.

Na região C (Figura 4.9) é possível perceber que os modos identificados por 13, 15 e 21 não são mais observados depois do carregamento da célula. Enquanto que na região E (Figura 4.10) é possível notar que a intensidade dos modos é aumentada consideravelmente bem como é possível notar modos adicionais à direita e à esquerda dos modos previamente identificados.

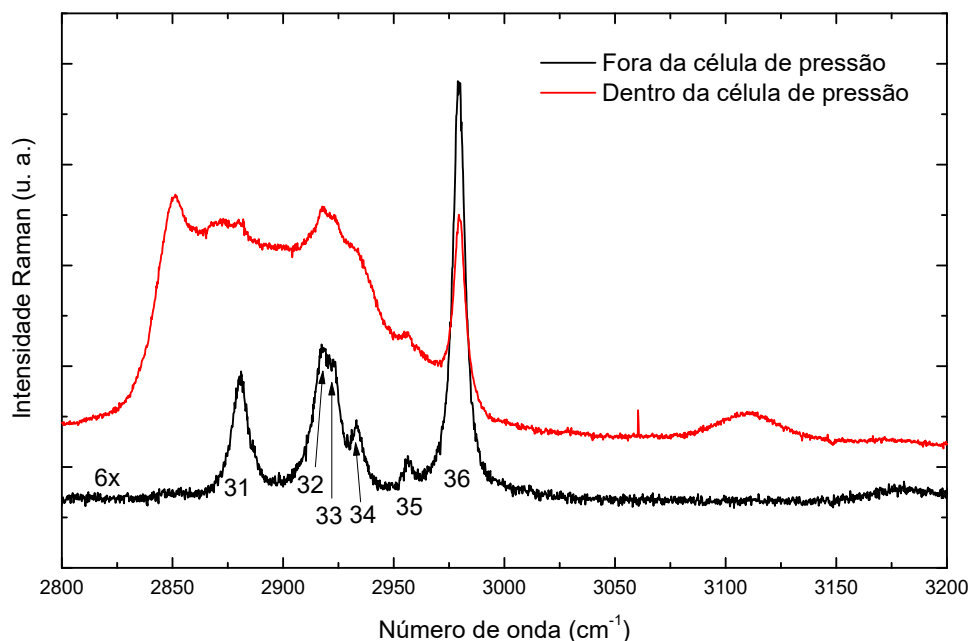
Figura 4.9: Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 500 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} , à pressão ambiente dentro e fora da célula de pressão



Fonte: Produzida pelo autor a partir de dados experimentais.

Tais modificações podem ser atribuídas às características experimentais: o fluido transmissor de pressão utilizado e a orientação do cristal em relação à polarização do laser. A orientação do cristal pode, juntamente com a direção de polarização do laser, favorecer ou desfavorecer certos modos vibracionais. Enquanto isso, o fluido transmissor

Figura 4.10: Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} , à pressão ambiente dentro e fora da célula de pressão



Fonte: Produzida pelo autor a partir de dados experimentais.

de pressão aumentou consideravelmente a intensidade do espectro Raman do material em todas as regiões investigadas. Isso pode ser uma outra justificativa para alguns modos vibracionais não serem mais observados depois da inserção do fluido, uma vez que a intensidade do espectro Raman do fluido utilizado pode ter se sobressaído à intensidade das vibrações do cristal, suprimindo, possivelmente, algumas vibrações de baixa intensidade tais como os modos mencionados da região C. Os modos adicionais na região E também podem ser atribuídos ao fluido.

As demais regiões abordadas neste trabalho não foram tratadas nessa subseção tendo em vista que estas não apresentaram modificações significativas estando dentro ou fora da célula de pressão.

Capítulo 5

Resultados obtidos sob variação de pressão

O cristal de β -alaninato de níquel II foi submetido à variações de pressão no intervalo compreendido entre a pressão ambiente e 9,0 GPa. Após o processo de compressão, o cristal foi descomprimido gradativamente de modo que, durante esse processo, foram realizadas duas medidas nas pressões de 3,5 GPa e 0,2 GPa para a verificação da reversibilidade de possíveis transições de fase. Tais medidas podem ser verificadas nos gráficos que serão apresentados a seguir destacadas em cor vermelha.

Além da apresentação dos espectros obtidos durante a experimentação, são apresentados também gráficos que evidenciam o comportamento dos números de onda bem como as intensidades relativas de alguns modos ao longo do processo, tendo em vista que este último aspecto também é relatado para a confirmação de transição de fase em compostos como a DL-valina e DL-norvalina [77, 78].

5.1 Região A: 50 cm^{-1} à 275 cm^{-1}

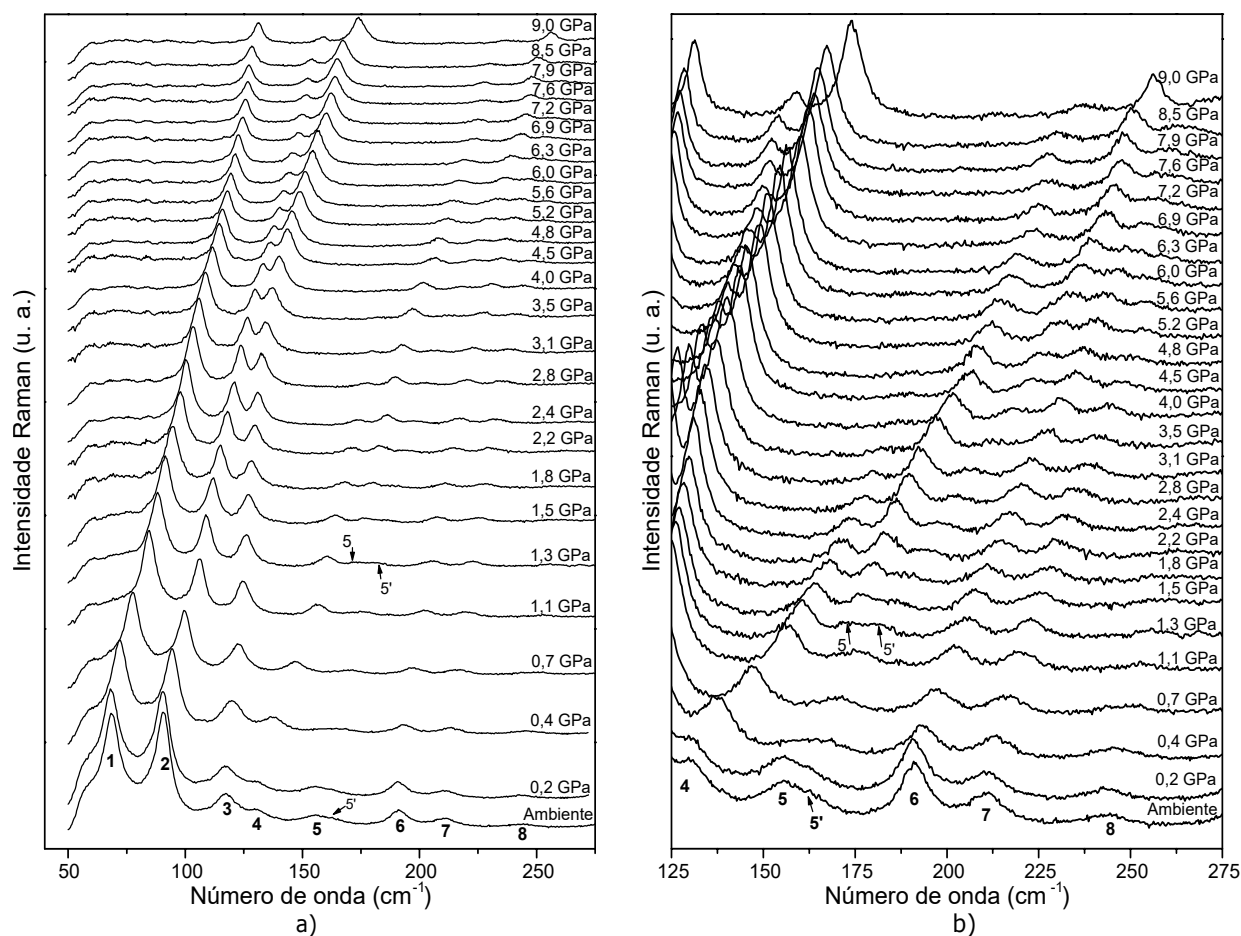
A Figura 5.1 mostra o espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel dentro da região 50 cm^{-1} e 275 cm^{-1} , mostrando o comportamento das bandas rotuladas de 1 até 8. Além de mostrar os espectros correspondentes à região mencionada (Figura 5.1 - a)) também apresenta um gráfico auxiliar (Figura 5.1 - b)) que fornece uma melhor visualização dos modos 4 à 8, os quais possuem intensidades relativamente baixas.

