



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



**ESTUDO DE ESPALHAMENTO RAMAN EM CRISTAIS DE NITRATO  
DE MONOGLICINA SUBMETIDOS A ALTAS PRESSÕES**

**JHONATAM DE OLIVEIRA CARVALHO**

IMPERATRIZ – MA

JUNHO DE 2015

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

**ESTUDO DE ESPALHAMENTO RAMAN EM CRISTAIS DE NITRATO  
DE MONOGLICINA SUBMETIDOS A ALTAS PRESSÕES**

**JHONATAM DE OLIVEIRA CARVALHO**

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

Orientador: prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho

Coorientador: prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

IMPERATRIZ – MA

JUNHO DE 2015

Ficha catalográfica  
Universidade Federal do Maranhão  
Biblioteca do Campus Avançado  
Alesandra Saraiva de Sousa – CRB 13/505

Carvalho, Jhonatam de Oliveira

Estudo de espalhamento Raman em cristais de nitrato de monoglicina submetidos a altas pressões / Jhonatam de Oliveira Carvalho - Imperatriz, 2015.

81f. il.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho

Coorientador: Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Pós-graduação em Ciências dos Materiais, Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia de Imperatriz - Maranhão (CCSST) Unidade Bom Jesus / Universidade Federal do Maranhão (UFMA), 2015.

1. Cristais. 2. Espectroscopia Raman. 3. Cristais de Aminoácidos. 4. Pressão hidrostática. 5. Nitrato de Monoglicina. I. Título.

CDU 548.0

Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado do aluno **Jhonatam de Oliveira Carvalho**, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

Imperatriz, 12 de junho de 2015.

COMISSÃO JULGADORA:

Pedro de Freitas Façanha Filho

Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho (Orientador do Candidato)

PPGCM/UFMA

Ricardo Jorge Cruz Lima

Prof. Dr. Ricardo Jorge Cruz Lima

PPGCM/UFMA

Adenilson Oliveira dos Santos

Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

PPGCM/UFMA

Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

PPGF/UFC

*Dedico aos meus pais, Ana Edlúcia e Kléper, e meus avós, Ana Lourdes, Edgar Ezequiel e Nair Araújo, pessoas que considero muito importantes na minha vida, foram vocês que sempre me incentivaram, apoiaram e sempre estiveram ao meu lado, mostrando os melhores caminhos a seguir.*

*À Renata, minha esposa, pelo amor, paciência e apoio.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, por guiar os meus passos a cada dia e me conceder a benção da conclusão desse trabalho.

Aos meus pais e à minha família, pelo exemplo e dedicação, pois a conclusão dessa etapa na minha vida é fruto de seus esforços.

À minha mulher, Renata, companheira e amiga em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho, que me acompanhou no decorrer deste trabalho com paciência e atenção, sempre disponível para discussões que resultaram em muito aprendizado, sendo além de um orientador, um amigo.

Ao prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, pelos ensinamentos e acompanhamento do trabalho realizado, pelas experiências cotidianas e pela amizade.

Aos professores Dr. Alysson Steimacher, Dra. Franciana Pedrochi, Dr. Marta Célia Dantas Silva e Dr. Ricardo Jorge Cruz lima pela disposição para discussões das análises e pela amizade.

Ao prof. Dr. José Fábio França Orlanda do CESI/UEMA pelas orientações realizadas desde a graduação até esse momento do mestrado, além da amizade.

Ao prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, por ter aceitado e supervisionado o meu estágio no Laboratório de Física Materiais submetidos a Altas pressões da UFC, além dos ensinamentos repassados.

À prof. Dra. Gardenia de Sousa Pinheiro pelos ensinamentos durante o estágio na UFC. À UFMA e ao Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais – PPGCM pela oportunidade, suporte intelectual e técnico.

Ao Centro de Estudos Superiores de Imperatriz da Universidade Estadual do Maranhão – CESI/UEMA pela formação acadêmica no nível de graduação.

Ao Instituto Federal do Tocantins Campus Araguaína pelo apoio durante o mestrado.

À FAPEMA, pelo apoio financeiro concedido na forma de Bolsa de Mestrado e pelo Auxílio Financeiro concedido para a realização de um Estágio de Curta Duração na UFC.

Aos amigos funcionários pela atenção e auxílio.

À minha turma de do PPGCM 2013.2, pelo companheirismo e amizade formada.

Considerando esta Dissertação como resultado de uma caminhada que não começou na UFMA, agradeço a todos que de alguma forma passaram pela minha vida e contribuíram para a construção de quem sou hoje.

## RESUMO

Neste trabalho foram preparados cristais de nitrato de monoglicina (MGN) pela técnica de evaporação lenta do solvente à temperatura ambiente e realizadas medidas de caracterização por difração de raios-X, termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial e espalhamento Raman à temperatura ambiente e a altas pressões nestes sais de aminoácido. Os cristais cresceram após seis dias e apresentaram uma boa qualidade cristalina. A solução de crescimento era ácida com pH 2,6. Com o difratograma do material e a análise pelo método Rietveld, constatou-se que à temperatura ambiente a MGN cristaliza-se numa estrutura ortorrômbica ( $P2_12_12_1$ ) com quatro moléculas por célula unitária. As análises térmicas mostraram que o material sofre fusão por volta de 148 °C e que não há evento térmico que caracterize uma transição de fase antes da fusão. Além disso, as análises térmicas mostraram que o cristal é estável até 115 °C. Através do estudo de espalhamento Raman com a pressão hidrostática, verificou-se que o cristal de MGN sofre duas transições de fases nos intervalos de pressão 1,1-1,6 GPa e 4,0-4,6 GPa. Essas mudanças envolvem principalmente os modos de rede. A primeira transição foi marcada pelo desaparecimento de uma banda e pelo surgimento de duas novas bandas relacionadas aos modos de rede, bem como pela mudança de inclinação de  $d\omega/dP$  das mesmas. A segunda transição de fase apresentou, como principal mudança, o aparecimento de uma forte banda em torno de 55  $\text{cm}^{-1}$ . Foram observadas poucas modificações nos modos internos com a elevação da pressão, a não ser para a primeira transição em que um *splitting* do modo  $\nu(\text{CCN})$  foi observado. Isso pode estar relacionado ao tamanho da molécula de glicina, quando comparado aos de moléculas de aminoácidos maiores, onde, geralmente, as transições são acompanhadas por conformação destas moléculas. Finalmente, os resultados mostram que os íons nitrato desempenha um importante papel na estabilidade do cristal de MGN.