As bandas 1, 2 e 3 permanecem observáveis até a última compressão realizada

no material, porém com redução de intensidade evidenciada principalmente em 2. Em contrapartida, 3 apresenta um aumento significativo de intensidade durante o processo. Ainda, a banda rotulada por 4 apresenta-se mais perceptível a partir de 0,4 GPa, a partir de onde é possível notar uma redução gradativa em sua intensidade até seu completo desaparecimento entre 3,5 GPa e 4,0 GPa.

A vibração denotada por 5 apresenta uma gradativa perda de intensidade até 1,1 GPa. Entre 1,1 GPa e 1,3 GPa, 5 e 5' se separam de modo que 5' mostra um aumento gradativo de intensidade até, aproximadamente, 4,0 GPa e, a partir daí, perde intensidade gradativamente, porém com bom destaque até a última compressão (9,0 GPa) realizada no material.

Figura 5.1: Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 50 cm^{-1} e 275 cm^{-1} , sujeito à variações de pressão até 9,0 GPa em a) e em b) ampliação da mesma região para melhor visualização dos modos 4 - 8.

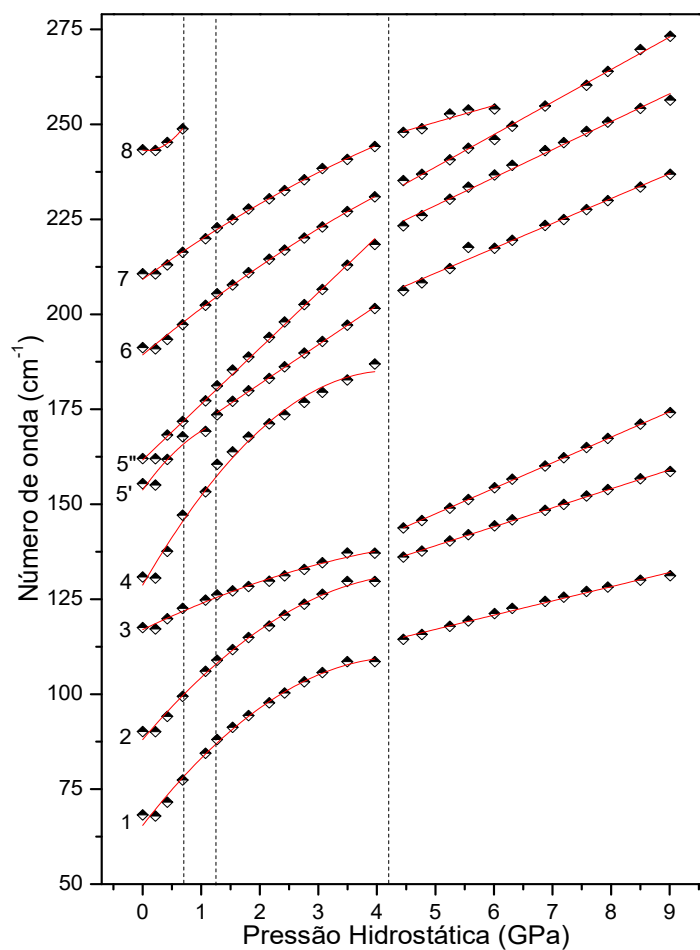


Fonte: Produzido pelo autor a partir de dados experimentais.

As bandas denotadas por 6 e 7 apresentam diminuição gradativa de intensidade com o aumento da compressão do material, de modo que 6 se mostrou perceptível até a última compressão e 7 deixa de ser perceptível entre 6,0 e 6,3 GPa. Já a banda 8 mostra-se perceptível até 0,7 GPa, ponto a partir do qual não é mais possível verificar sua presença.

A Figura 5.2 mostra o gráfico do número de onda em função de pressão para os modos observados dentro da região B. Através desse gráfico é possível confirmar a separação do ombro 5' da banda 5 entre 1,1 GPa e 1,3 GPa, o que sugere, como mencionado anteriormente, uma possível transição de fase do material. Percebe-se ainda que, nessa região, entre a pressão ambiente e 4,0 GPa, há uma predominância de um comportamento parabólico para o deslocamento dos centros das bandas. Todas as bandas que ainda são perceptíveis a partir de 4,0 GPa seguem um padrão de deslocamento linear. A Tabela 5.1 mostra os coeficientes obtidos para os ajustes realizados para a análise do comportamento do número de onda dos centros das bandas em função da pressão.

Figura 5.2: Gráfico de número de onda em função da pressão para os modos correspondentes à região B para o cristal de β -alaninato de níquel II.



Fonte: Produzido pelo autor a partir de dados experimentais.

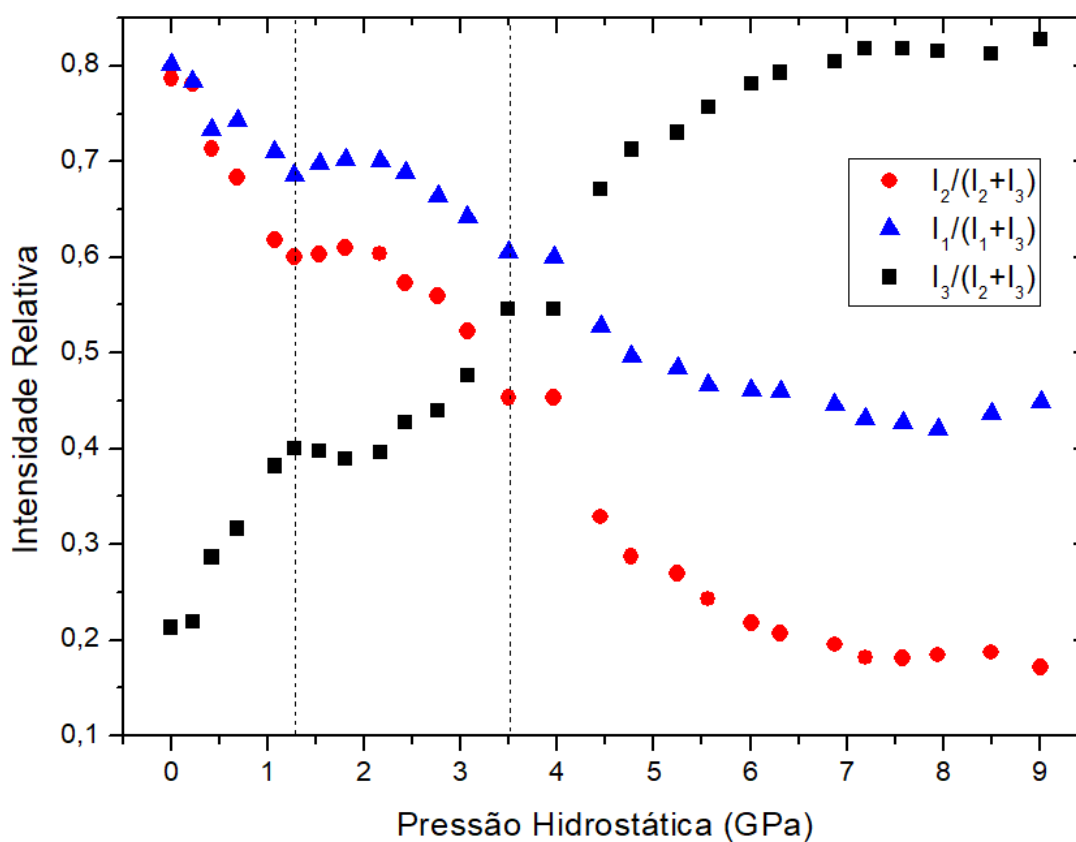
Tabela 5.1: Coeficiente dos ajustes parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) e lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal β -alaninato de níquel (II) correspondentes à região A.

Identificação	$0 \leq P \leq 4,0$ GPa			$4,0 < P \leq 9,0$ GPa		
	ω_0	α	β	ω_0	α	β
1	65,44	19,93	-2,23	98,35	3,74	-
2	88,04	18,25	1,90	114,10	4,99	-
3	116,98	7,42	-0,56	113,83	6,72	-
4	128,71	26,68	-3,15	-	-	-
5*	153,75	21,55	-6,03	178,10	6,54	-
	160,98	10,33	-	178,10	6,54	-
5'	161,67	14,68	-	191,83	7,35	-
6	189,32	12,82	-0,58	195,96	8,55	-
7	210,40	8,93	-	228,43	4,42	-
8	243,22	-2,46	15,77	-	-	-

* Para este modo, a primeira linha de coeficientes é correspondente ao intervalo da pressão ambiente até 1,1 GPa e a segunda linha corresponde ao intervalo de 1,3 - 4,0 GPa.

Analisando-se as intensidades relativas entre os modos identificados como 1, 2 e 3, os quais foram atribuídos aos modos de rede (Figura 5.3), é possível notar que em 1,3 GPa existe um ponto de modificação do padrão de comportamento desses modos. Isso, em conjunto com o comportamento geral verificado no gráfico apresentado, reforçam as verificações visuais nos espectros quanto a mudança de intensidade de tais modos além de fornecerem mais evidências que ajudam a suportar a hipótese de que uma transição de fase estrutural acontece entre 1,1 e 1,3 GPa. Ademais, é possível notar uma aparente invariância das intensidades relativas abordadas entre 3,5 e 4,0 GPa, o que, juntamente com a modificação no padrão de deslocamento do número de onda para esses modos, pode indicar a presença de mais uma possível modificação no composto.

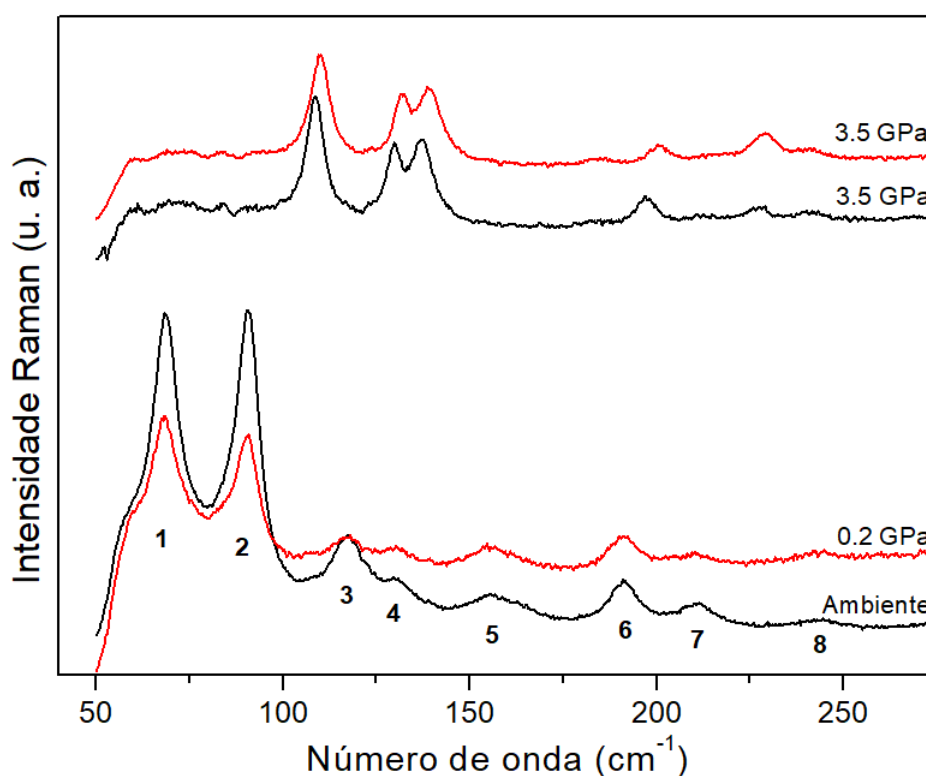
Figura 5.3: Gráfico de intensidades relativas entre os modos 1, 2 e 3 para o cristal de β -alaninato de níquel sujeito à variações de pressão até 9,0 GPa.



Fonte: Produzido pelo autor a partir de dados experimentais.

Durante o processo de decompressão do material, na região considerada, não foram notadas modificações que sugerissem irreversibilidade do processo. Tal verificação é evidenciada na Figura 5.4.

Figura 5.4: Espectro comparativo entre as medidas realizadas durante a compressão (em preto) e a descompressão (em vermelho) para a região A.



Fonte: Produzido pelo autor a partir de dados experimentais.

5.2 Região B: 275 cm^{-1} à 500 cm^{-1}

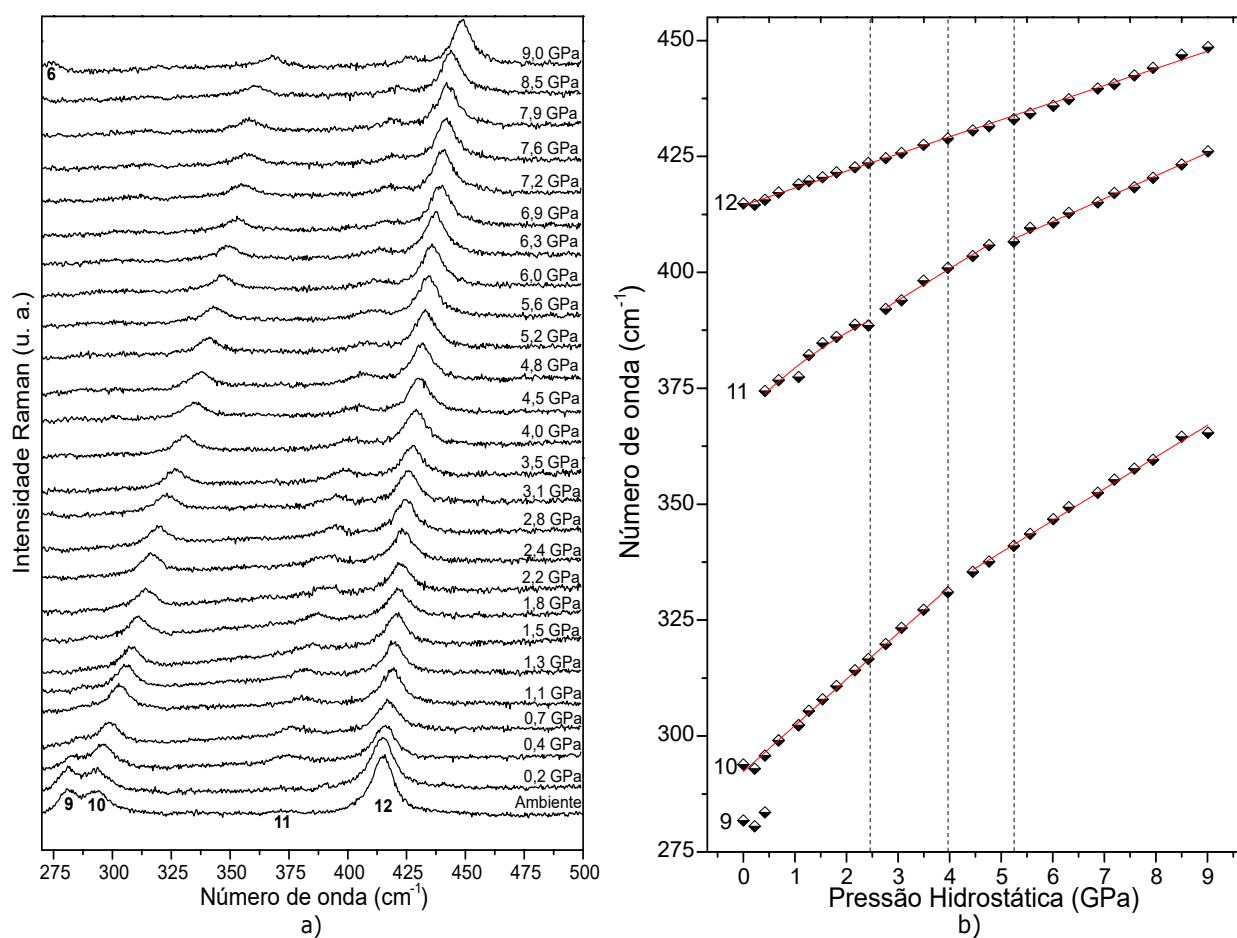
A Figura 5.5 - a) mostra o espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel dentro da região 275 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , mostrando o comportamento das bandas rotuladas de 9 até 12.

A vibração identificada por 9 perde intensidade gradativamente e deixa de ser perceptível no intervalo 0,4-0,7 GPa, sendo que em 1,1 GPa já não apresenta mais destaque suficientemente relevante para ser levado em consideração durante a realização dos ajustes no gráfico.

As vibrações identificadas por 10, 11 e 12 estão presentes até a última compressão realizada no material, porém 10 e 11 são os que apresentam maior deslocamento do seu número de onda correspondente, e 12 é o que apresenta menor variação de sua intensidade durante todo o processo de compressão. Em contrapartida à este último, 11 se torna mais evidente com o aumento da compressão do material.

A Figura 5.5 - b) mostra o gráfico de número de onda em função da pressão para os modos presentes na região B (entre 275 cm^{-1} e 500 cm^{-1}). Assim como o modo 8, 9 fica rapidamente imperceptível com o aumento da pressão sobre o material e por tal motivo este não apresenta equações de ajuste que descrevem o comportamento dos números de onda com a compressão sobre o material. Os modos 10 e 12 apresentam variabilidade de seu número de onda com comportamento linear durante toda a experimentação, contudo 10 apresenta dois comportamentos lineares diferentes enquanto 12 não mostra tal característica. Já o modo 11 apresenta comportamento parabólico até 2,4 GPa para a variação de seu número de onda, enquanto exibe dois tipos de comportamentos lineares a partir de 2,8 GPa. A Tabela 5.2 mostra os coeficientes relativos aos ajustes feitos para verificação do comportamento do número de onda dos modos em função da pressão.