Palavras chave: Espectroscopia Raman. Cristais de Aminoácidos. Pressão hidrostática. Temperatura. Nitrato de monoglicina.

## ABSTRACT

In this work monoglycine nitrate crystals (MGN) were prepared by slow evaporation technique at room temperature and characterization by X-ray diffraction, thermogravimetry, differential thermal analysis, differential scanning calorimetry and Raman scattering at room temperature and under high pressures. After six days, it was possible to obtain various crystals of good crystalline quality. The solution was acidic with pH 2.6. From the XRD pattern of the material and the Rietveld analysis, it was found that at room temperature MGN crystallizes in orthorhombic space group ( $P2_12_12_1$ ) with four molecules per unit cell. The thermal analysis showed that the material undergoes fusion around  $148^\circ\text{C}$  and there is no thermal event that features phase transition. In addition, thermal analysis showed that the crystal is stable up to  $115^\circ\text{C}$ . From the Raman spectroscopy with the hydrostatic pressure on the MGN crystal, it was found that the material undergoes two phase transitions in the pressure ranges of 1.1-1.6 GPa and 4.0-4.6 GPa. These changes are mainly related to lattice modes. The first transition was justified by the disappearance of a band and the appearance of two new bands related to the lattice modes. Moreover, changes in the slope of  $d\omega/dP$  were also observed for these bands. The second phase transition showed, as a main change, the appearance of a strong band at  $55\text{ cm}^{-1}$ . No change related to internal modes with increasing pressure was observed, except for the first transition in which a splitting of  $\nu(\text{CCN})$  was evidenced. These changes can be related to the size of the glycine molecule compared to larger amino acid molecules, in which structural phase transitions are followed by molecular conformations. Finally, the results show that the nitrate anions play an important role on the stability of the monoglycine nitrate crystal.

Keywords: Raman spectroscopy. Amino acid crystals. Hydrostatic pressure. Temperature. monoglycine nitrate.



## TRABALHOS SUBMETIDOS DURANTE O MESTRADO

“High pressure Raman spectra of monoglycine nitrate single crystal”

J. O. Carvalho; G. M. Moura; A. O. Dos Santos; R. J. C. Lima; P. T. C. Freire; P. F. Façanha Filho. Submetido à revista Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy em maio/2015.

“Thermal and structural properties of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped Calcium Boroaluminate glasses”

G. H. A. Melo; J. D. M. Dias; T. A. Lodi; J. O. Carvalho; P. F. Façanha Filho; M. J. Barboza; F. Pedrochi; A. Steimacher. Submetido à revista Journal of Alloys and Compounds em fevereiro/2015.

“Physical, thermal and structural properties of calcium boro-tellurite glasses”

E. C. Paz; J. D. M. Dias; G. H. A. Melo; T. A. Lodi; J. O. Carvalho; P. F. Façanha Filho; M. J. Barboza; F. Pedrochi; A. Steimacher. Submetido à revista Materials Chemistry and Physics em abril de 2015.

“Study of the thermal and structural properties of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped Calcium Boroaluminate glasses”

J. D. M. Dias; G. H. A. Melo; T. A. Lodi; J. O. Carvalho; P. F. Façanha Filho; M. J. Barboza; A. Steimacher; F. Pedrochi. Submetido à revista Journal of Alloys and Compounds em maio/2015.

“Structural, vibrational and thermal study of phase transition in L-histidine hydrobromide monohydrate crystals”. Submetido à revista Materials Chemistry and Physics em maio/2015.

G. M. Moura; J. O. Carvalho; M. C. D. Silva; P. F. Façanha Filho; A. O. dos Santos.

## TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

“Growth and characterization of DL-isoleucine and monoglycine nitrate crystals”

J. O. Carvalho, P. F. Façanha Filho, J. L. Rodrigues, G. M. de Moura, A. O. dos Santos, S. A. Azevedo, M. C. D. Silva.

XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais (XIII SBPMat), João Pessoa, Paraíba, set-out 2014.

“Growth and characterization of L-lysine monohydrochloride dihydrate crystals”

J. O. Carvalho, P. F. Façanha Filho, A. O. dos Santos, G. M. de Moura, J. L. Rodrigues  
International Symposium on Crystallography – 100 years of history (ISC),  
Fortaleza, Ceará, out 2014.

“Study of L-histidine hydrobromide monohydrate under high pressure and temperature”

G. M. de Moura, A. O. dos Santos, M. C. D. Silva, J. O. Carvalho, S. A. Azevedo.  
International Symposium on Crystallography – 100 years of history (ISC),  
Fortaleza, Ceará, out 2014.

### **EDITAIS DE FOMENTO À PESQUISA**

“Estudo de espalhamento Raman de cristais de aminoácidos submetidos a variações de pressão”

Aprovado no Edital FAPEMA nº 004/2014 de Estágio de Curta duração (3ª chamada).