Figura 5.5: Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 275 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , sujeito à variações de pressão até 9,0 GPa em a) e em b) gráfico do número de onda em função da pressão dentro da mesma região.



Fonte: Produzido pelo autor a partir de dados experimentais.

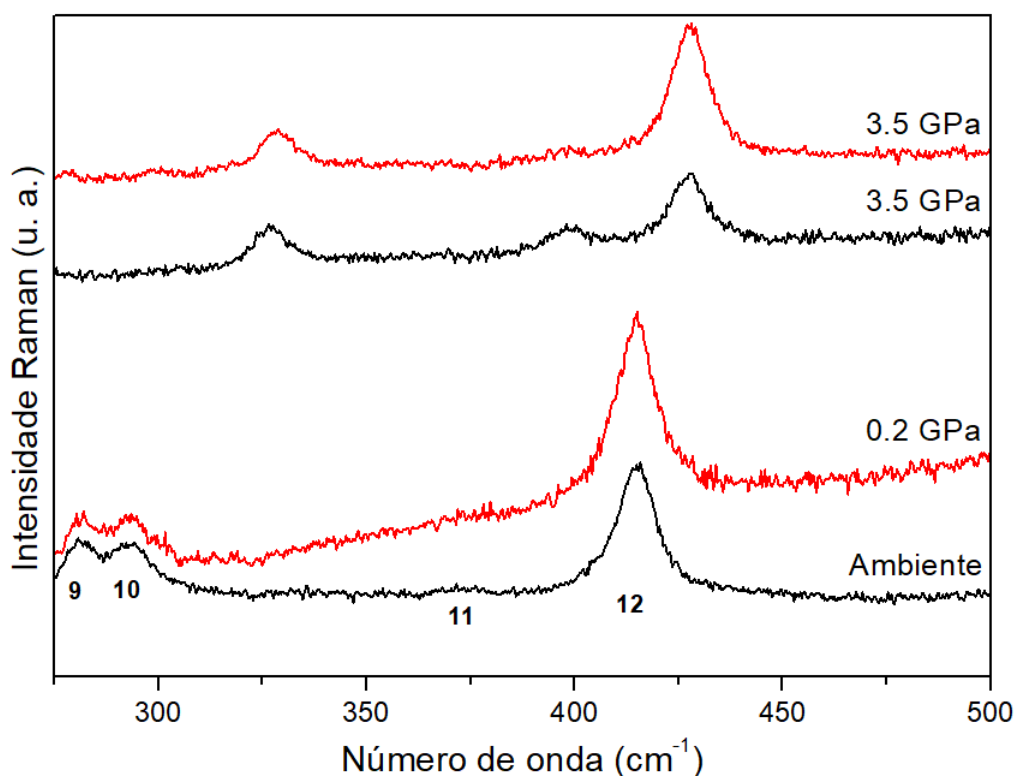
Tabela 5.2: Coeficiente dos ajustes parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) e lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal β -alaninato de níquel (II) correspondentes à região B.

Identificação	$0 \leq P \leq 2,4$ GPa			$2,8 \leq P \leq 4,8$ GPa		$5,2 \leq P \leq 9,0$ GPa	
	ω_0	α	β	ω_0	α	ω_0	α
10	292,31*	9,96*		-	-	305,41	6,84
11	369,38	11,20	-1,0	373,48	6,82	381,29	4,94
12	414,47	3,68	-	414,47	3,68	414,47	3,68

* Tais coeficientes devem ser considerados, para o modo 10, da pressão atmosférica até 3.96 GPa.

Durante o processo de descompressão do material, na região considerada, não foram notadas modificações que sugerissem irreversibilidade do processo. Tal verificação é evidenciada na Figura 5.6.

Figura 5.6: Espectro comparativo entre as medidas realizadas durante a a compressão (em preto) e a descompressão (em vermelho) para a região B.

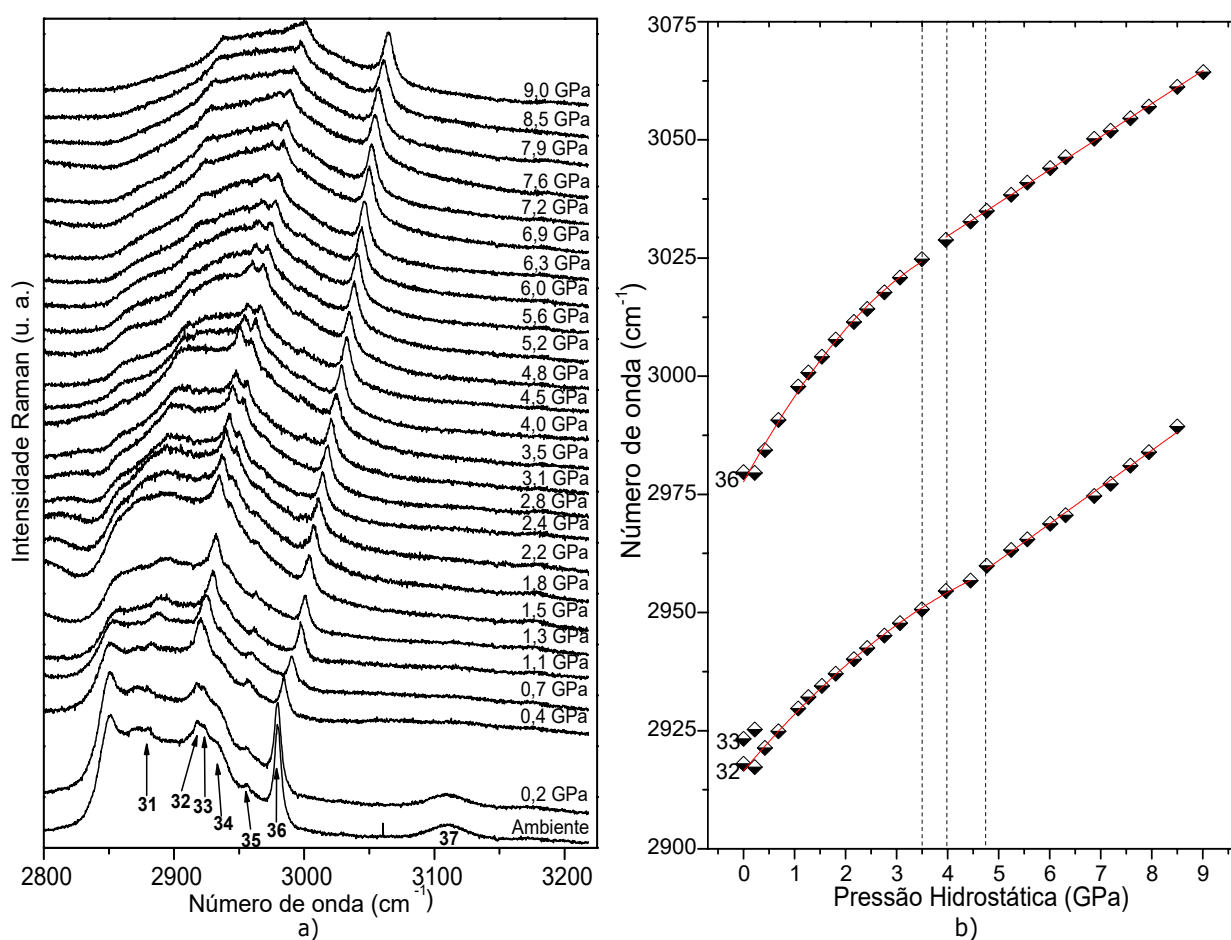


Fonte: Produzido pelo autor a partir de dados experimentais.

5.3 Região E: 2800 cm^{-1} à 3225 cm^{-1}

A Figura 5.7 - a) mostra o espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel dentro da região 2800 cm^{-1} e 3225 cm^{-1} mostrando o comportamento das bandas rotuladas de 31 até 36.

Figura 5.7: Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 2800 cm^{-1} e 3225 cm^{-1} , sujeito à variações de pressão até 9,0 GPa em a) e em b) gráfico do número de onda em função da pressão dentro da mesma região.



Fonte: Produzido pelo autor a partir de dados experimentais.

As vibrações identificadas por 31 e 35 perdem intensidade gradativamente até não serem mais perceptíveis, respectivamente, nos intervalos de 1,3 - 1,5 GPa e 2,8 - 3,1 GPa. A vibração identificada por 36 é claramente perceptível até a última compressão realizada no material. A vibração identificada por 33 aparenta convoluir com 32 entre 0,4 e 0,7 GPa, sendo 32 perceptível até a compressão à 8,5 GPa.

Analisando-se o comportamento da modificação dos números de onda em função da pressão (Figura 5.7 - b)), nota-se que as vibrações apresentam um comportamento parabólico até 3,5 GPa e a vibração identificada por 32 ainda apresenta tal comportamento até 4,0 GPa. Em valores de pressão superiores a 4,0 GPa os modos nessa região passam a apresentar um comportamento linear. Os coeficientes relativos às equações de ajuste para a análise de comportamento parabólico ou linear para os modos nessa região são apresentados na Tabela 5.3. Como o modo 33 deixa de ser perceptível a partir de 0,2 GPa, este não pôde ser ajustado e nada se pode afirmar sobre seu comportamento à medida em que ocorre o aumento da compressão do material. Pelo fato dos modos identificados nessa região estarem sujeitos à interferência do fluido compressor, os modos 31, 34 e 35 não puderam ser ajustados de forma aceitável e, por tal motivo, estes não são apresentados na figura mencionada.

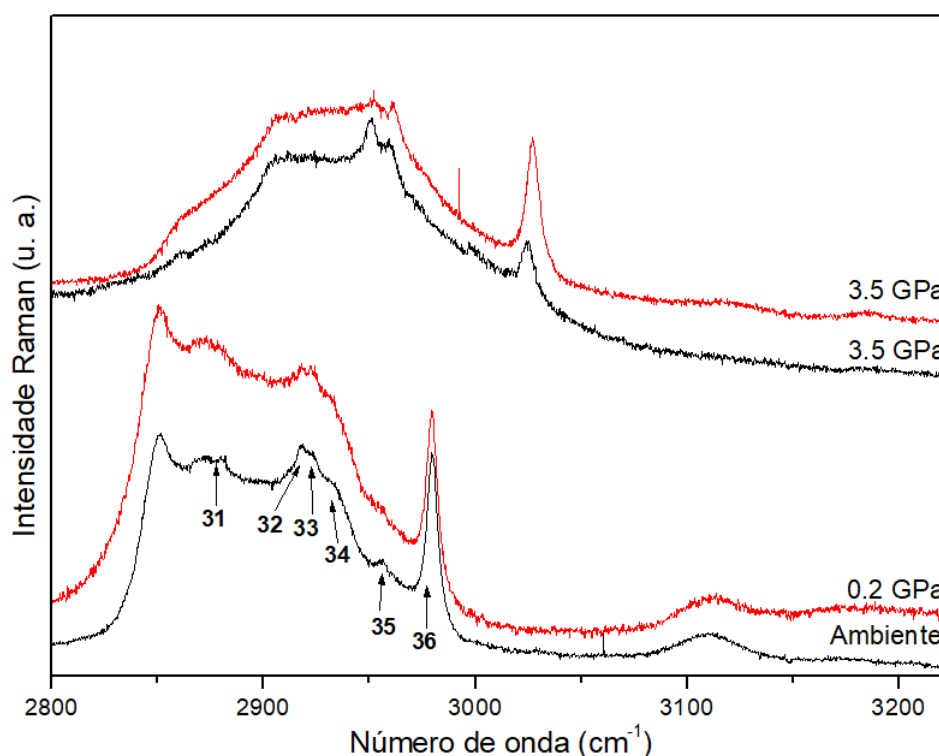
Tabela 5.3: Coeficiente dos ajustes parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) e lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal β -alaninato de níquel (II) correspondentes à região E.

Identificação	ω_0	α	β	Intervalo de pressão
32	2916,5	12,81	-0,84	$0 \leq P \leq 4,5$ GPa
	2922	7,76	-	$4,8 \text{ GPa} \leq P \leq 9,0$ GPa
36	2977,65	19,91	-1,88	$0 \leq P \leq 3,5$ GPa
	3001,71	6,99	-	$4,0 \text{ GPa} \leq P \leq 9,0$ GPa

O desaparecimento de algumas vibrações nessa região, poderiam - e talvez possam - servir de indícios para possíveis transições de fase do material, contudo, tal afirmação não é feita tendo em vista a influência óbvia exercida pelo fluido compressor sobre as vibrações dentro dessa região. Levando isso em consideração, é possível que as vibrações que foram ditas desaparecer dentro de certos intervalos de pressão, principalmente as vibrações 31 e 35, ainda estejam presentes, porém suprimidas pela intensidade do sinal Raman fornecido pelo fluido transmissor de pressão.

Durante o processo de descompressão do material, na região considerada, não foram notadas modificações que sugerissem irreversibilidade do processo. Tal verificação é evidenciada na Figura 5.8.

Figura 5.8: Espectro comparativo entre as medidas realizadas durante a a compressão (em preto) e a descompressão (em vermelho) para a região E.



Fonte: Produzido pelo autor a partir de dados experimentais.

5.4 Região F: 3225 cm^{-1} à 3350 cm^{-1}

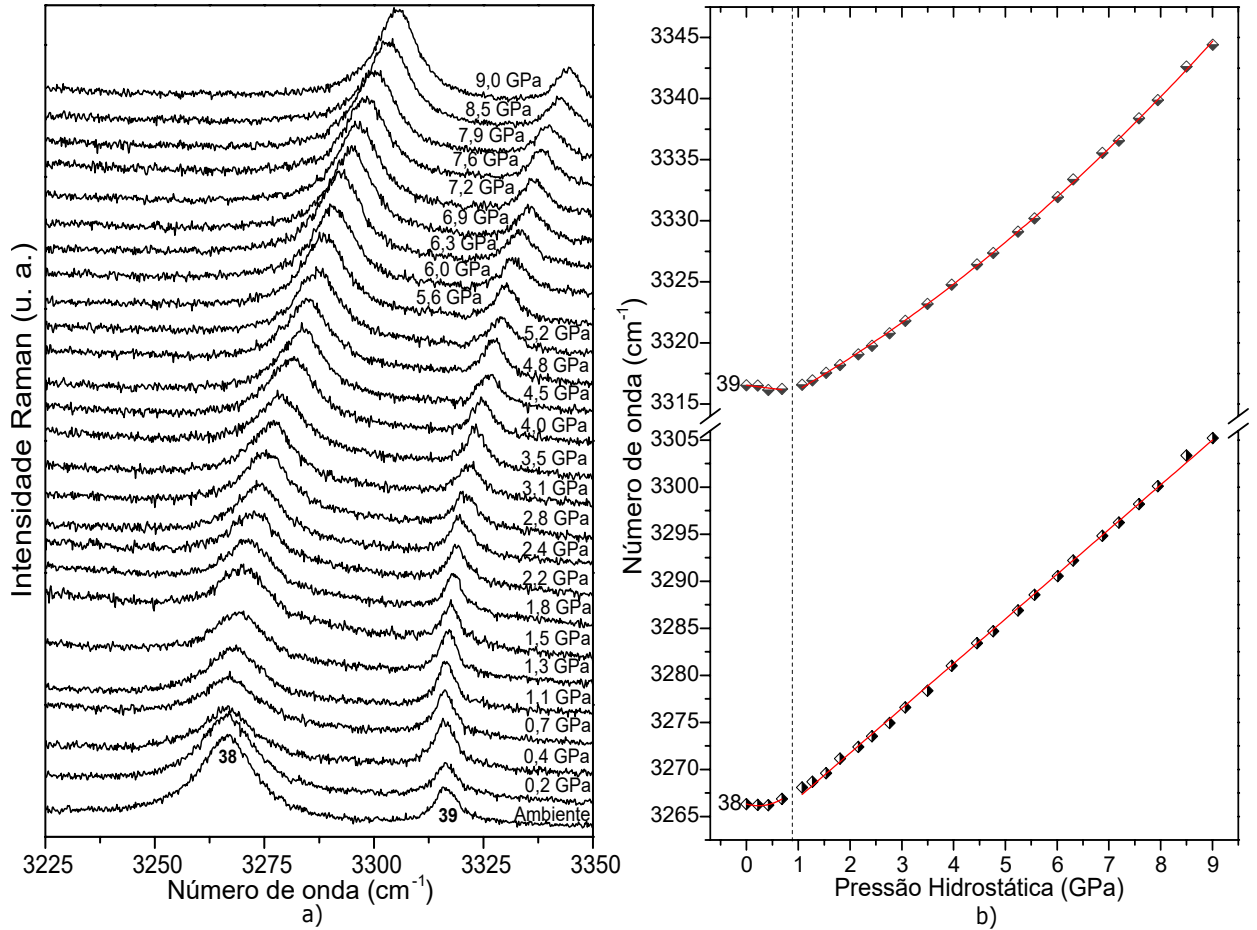
A Figura 5.9 - a) mostra o espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel dentro da região 3100 cm^{-1} e 3350 cm^{-1} mostrando, apenas, o comportamento das bandas rotuladas por 38 e 39.