Local do estágio: Laboratório de Física de Materiais submetidos a altas pressões na Universidade Federal do Ceará, campus Pici, Fortaleza.

Supervisor: prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.

“Preparação e caracterização de cristais de L-leucina e L-metionina complexados com ácidos”

Aprovado no Edital FAPEMA nº 001/2014 de Apoio a Projetos de Pesquisa – Universal

Proponente: prof. Dr. Ricardo Jorge Cruz Lima.

“Estruturação do laboratório de crescimento de cristais e espectroscopia Raman do campus avançado da UFMA de Imperatriz”

Aprovado no edital FAPEMA nº 018/2014 de Apoio à Implantação à Recuperação e Modernização da Infraestrutura para Pesquisa nas Instituições públicas do Maranhão- INFRA

Proponente: prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Físicos indianos: (a) Sir Chandrasekhara Venkata Raman, ganhador do Prêmio Nobel em 1930; (b) Kariamanickam Srinivasa Krishnan.....	17
Figura 2. Efeito Raman. As três transições moleculares mais prováveis, provocadas por um fóton incidente, responsáveis pelos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.....	19
Figura 3. Vibrações moleculares de estiramento de moléculas não lineares. a) estiramento simétrico, b) estiramento assimétrico [84]. .....	22
Figura 4. Ilustração da vibração de estiramento de moléculas lineares. a) estiramento simétrico, b) estiramento assimétrico [84]. .....	22
Figura 5. Ilustração do <i>bending</i> simétrico no plano. a) molécula da água e b) grupo CH <sub>2</sub> [84]. .....	23
Figura 6. Ilustração da deformação angular simétrica no plano para moléculas lineares [84].	23
Figura 7. Imagem ilustrando a deformação angular assimétrica no plano [84]. .....	23
Figura 8. Ilustrações de <i>bendings</i> fora do plano. a) <i>wagging</i> e b) <i>twisting</i> [84].....	24
Figura 9. Ilustração da reflexão de Bragg de um conjunto de planos paralelos [85]. .....	25
Figura 10. Célula unitária do cristal MGN visualizada na face ac. ....	28
Figura 11. Célula unitária do cristal MGN visualiza na face ab.....	29
Figura 12. Representação da fórmula estrutural da MGN.....	30
Figura 13. Ilustração da célula unitária da MGN com as ligações de hidrogênio da rede. ....	30
Figura 14. Espectrômetro Princeton utilizado para as medidas de Espalhamento Raman.....	35
Figura 15. Esquema da análise da luz espalhada pela amostra. ....	35
Figura 16. Ilustração do espectrômetro Princeton Trivista 577.....	36
Figura 17. Espectrômetro Jobin Yvon T 64000 utilizado para as medidas a altas pressões. ...	37
Figura 18. Célula de pressão hidrostática do tipo DAC utilizada nos experimentos de altas pressões.....	37
Figura 19. Visão esquemática de uma DAC.....	38
Figura 20. Ilustração esquemática de uma DAC[102]. .....	38
Figura 21. Cristais de MGN preparados pela técnica de evaporação lenta do solvente.....	40
Figura 22. Gráfico refinado pelo método Rietveld da medida experimental do cristal de MGN. .....	41
Figura 23. Análise termogravimétrica e sua primeira derivada e análise térmica diferencial do cristal MGN. ....	43
Figura 24. Calorimetria exploratória diferencial dos cristais de MGN. ....	44

Figura 25. Espectros Raman do cristal de nitrato de monoglicina à temperatura e pressão ambiente na região de 30-600 $\text{cm}^{-1}$ .....	46
Figura 26. Espectros Raman do cristal de MGN à temperatura e pressão ambiente na faixa de 650-1150 $\text{cm}^{-1}$ .....	48
Figura 27. Espectros Raman do cristal de nitrato de monoglicina à temperatura e pressão ambiente na região de 1200-1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	49
Figura 28. Espectros Raman do cristal de nitrato de monoglicina à temperatura e pressão ambiente na região de 2800-3400 $\text{cm}^{-1}$ .....	50
Figura 29. Espectros Raman do cristal de MGN no intervalo de frequência entre 1400 e 1800 $\text{cm}^{-1}$ para diversos valores de pressão.....	53
Figura 30. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de MGN na região entre 1400 e 1800 $\text{cm}^{-1}$ . Os quadrados representam pontos experimentais e as linhas retas são ajustes lineares aos primeiros.....	54
Figura 31. Espectros Raman de descompressão do cristal de MGN no intervalo de frequência entre 1400 e 1800 $\text{cm}^{-1}$ para diversos valores de pressão.....	55
Figura 32. Espectros Raman do cristal de MGN no intervalo de frequência entre 650 e 1160 $\text{cm}^{-1}$ para diversos valores de pressão (em GPa). .....	57
Figura 33. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de MGN na região entre 650 e 1160 $\text{cm}^{-1}$ . .....	58
Figura 34. Ajustes das bandas entre 850 e 900 $\text{cm}^{-1}$ apresentando o surgimento de uma banda em 872 $\text{cm}^{-1}$ (azul).....	59
Figura 35. Espectros Raman de descompressão do cristal de MGN no intervalo de frequência entre 650 e 1160 $\text{cm}^{-1}$ para diversos valores de pressão (em GPa). .....	61
Figura 36. Espectros Raman do cristal de MGN no intervalo de frequência entre 200 e 640 $\text{cm}^{-1}$ para diversos valores de pressão (em GPa). .....	63
Figura 37. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de MGN na região entre 200 e 640 $\text{cm}^{-1}$ . .....	64
Figura 38. Espectros Raman de descompressão do cristal de MGN no intervalo de frequência 200 a 640 $\text{cm}^{-1}$ . .....	65
Figura 39. Espectros Raman do cristal de MGN no intervalo de frequência entre 50 e 157 $\text{cm}^{-1}$ para diversos valores de pressão (em GPa).....	66
Figura 40. Evolução do número de onda dos na faixa de 50 a 130 $\text{cm}^{-1}$ no cristal de MGN no intervalo de pressão estudado. ....	68