As bandas identificadas por 38 e 39, relacionadas às vibrações da molécula de água dentro da molécula do cristal, não apresentam modificações significativas de intensidade, apenas as já esperadas modificações dos seus respectivos números de ondas.

A Figura 5.9 - b) mostra o número de onda do centro das bandas 38 e 39 em função da pressão. É interessante notar que os primeiros registros, ou seja, até $0,7 \text{ GPa}$, os deslocamentos das bandas seguem padrões diferentes dos demais pontos, ou seja, a partir de $1,1 \text{ GPa}$. A partir desse último valor de pressão, a banda 38 apresenta padrão de deslocamento linear, enquanto que para 39 o padrão de deslocamento parece ser parabólico. Os coeficientes para os ajustes parabólico e linear para esses modos são

mostrados na Tabela 5.4.

Figura 5.9: Espectro Raman do cristal de β -alaninato de níquel, na região entre 3225 cm^{-1} e 3350 cm^{-1} , sujeito à variações de pressão até 9,0 GPa em a) e em b) gráfico do número de onda em função da pressão dentro da mesma região.



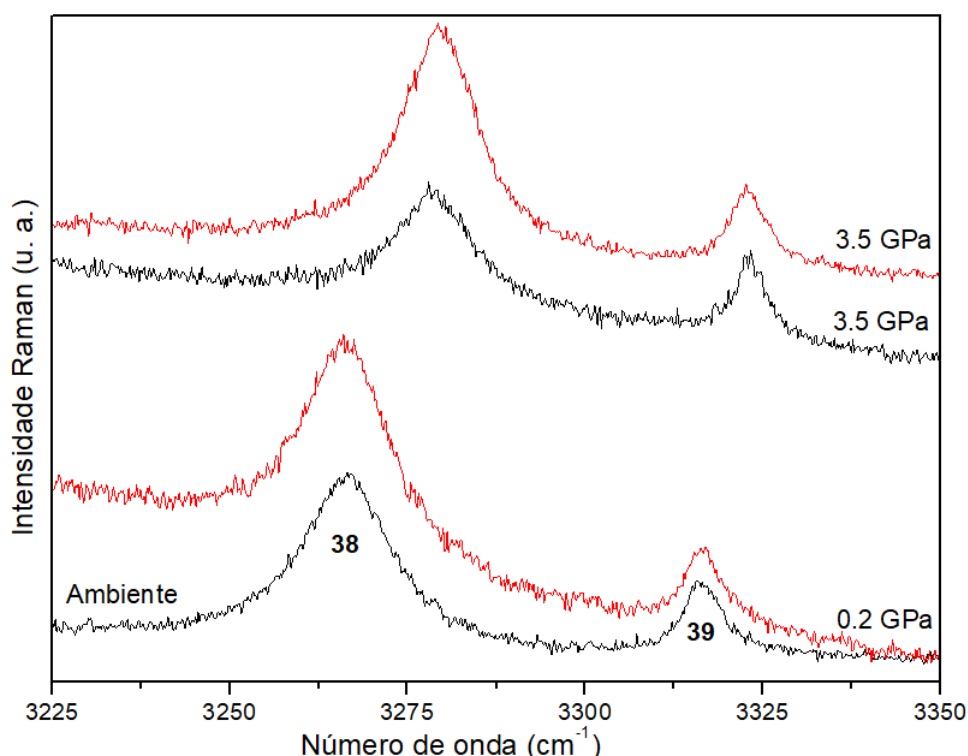
Fonte: Produzido pelo autor a partir de dados experimentais.

Tabela 5.4: Coeficiente dos ajustes parabólicos ($\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$) e lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman em função da pressão para o cristal β -alaninato de níquel (II) correspondentes à região F.

Identificação	$0 \leq P \leq 0,7 \text{ GPa}$			$1,1 \leq P \leq 9,0 \text{ GPa}$		
	ω_0	α	β	ω_0	α	β
38	3266,32	-1,59	3,43	3262,23	4,75	-
39	3316,54	-0,53	-	3313,82	2,20	0,13

Durante o processo de descompressão do material, na região considerada, não foram notadas modificações que sugerissem irreversibilidade do processo. Tal verificação é evidenciada na Figura 5.10.

Figura 5.10: Espectro comparativo entre as medidas realizadas durante a compressão (em preto) e a descompressão (em vermelho) para a região F.



Fonte: Produzido pelo autor a partir de dados experimentais.

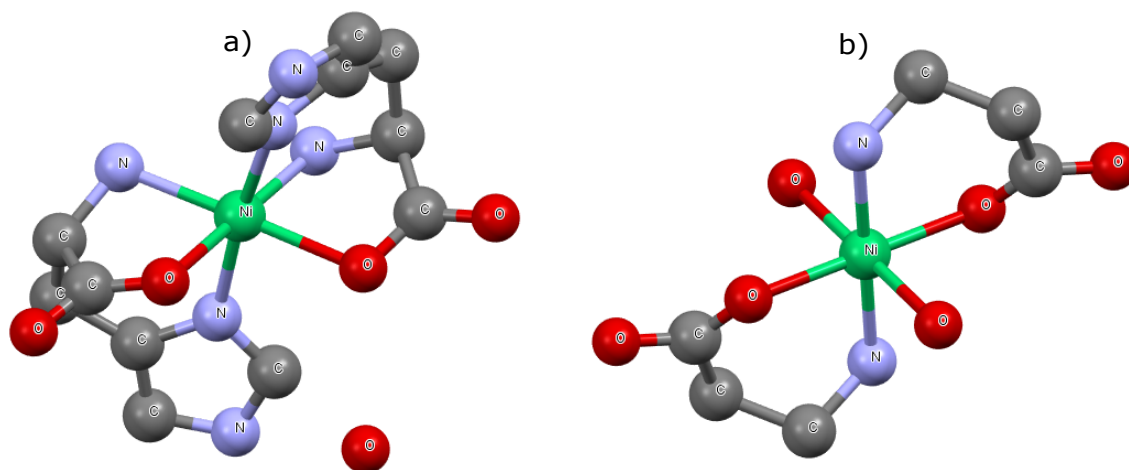
5.5 Discussão dos Resultados

Considerando o exposto nas seções anteriores acredita-se que o cristal de β -alaninato de níquel (II) sofra duas transições de fase. A separação do ombro 5' da banda 5 entre 1,1 GPa e 1,3 GPa e o desaparecimento da banda 4 entre 3,1 GPa e 3,5 GPa podem ser consideradas indicativas que duas modificações estruturais estejam acontecendo na estrutura, uma vez que tais bandas são correspondentes às vibrações da rede. Além disso, o desaparecimento das bandas 8 e 9 entre 0,7 GPa e 1,1 GPa também são possíveis indicativos de uma modificação conformacional da molécula do material. Somada a isso, a modificação do padrão de deslocamento das bandas 38 e 39, referentes a molécula de água, entre 0,7 GPa e 1,1 GPa também sugerem uma acomodação da estrutura que precede as modificações entre 1,1 GPa e 1,3 GPa. Ainda, as discontinuidades nos gráficos de número de onda em função da pressão (Figura 5.2 e Figura 5.9 - b) e da intensidade relativa das bandas 1, 2 e 3 (Figura 5.3) ajudam a corroborar essas suposições.

Outros materiais compostos contendo níquel já foram estudados em função da

pressão e algumas comparações podem ser feitas. O L-histidinato de Níquel foi submetido a pressões de até 9,5 GPa e duas transições de fase foram evidenciadas [79], uma entre 0,4 e 0,8 GPa e outra entre 2,6 e 3,2 GPa. A diferença entre as estruturas cristalinas destes dois materiais nos dá uma boa pista sobre a diferente resposta ao aumento de pressão (Figura 5.11). No L-histidinato de níquel o átomo de níquel não faz nenhuma ligação direta com nenhuma molécula de água. Já no β -alaninato de níquel II duas moléculas de água fazem ligações diretas com o átomo de níquel através do átomo de oxigênio. Assim as ligações com as moléculas de água são mais rígidas e acabam por resistir até a pressão de 1,3 GPa quando ocorre a primeira transição de fase.

Figura 5.11: Representação das estruturas de a) L-histidinato de Níquel e b) β -alaninato de níquel II.



Fonte: Adaptadas de [12, 79]

Recentemente Zakharov et al. [28] estudaram a β -alanina em diversas condições de pressão e observaram que a amostra permanece estável até cerca de 6,3 GPa quando sofre uma transição. Provavelmente a estrutura da β -alanina no cristal puro, por ser menos distorcida que em seu complexo com níquel, favorece a estabilidade deste cristal num intervalo de pressão bem maior.