Figura 41. Comportamento do número de onda dos modos externos com a elevação da pressão no cristal de MGN. ....	68
Figura 42. Ajustes das bandas no intervalo de 50 a 160 $\text{cm}^{-1}$ na faixa de pressão entre 0 e 5,5 GPa. Os círculos vazios são as medidas, a linha vermelha que intersecta as bolas vazias é o ajuste da medida e, abaixo desses dados estão as lorentzianas que identificam as bandas nos espectros. ....	70
Figura 43. Espectros Raman de descompressão do cristal de MGN no intervalo de frequência 50 a 170 $\text{cm}^{-1}$ . ....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ligações de hidrogênio do cristal de MGN [65]. .....	31
Tabela 2. Parâmetros experimentais e teóricos da célula unitária do cristal de MGN. ....	42
Tabela 3. Identificação dos modos normais do cristal de MGN [66]......	51
Tabela 4. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) para os modos Raman do cristal de MGN em função da pressão hidrostática na região espectral entre 1400 e 1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	54
Tabela 5. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) para os modos Raman do cristal de MGN em função da pressão hidrostática na região espectral entre 650-1160 $\text{cm}^{-1}$ .....	60
Tabela 6. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) para os modos Raman do cristal de MGN em função da pressão hidrostática na região espectral entre 200 a 640 $\text{cm}^{-1}$ .....	65
Tabela 7. Parâmetros dos ajustes lineares ( $w = w_0 + \alpha P$ ) na evolução das bandas associadas aos modos externos do cristal MGN.....	71

## SUMÁRIO

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE TABELAS

1	INTRODUÇÃO .....	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	17
2.1	Efeito Raman.....	17
2.2	Tipos de vibrações moleculares .....	21
2.3	Difração de raios-X em policristais e método Rietveld .....	24
2.4	Análise térmica.....	27
2.5	Estrutura do cristal de nitrato de monoglicina .....	28
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
3.1	Crescimento de monocristais de nitrato de monoglicina.....	33
3.2	Análise de difração de raios-X (DRX).....	33
3.3	Análise térmica.....	34
3.4	Medidas de espalhamento Raman.....	34
3.4.1	Medidas de espalhamento Raman a altas pressões.....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	40
4.1	Crescimento do cristal.....	40
4.2	Análise de difração de raios-X pelo método de pó.....	41
4.3	Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA-TGA).....	42
4.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	44
4.5	Espectroscopia Raman do cristal de nitrato de monoglicina.....	45
4.5.1	Região de 30 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .....	45
4.5.2	Região de 650 a 1150 $\text{cm}^{-1}$ .....	47
4.5.3	Região de 1200 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	48
4.5.4	Região de 2800 a 3300 $\text{cm}^{-1}$ .....	50
4.6	Espectroscopia Raman do cristal de nitrato de monoglicina a altas pressões.....	52
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	73
	REFERÊNCIAS.....	75

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo de estruturas cristalinas orgânicas nos fornece informações sobre a estrutura molecular e interação intermolecular, assim como interações intramoleculares. Esses conhecimentos ajudam a entender as modificações que ocorrem nesses materiais a serem expostos a fatores termodinâmicos aos quais os materiais estão sujeitos no meio de sua aplicação. Dentre os materiais orgânicos cristalinos estudados os aminoácidos e seus sais vêm tendo destaques nas últimas décadas.

Os aminoácidos são as unidades primordiais para a formação dos peptídeos e proteínas. Estas, por fim, desempenham funções extraordinárias no corpo humano como biocatalizadores (enzimas), hormonais (insulina e glucagon), estruturais (queratina e colágeno), contráteis (actina e miosina), transferência (ferritina e hemoglobina), proteção contra agentes agressores (anticorpos e antibióticos)[1,2]. Como se não bastasse sua importância biológica, a assimetria e o caráter dipolar dos aminoácidos como cristais têm sido objeto de aplicações tecnológicas tais como na geração de segundo harmônico para laser, como materiais ópticos não lineares, devido a aplicações como processamento de informação em alta velocidade, comunicação óptica, optoeletrônica e armazenamento de dados ópticos [3–5].

Nas últimas décadas, cristais de aminoácidos tiveram sua capacidade de aplicação nos estudos de ótica não linear testada e comparada ao fosfato monobásico de potássio – KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), material até então com comprovada eficiência na geração de segundo harmônico. Além disso, possuem elevado ponto de fusão e alta estabilidade térmica e mecânica [6–8]. Porém, cristais inorgânicos, como o KDP, possuem elevado índice de refração, elevado custo e possuem níveis relativamente baixos de aplicação em ótica não linear devido à falta ou ausência de elétrons  $\pi$  deslocalizados [4,9]. Por outro lado, os cristais orgânicos possuem um baixo índice de refração, elétrons  $\pi$  deslocalizados ao longo da molécula, baixo custo, facilidade de produção e de integrar dispositivos óticos, mas possuem um baixo ponto de fusão e baixa resistência mecânica [10–16]. Com isso, as pesquisas se voltaram para a produção de cristais de sais orgânicos ou cristais semiorgânicos, que são formados por moléculas orgânicas e cátions e/ou ânions de sais; essa formulação teve como objetivo melhorar as propriedades óticas e mecânicas dos cristais [9,17–21].



Para uma possível utilização de cristais de aminoácidos em aplicação tecnológica, devemos conhecer a estabilidade desses materiais quando expostos a fatores externos como temperatura e pressão. Para tal, é fundamental o monitoramento de propriedades estruturais, térmicas, óticas, moleculares e vibracionais. Assim sendo, a utilização de técnicas ou métodos analíticos que forneçam esse tipo de informação faz-se necessário.

Uma técnica bastante útil para o estudo de estruturas cristalinas é a difração de raios-X. Com ela, podemos definir a estrutura de um material cristalino. Além disso, esta técnica pode acompanhar as características de materiais variando fatores como temperatura e pressão. A estabilidade térmica pode ser analisada com a utilização de métodos como a termogravimetria, a análise térmica diferencial e a calorimetria exploratória diferencial.

A espectroscopia Raman é uma técnica extremamente eficiente no estudo das vibrações moleculares de cristais de aminoácidos. Através do estudo das vibrações dos grupos moleculares, essa técnica nos permite, por exemplo, verificar a importância das ligações de hidrogênio na estabilidade de sistemas moleculares quando tais sistemas são submetidos à variação de grandezas termodinâmicas como temperatura e pressão, além de acompanhar qualquer mudança estrutural que possam vir a ocorrer com a aplicação desses fatores externos.

Nos últimos anos, cristais de aminoácidos puros e complexados com ácidos têm sido estudados pelas técnicas de caracterização citadas anteriormente. Entre os estudos realizados podemos citar aqueles em cristais de L-histidina e seus sais [17,22–24], cristais de L-leucina e sua complexação com ácidos [25–30], acetato e tetrafluoroborato de L-alanina e L-alanina pura e deuterada [31–35] e cristais de L-asparagina complexados e puros [36–42].

Os cristais de glicina têm sido objeto de vários estudos por causa dos vários polimorfos apresentados por esse aminoácido nas formas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  e  $\zeta$ , além de sais desse aminoácido; a forma  $\alpha$  manteve-se estável até 23 GPa quando analisada por espectroscopia Raman e até 4 GPa quando analisada por difração de raios-X. O polimorfo  $\beta$  sofre uma transição reversível em 0,76 GPa para a forma  $\beta'$ , que foi chamada de polimorfo  $\delta$ ; quando o polimorfo  $\beta$  foi resfriado, sofreu uma transição de fase de segunda ordem reversível a  $-21^\circ\text{C}$  para o polimorfo que foi chamado de  $\beta''$ , comportamento este verificado por análises calorimétrica e espectroscópica, mas não verificada por difração de raios-X. Além disso, a temperatura maiores que  $27^\circ\text{C}$ , o polimorfo  $\beta$  transita para a forma  $\alpha$ . O polimorfo  $\gamma$  a

temperaturas maiores que 77°C sofre uma transição de fase para a forma  $\alpha$  e a pressões acima de 2,7 GPa sofre uma transição para o polimorfo  $\delta$ , que também foi nomeado como polimorfo  $\epsilon$ . O polimorfo  $\delta$  quando sofre descompressão converte-se na forma  $\zeta$  abaixo de 0,62 GPa [21,43–53].

Além dos estudos realizados em cristais dos polimorfos de glicina, foram estudados alguns cristais de sais desse aminoácido, como cristais de perclorato de diglicina [54], cristais de nitrato de prata com glicina [55], cristais de sais de glicina preparados com hidróxido de sódio e ácido clorídrico [56], cristais de glicina com ácido fosfórico e fosforoso [57,58], cristais de sulfato de triglicina [20,59,60]. Além desses, foram estudadas as propriedades dos cristais de nitrato de diglicina [61–64]. A maioria dos cristais de sais de glicina citados apresentam propriedades ferroelétricas. Dentre os vários cristais de glicina estudados, o nitrato de monoglicina teve sua estrutura cristalina determinada por Narayanan e Venkataraman [65] e seus modos normais de vibração determinados por Baran e colaboradores [66]. Porém, nenhuma outra caracterização foi publicada sobre esse cristal. Nos últimos anos, também foi relatado propriedades desse que destacaram sua aplicação na geração de segundo harmônico em cristais de nitrato de monoglicina crescidos pelo método de submersão de semente em solução [67].

Motivados pelas interessantes propriedades que cristais de aminoácidos têm apresentado em vários trabalhos, bem como pela ausência da caracterização das propriedades do cristal nitrato de monoglicina (MGN) e estudos do comportamento deste material a altas pressões, apresentamos neste trabalho a caracterização estrutural, térmica e vibracional deste aminoácido. O comportamento vibracional desse material submetido a altas pressões também foi analisado por espectroscopia Raman.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Efeito Raman

Em 1928, Chandrasekhara Venkata Raman e Kariamanickam Srinivasa Krishnan publicavam uma observação experimental inovadora [68]. A observação original envolveu o uso de luz solar como fonte e os olhos como detector da radiação espalhada – o mais simples dos arranjos, disponível para qualquer pessoa, em qualquer lugar. Ele reconheceu imediatamente a necessidade de uma fonte de radiação monocromática a fim de estabilizar a frequência exata do espalhamento por diferentes moléculas e uma chapa fotográfica como detector. O instrumento apresentava seus resultados de forma muito lenta, levando, nos casos de alguns gases até um dia de exposição por espectro, mas, apesar disso, demonstrou claramente o efeito [69].



Figura 1. Físicos indianos: (a) Sir Chandrasekhara Venkata Raman, ganhador do Prêmio Nobel em 1930; (b) Kariamanickam Srinivasa Krishnan.