Um ponto relevante é o papel da molécula de água na estabilização da estrutura cristalina. As frequências dos modos 38 e 39 tem uma dependência de segundo grau com a pressão até 3,5 GPa quando muda para uma dependência linear. Essa descontinuidade no gráfico de número de onda em função da pressão também foi observada nos modos do cristal de L-histidinato de níquel [79] e nos aminoácidos L-asparagina monohidratada e

DL-ácido glutâmico monohidratado [80]. Pode-se destacar ainda que a partir de 0,7 GPa a frequência dos modos é crescente, indicando que, em praticamente todo o experimento, a ligação $O_{Ag} - H$ sofre um endurecimento e por conseguinte enfraquece a ligação de hidrogênio $O_{Ag} - H \dots O_{AA}$ já que o hidrogênio se afasta do oxigênio do grupo carboxílico da alanina.

Outro ponto importante é o da reversibilidade da transição. Como pode ser observados nas Figuras 5.4, 5.6, 5.8 e 5.10 o espectro obtido após a relaxação da célula novamente à pressão ambiente mostra que as alterações são reversíveis.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas Futuras

6.1 Conclusões

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas com variação da pressão sobre o material no intervalo entre a pressão atmosférica e 9.0 GPa. No estudo apresentado aqui acredita-se, por fim, que o material sofra duas transições de fase estruturais. A primeira transição se dá entre 1,1 e 1,3 GPa, caracterizada pelo desdobramento de um modo de rede, e a segunda acontece entre 3,5 e 4,0 GPa, sendo essa caracterizada principalmente pelo desaparecimento de outro modo de rede e ainda pelas modificações observadas nos gráficos de número de onda em função da pressão para as regiões aqui verificadas.

Além do já exposto, acredita-se ainda que no intervalo de pressão onde acontece a primeira transição de fase também esteja acontecendo uma modificação conformacional, dado que em tal situação ainda é percebido o desaparecimento do modo associado à deformação CCN, δ (CCN), entre 0,7 e 1,3 GPa.

As transições aqui relatadas não advém apenas do aparecimento ou desaparecimento de alguns modos vibracionais, mas também da modificação sobre todas as características dos espectros analisados, sendo tal fato evidenciado também no gráfico de intensidades relativas de alguns modos, principalmente os de rede.

Após o processo de descompressão do material, em relação às medições em condições ambiente, não foram notadas modificações relativas às posições dos números de onda de suas respectivas vibrações, além de diferenças na intensidade do sinal nas medidas correspondentes. Tal observação leva a inferir que, portanto, considerando as regiões

espectrais observadas dentro do intervalo de pressão apresentado, o processo realizado é reversível.

6.2 Perspectivas Futuras

Para a continuidade deste trabalho, sugere-se que, para o cristal de β -alaninato de níquel (II), sejam realizadas medidas de espectroscopia Raman em pressões mais elevadas que as apresentadas até agora, bem como sejam realizadas medidas de difração de raios-X em função da pressão para a confirmação das possíveis transições de fase inferidas ao longo dos resultados aqui apresentados e/ou verificação de outras possíveis modificações que o composto possa oferecer.

Referências Bibliográficas

- 1 JEKINS, A. L.; LARSEN, R. A.; WILLIAMS, T. B. Characterization of amino acids using Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 61, p. 1585–1594, 2005.
- 2 RIECKHOFF, K. E.; PETICOLAS, W. L. Optical second-harmonic generation in crystalline amino acids. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 147, n. 3658, p. 610–611, 1965.
- 3 JIANG, M.-h.; FANG, Q. Organic and semiorganic nonlinear optical materials. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 11, n. 13, p. 1147–1151, 1999.
- 4 SAXENA, V. K.; GUPTA, M.; SRIVASTAVA, M. Synthesis and characterization of complexes of copper (II), nickel (II), cobalt (II) and zinc (II) with histidine and glycine or alanine. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, Taylor & Francis, v. 26, n. 10, p. 1661–1676, 1996.
- 5 MOSTAD, A. Crystal and molecular structure of DL-nickel alaninate tetrahydrate. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, De Gruyter Oldenbourg, v. 178, n. 1-4, p. 263–270, 1987.
- 6 MARIANA, U. Structural studies of metal complexes with amino acids and biomarkers for use in diagnostic. *Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca*, p. 1–20, 2012.
- 7 MCMILLAN, P. F. Raman spectroscopy in mineralogy and geochemistry. *Annual review of earth and planetary sciences*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 17, n. 1, p. 255–279, 1989.
- 8 GILLET, P. Raman spectroscopy at high pressure and high temperature. phase transitions and thermodynamic properties of minerals. *Physics and chemistry of minerals*, Springer, v. 23, n. 4-5, p. 263–275, 1996.
- 9 GILLET, P.; HEMLEY, R. J.; MCMILLAN, P. F. Vibrational properties at high pressures and temperatures. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, v. 37, n. 1, p. 525–590, 1998.
- 10 MCMILLAN, P. F.; DUBESSY, J.; HEMLEY, R. Applications in earth, planetary and environmental sciences. In: *Raman Microscopy*. [S.l.]: Elsevier, 1996. p. 289–365.
- 11 BALDEZ, T. et al. New structural phases of [bis (L-alaninato) diaqua] nickel (II) dihydrate crystal. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 214, p. 294–301, 2019.
- 12 CRUZ, N. da S. *Síntese e Caracterização do Cristal de β -Alaninato de Níquel (II)*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Maranhão, 2017.

- 13 DINIZ, R. M. C. S. *Estudo do comportamento estrutural, vibracional e térmico do complexo bis (L-glutaminato) de cobre (II)*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Maranhão, 2018.
- 14 RODRIGUES, J. A. O. *Estudo estrutural e vibracional do cristal Tris (Glicinato) de Cromo (III) Monohidratado em função da temperatura*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Maranhão, 2018.
- 15 MAIA, J. R. *Estudo do L-Histidinato de Níquel (II) Monohidratado sob Condições Extremas de Temperatura e Pressão por Espectroscopia Raman*. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, 2014.
- 16 CHRISTIMAN, J. R. *Fundamentals of Solid State Physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1988.
- 17 OMAR, M. A. *Elementary Solid State Physics*. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, 1975.
- 18 SRIVASTAVA, G. P. *The physics of phonons*. [S.l.]: CRC press, 1990.
- 19 FILHO, P. de F. F. *Estudo do Espalhamento Raman em Cristais de L-Leucina Submetidas a Altas Temperaturas e Altas Pressões*. Tese (Doutorado) — Universidade federal do Ceará, 2007.
- 20 FERNANDES, C. R. *Espalhamento Raman Dependente da Temperatura em Cristais de Ácido DL-Asparático*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, 2010.
- 21 ROGERO, M. M.; TIRAPEGUI, J. Aspectos atuais sobre aminoácidos de cadeia ramificada e exercício físico. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 44, n. 4, p. 563–575, 2008.
- 22 JÚNIOR, J. A. de L. *Espectroscopia Raman dos Aminoácidos L-metionina e DL-alanina e de Nanotubos de Carbono*. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, 2008.
- 23 NELSON, D. L.; COX, M. M. *Lehninger: princípios de bioquímica*. 3^a. ed. São Paulo - SP: Sarvier, 2002. v. 3.
- 24 ANBUCHZHIAN, M.; PONNUSAMY, S.; MUTHAMIZHCHELVAN, C. Synthesis, characterization and nonlinear optical studies of L-leucinium oxalate: a single crystal. *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications*, v. 3, n. 11, p. 1161–1167, nov. 2009.
- 25 FLECK, M. *Salts of Amino Acids: Crystallization, Structure and Properties*. [S.l.]: SPRINGER, 2016.
- 26 JOSE, P.; PANT, L. The crystal and molecular structure of β -alanine. *Acta crystallographica*, Wiley Online Library, v. 18, n. 4, p. 806–810, 1965.
- 27 HILL, C. et al. Influence of β -alanine supplementation on skeletal muscle carnosine concentrations and high intensity cycling capacity. *Amino acids*, Springer, v. 32, n. 2, p. 225–233, 2007.