Estudando o fenômeno, Raman e Krishnan constataram que quando uma radiação monocromática de frequência inicial ( $\nu_0$ ) incide sobre um sólido, a maioria da radiação era transmitida sem nenhuma mudança de suas propriedades, mas uma pequena porção era espalhada. Analisando-se a parte espalhada, percebeu-se que não somente a frequência incidente ( $\nu_0$ ) estava presente, mas também duas outras porções, com frequências acima e abaixo da  $\nu_0$ . A radiação transmitida sem modificação da frequência inicial já havia sido

relatada por Lord Rayleigh em 1871 e ficou conhecida como espalhamento Rayleigh [70]. A radiação emergente do sólido, com frequências diferentes da incidente foi proposta teoricamente por Smekal em 1923 [71], e a teoria desenvolvida por Kramers e Heisenberg em 1925 [72]. Em 1928, Landsberg e Mandelstam conseguiram analisar o espalhamento de luz em cristais de quartzo [73], mas foram Raman e Krishnan que conseguiram explicar com mais clareza o fenômeno do espalhamento inelástico da luz [68].

A frequência da luz emergente possuindo a mesma frequência da luz incidente é característica do espalhamento Rayleigh [70], enquanto que aquela com frequência menor foi chamada de espalhamento Stokes e a outra porção com frequência maior ficou conhecida por espalhamento anti-Stokes, como foi provado por Raman e Krishnan. Estima-se que  $10^{-5}$  da radiação espalhada resulta em espalhamento Raman [74]. Além disso, à temperatura ambiente, cerca de 99 % das moléculas encontram-se no estado vibracional de menor energia ( $E_0$ ), de acordo com a lei de distribuição de energia de Maxwell-Boltzmann, por isso, a probabilidade de ocorrência do espalhamento Stokes é bem maior do que a do espalhamento anti-Stokes [75].

De acordo com a lei da conservação de energia, a frequência da radiação espalhada ( $\nu_e$ ) é igual à frequência da radiação incidente ( $\nu_0$ ) mais ou menos a frequência da molécula ( $\nu_m$ ) (Figura 2):

$$h\nu_e = h\nu_0 \pm h\nu_m \quad \text{ou} \quad \nu_e = \nu_0 \pm \nu_m$$

O sinal  $\pm$  nas equações anteriores indicam os dois possíveis tipos de espalhamento Raman: O espalhamento anti-Stokes e Stokes. Tais espalhamentos podem ocorrer como explicado abaixo e ilustrado na Figura 2 [74,76–78]:

- Espalhamento Stokes: se a amostra está no estado fundamental ( $E_0$ ) e depois de absorver energia passar para o nível virtual com energia  $h\nu_0$ , e em seguida perde energia e permanece no nível vibracional  $E_1$ , logo acima do nível fundamental, o fóton emitido terá energia dada por  $h\nu_e = h\nu_0 - h\nu_m$ , ou seja, o fóton tem parte da sua energia absorvida pela molécula;
- Espalhamento anti-Stokes: se a molécula está em um estado vibracional excitado  $E_1$ , e após a excitação para o estado virtual cai para o nível fundamental  $E_0$ , a radiação

espalhada será somada à radiação incidente ( $h\nu_e = h\nu_0 + h\nu_m$ ), ou seja, o fóton terá mais energia que quando incidiu na amostra.

- No espalhamento Rayleigh, a energia espalhada deve ser igual à energia incidente ( $h\nu_e = h\nu_0$ ).

O estado virtual é um estado de energia eletrônica não quantizada que se situa entre o estado fundamental da molécula e um estado eletrônico excitado.

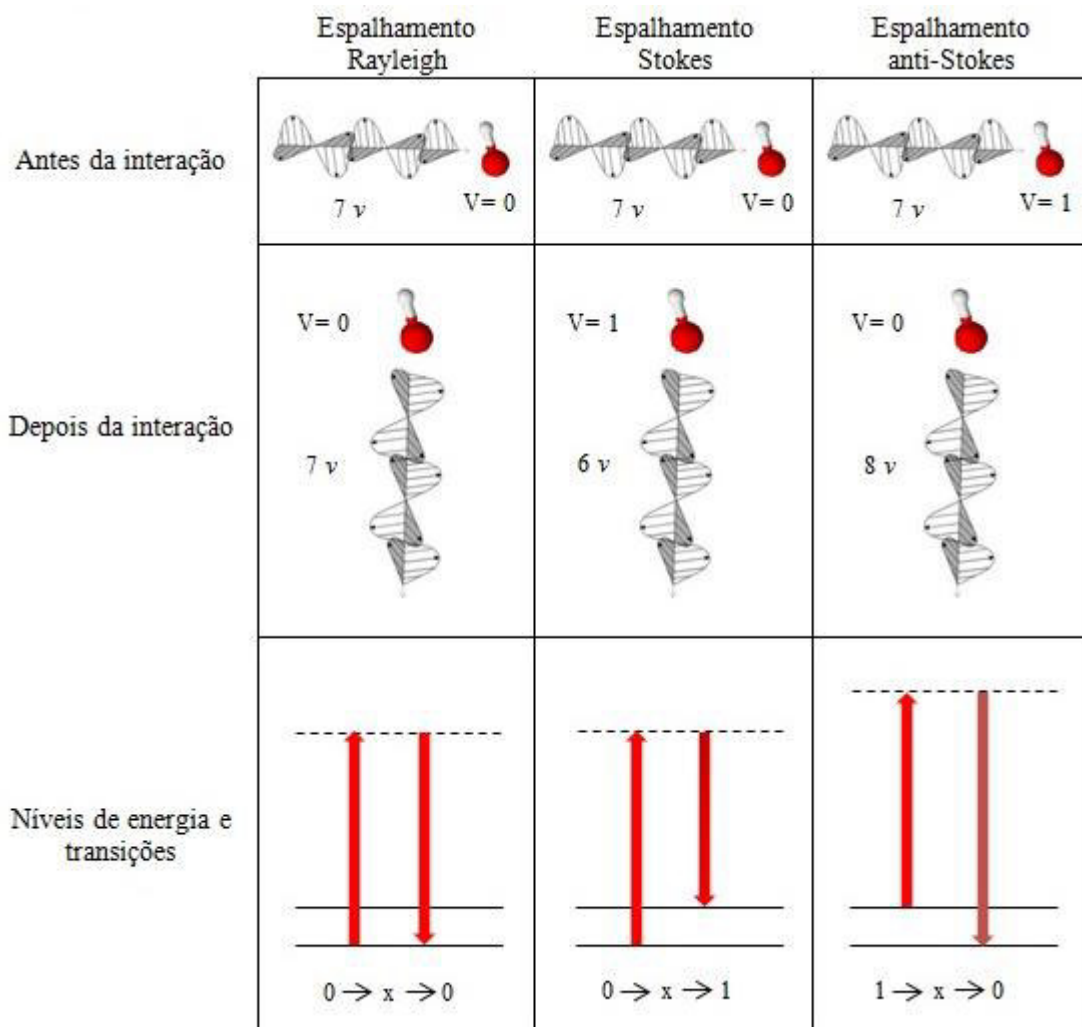


Figura 2. Efeito Raman. As três transições moleculares mais prováveis, provocadas por um fóton incidente, responsáveis pelos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

Segundo a teoria clássica [74,76,79], o espalhamento Raman pode ser explicado analisando-se uma radiação que possui uma frequência inicial ( $\nu_0$ ) que incide em uma amostra contendo átomos, compostos iônicos e/ou compostos moleculares. A nuvem eletrônica destes

estão passíveis de serem distorcida pelo efeito do campo elétrico (E) da radiação. O campo elétrico do feixe incidente pode ser definido pela seguinte equação:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (1)$$

onde  $E_0$  é a amplitude da onda.

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

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

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

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right), \quad (3)$$

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

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

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_v t). \quad (4)$$

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

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) r_m \cos(2\pi\nu_v t). \quad (5)$$

Com essa definição anterior, podemos chegar a uma expressão para o momento de dipolo elétrico, substituindo (5) em (2) e realizando uma identidade trigonométrica:

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{E_0}{2} r_m \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi t(\nu_0 + \nu_\nu)] \quad (6)$$

$$+ \frac{E_0}{2} r_m \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi t(\nu_0 - \nu_\nu)].$$

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

A espectroscopia Raman é uma técnica muito precisa para a análise de materiais em vários estados físicos, como gases, líquidos e soluções, sólidos e pós. Várias propriedades vantajosas fazem desta técnica aplicável a uma ampla gama de pesquisas em áreas como geologia, microbiologia, astrobiologia, ciências forenses, medicina, química, arqueologia, ciências farmacêuticas, nanotecnologia, ciência e engenharia de materiais. Além disso, a espectroscopia Raman é capaz de evidenciar a composição molecular de amostras em escalas micrométricas de forma não destrutiva [80–83].

## 2.2 Tipos de vibrações moleculares

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais ou de estiramento de ligações e deformações angulares. As deformações axiais ou de estiramento de ligações são resultados de movimentos periódicos ao longo das ligações, causando alterações nas distâncias interatômicas. As deformações angulares envolvem a alteração dos ângulos de ligação em relação a um conjunto arbitrário de coordenadas da molécula [77,84].

O número de vibrações moleculares pode ser estimado considerando o grau de liberdade de cada átomo que compõem a molécula, correspondendo às coordenadas do sistema cartesiano (x, y e z) necessárias para descrever suas orientações no espaço em relação aos outros átomos da molécula. Assim, considerando uma molécula com  $n$  átomos, esta terá  $3n$  graus de liberdade. Para moléculas não lineares, três dos graus de liberdade são relativos à

rotação das moléculas e três à translação, restando à molécula  $3n-6$  graus de liberdade que são relacionados às vibrações fundamentais. Para uma molécula linear, a rotação no próprio eixo da molécula não é considerada, portanto a molécula teria  $3n-5$  graus de liberdades vibracionais [74,77,84].

Sobre os tipos de vibrações fundamentais, podemos ainda explicar que a deformação axial ou o estiramento da ligação ( $\nu$ ) pode ocorrer de maneira simétrica ( $\nu_s$ ) e antissimétrica ( $\nu_{as}$ ). Para melhor entendimento das vibrações de estiramento de moléculas não lineares, apresentamos a Figura 3.

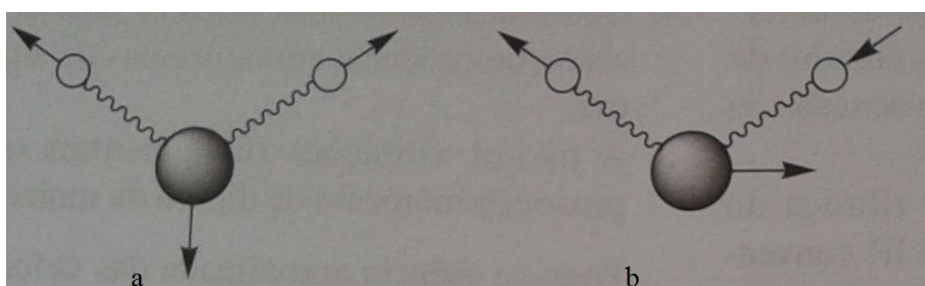


Figura 3. Vibrações moleculares de estiramento de moléculas não lineares. a) estiramento simétrico, b) estiramento assimétrico [84].