- 28 ZAKHAROV, B. A.; TUMANOV, N. A.; BOLDYREVA, E. V. β -alanine under pressure: towards understanding the nature of phase transitions. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 10, p. 2074–2079, 2015.
- 29 FARIAS, R. d. et al. *Química de coordenação: fundamentos e atualidades*. [S.l.: s.n.], 2005. 151–152 p.
- 30 GERLOCH, M.; CONSTABLE, E. C. *Transition metal chemistry: the valence shell in d-block chemistry*. [S.l.]: VCH, 1994.
- 31 QADIR, M. A. et al. Synthesis of metal complexes with amino acids for animal nutrition. *Glob. Vet*, v. 12, p. 858–861, 2014.
- 32 BUMBRAH, G. S.; SHARMA, R. M. Raman spectroscopy - basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, v. 6, n. 3, p. 209–215, jun. 2015.
- 33 LARKIN, P. J. *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. [S.l.]: Elsevier, 2011.
- 34 SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2. ed. [S.l.]: Unesp, 2008.
- 35 FRIED, L. E. et al. Design and synthesis of energetic materials. *Annual Review of Materials Research*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 31, n. 1, p. 291–321, 2001.
- 36 SCOTT, H. P. et al. Generation of methane in the earth's mantle: in situ high pressure–temperature measurements of carbonate reduction. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 101, n. 39, p. 14023–14026, 2004.
- 37 HENDRICKX, M. et al. Effects of high pressure on enzymes related to food quality. *Trends in Food Science & Technology*, Elsevier, v. 9, n. 5, p. 197–203, 1998.
- 38 SCHIFERL, D.; BUCHSBAUM, S.; MILLS, R. L. Phase transitions in nitrogen observed by Raman spectroscopy from 0.4 to 27.4 GPa at 15 K. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 89, n. 11, p. 2324–2330, 1985.
- 39 BINI, R. et al. Infrared and Raman studies on high pressure phases of solid N₂: An intermediate structural modification between ϵ and δ phases. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 108, n. 16, p. 6849–6856, 1998.
- 40 LOUBEYRE, P.; OCCELLI, F.; LETOULLEC, R. Optical studies of solid hydrogen to 320 GPa and evidence for black hydrogen. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 416, n. 6881, p. 613, 2002.
- 41 WANG, Z. et al. High pressure Raman spectroscopy of ferrite MgFe₂O₄. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 37, n. 9, p. 1589–1602, 2002.
- 42 SHARMA, S. M. et al. Pressure-induced phase transformation and structural resilience of single-wall carbon nanotube bundles. *Physical Review B*, APS, v. 63, n. 20, p. 205417, 2001.

- 43 LEBEDKIN, S. et al. Raman study of individually dispersed single-walled carbon nanotubes under pressure. *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 9, p. 094109, 2006.
- 44 PROCTOR, J. E. et al. High-pressure Raman spectroscopy of graphene. *Physical Review B*, APS, v. 80, n. 7, p. 073408, 2009.
- 45 CHENG, S. Z. D. *Phase transitions in polymers*. [S.l.]: Elsevier, 2008.
- 46 TEIXEIRA, A. et al. High-pressure Raman study of L-alanine crystal. *Solid state communications*, Elsevier, v. 116, n. 7, p. 405–409, 2000.
- 47 HEMLEY, R. J. Effects of high pressure on molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 51, n. 1, p. 763–800, 2000.
- 48 GONCHAROV, A. F. Raman spectroscopy at high pressures. *International Journal of Spectroscopy*, v. 2012, 2011.
- 49 KOLESNIK, E.; GORYAINOV, S.; BOLDYREVA, E. Different behavior of L- and DL-serine crystals at high pressures: phase transitions in L-serine and stability of the DL-serine structure. In: SPRINGER. *Doklady Physical Chemistry*. [S.l.], 2005. v. 404, n. 1-3, p. 169–172.
- 50 MOGGACH, S. A. et al. Effect of pressure on the crystal structure of L-serine-I and the crystal structure of L-serine-II at 5.4 GPa. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, International Union of Crystallography, v. 61, n. 1, p. 58–68, 2005.
- 51 LIMA, J. et al. High pressure Raman spectra of L-methionine crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, v. 39, n. 10, p. 1356–1363, 2008.
- 52 MURLI, C. et al. α -glycine under high pressures: a Raman scattering study. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 339, n. 1, p. 23–30, 2003.
- 53 BOLDYREVA, E.; AHSBAHS, H.; WEBER, H.-P. A comparative study of pressure-induced lattice strain of α - and γ -polymorphs of glycine. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, De Gruyter Oldenbourg, v. 218, n. 3, p. 231–236, 2003.
- 54 BOLDYREVA, E. et al. Effect of high pressure on crystalline glycine: A new high-pressure polymorph. In: SPRINGER. *Doklady Physical Chemistry*. [S.l.], 2004. v. 396, n. 1-3, p. 111–114.
- 55 DAWSON, A. et al. Effect of high pressure on the crystal structures of polymorphs of glycine. *Crystal growth & design*, ACS Publications, v. 5, n. 4, p. 1415–1427, 2005.
- 56 MORENO, A. et al. Pressure-induced phase transitions in monohydrated L-asparagine aminoacid crystals. *Solid state communications*, Elsevier, v. 103, n. 12, p. 655–658, 1997.
- 57 SILVA, B. et al. High-pressure Raman spectra of L-threonine crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, v. 31, n. 6, p. 519–522, 2000.
- 58 OLSEN, J. S. et al. Pressure-induced phase transformations in L-alanine crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 69, n. 7, p. 1641–1645, 2008.

- 59 PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. da. Física de altas pressões e a câmara de bigornas de diamante. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, v. 17, n. 2, p. 39–53, 2004.
- 60 MEI, J. R. et al. *Projeto e desenvolvimento de uma máquina com extremos de diamante para geração de altas pressões hidrostáticas*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.
- 61 FORMAN, R. A. et al. Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 176, n. 4032, p. 284–285, 1972.
- 62 RêGO, F. dos S. C. *Medidas de Espectroscopia Raman em Cristais de DL-Valina a Altas Pressões*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, 2015.
- 63 JOSÉ, P.; PANT, L. M.; BISWAS, A. B. The crystal structure of nickel beta-alanine dihydrate. *Acta Crystallographica*, v. 17, n. 24, p. 24–28, 1963.
- 64 BALDEZ, T. S. *Estudo estrutural, térmico e vibracional do cristal de bis(L-alaninato) de níquel (II) Di-Hidratado*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Maranhão, 2016.
- 65 PERCY, G. C.; STENTON, H. S. Infrared band assignments for L-alanine and the nickel (II) and copper (II) complexes of L- and β -alanine. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, n. 23, p. 2429–2433, 1976.
- 66 WATT, G. W.; KNIFTON, J. F. Deprotonation of glycine and beta-alanine complexes of nickel (II). *Inorganic Chemistry*, ACS Publications, v. 6, n. 5, p. 1010–1014, 1967.
- 67 SKOULIKA, S.; MICHAELIDES, A.; AUBRY, A. Habit modification of coordination compounds in the presence of additives; a study of the system Ni (β -ala) $2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -glycine. *Journal of crystal growth*, Elsevier, v. 108, n. 1-2, p. 285–289, 1991.
- 68 ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. Normal mode determination in crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, v. 10, n. 1, p. 253–290, 1981.
- 69 BEREZHINSKY, L. et al. Vibrational spectra of crystalline β -alanine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 54, n. 2, p. 349–358, 1998.
- 70 DOVBESHKO, G.; BEREZHINSKY, L. Low frequency vibrational spectra of some amino acids. *Journal of molecular structure*, Elsevier, v. 450, n. 1-3, p. 121–128, 1998.
- 71 MAIA, J. et al. FT-IR and Raman spectra and DFT calculations on bis (L-histidinato) nickel (II) monohydrate. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1054, p. 143–149, 2013.
- 72 RAMOS, J. M. et al. Fourier transform infrared spectrum, vibrational analysis and structural determinations of the trans-bis (glycine) nickel (II) complex by means of the RHF/6-311G and DFT: B3LYP/6-31G and 6-311G methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 68, n. 5, p. 1370–1378, 2007.

- 73 MARCHEWKA, M.; DROZD, M.; JANCZAK, J. Crystal and molecular structure of N-(4-nitrophenyl)- β -alanine—its vibrational spectra and theoretical calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 79, n. 4, p. 758–766, 2011.
- 74 JR, J. L. et al. Raman scattering of L-valine crystals. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, Wiley Online Library, v. 36, n. 11, p. 1076–1081, 2005.
- 75 PRAKASH, J. T. J.; VIMALA, J. F.; LAWRENCE, M. Growth and characterization of organic NLO material. *International Journal of Computer Applications*, International Journal of Computer Applications, 244 5 th Avenue, # 1526, New ... , v. 8, n. 6, p. 0975–8887, 2010.
- 76 VIJAYAKUMAR, T. et al. Vibrational spectral studies on charge transfer and ionic hydrogen-bonding interactions of nonlinear optical material L-arginine nitrate hemihydrate. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, v. 40, n. 1, p. 18–30, 2009.
- 77 CHATZIGEORGIOU, P. et al. Solid- solid phase transitions in DL-norvaline studied by differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 114, n. 3, p. 1294–1300, 2010.
- 78 RÊGO, F. d. S. C. et al. Raman spectroscopic study of DL valine under pressure up to 20 GPa. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1109, p. 220–225, 2016.
- 79 MAIA, J. et al. High pressure studies on bis (L-histidinate) nickel (II) monohydrate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 189, p. 258–264, 2018.
- 80 RÊGO, F. d. S. C. *Propriedades Vibracionais dos Aminoácidos DL-isoleucina e Ácido DL-glutâmico Monohidratado e do complexo L-leucina oxalato submetidos a altas pressões*. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, 2019.