A Figura 3 pode ilustrar as vibrações de estiramento de uma molécula de água, por exemplo, sendo a Figura 3a relativa ao estiramento simétrico e a Figura 3b relativa ao estiramento antissimétrico. Porém, em moléculas lineares, como o  $\text{CO}_2$ , essas vibrações podem ser melhores explicadas visualizando a Figura 4.

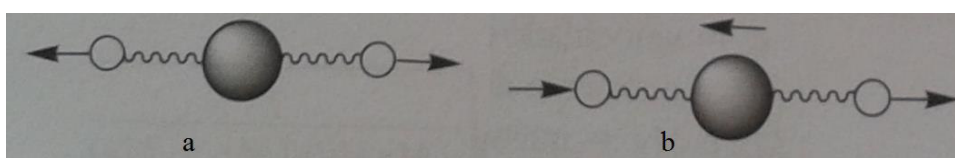


Figura 4. Ilustração da vibração de estiramento de moléculas lineares. a) estiramento simétrico, b) estiramento assimétrico [84].

Além dessas têm-se as deformações angulares ou *bending*, que podem ocorrer no plano ou fora do plano. As deformações angulares que acontecem no plano são conhecidas como tesoura ou *scissoring* ( $\delta_s$ ) que é um *bending* simétrico (Figura 5).



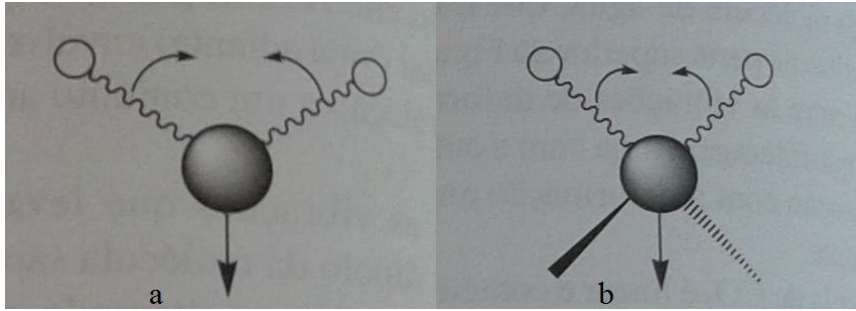


Figura 5. Ilustração do *bending* simétrico no plano. a) molécula da água e b) grupo CH<sub>2</sub> [84].

As moléculas de geometria linear também podem realizar a vibração de deformação angular simétrica no plano, como apresentado na Figura 6, que utiliza a molécula de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como exemplo. O sinal de (+) indica o movimento perpendicular para frente do plano e o sinal de (-) indica o movimento perpendicular para trás do plano da página.

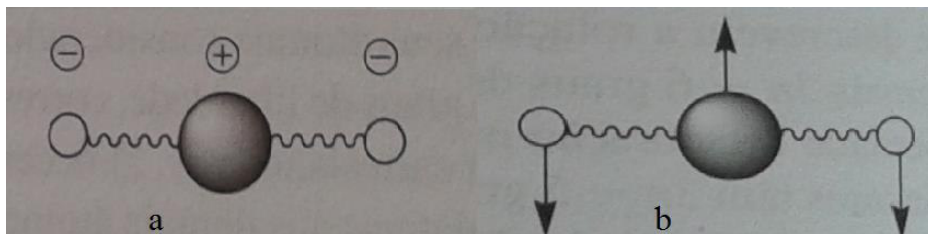


Figura 6. Ilustração da deformação angular simétrica no plano para moléculas lineares [84].

Além do *scissoring*, a torcedura ou *rocking* ( $\rho$ ) é uma deformação angular no plano, mas assimétrica. A Figura 7 apresenta bem a vibração molecular *rocking*.

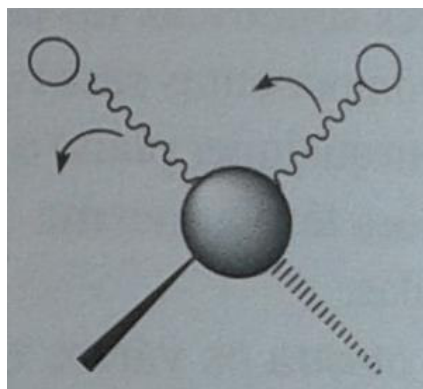


Figura 7. Imagem ilustrando a deformação angular assimétrica no plano [84].

As deformações angulares que ocorrem fora do plano são o *wagging* ( $\omega$ ) e o *twisting* ( $\tau$ ) (Figura 8).

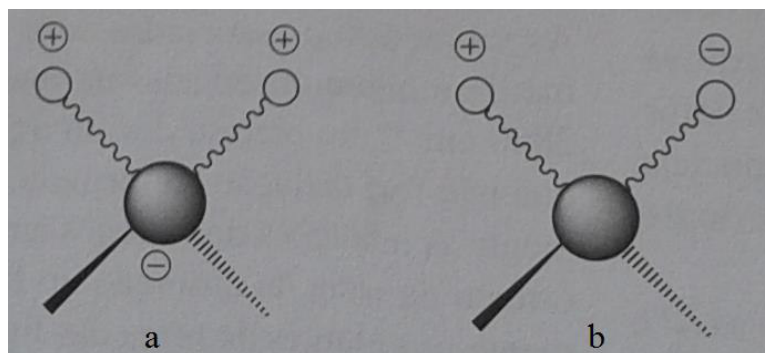


Figura 8. Ilustrações de *bendings* fora do plano. a) *wagging* e b) *twisting* [84].

O número teórico de vibrações fundamentais dificilmente poderá ser completamente observado, pois algumas vibrações são muito fracas para serem observadas; pode ocorrer a sobreposição de vibrações moleculares; pode acontecer vibrações moleculares que estão fora da faixa de análise, além de vibrações que podem não provocar a alteração da polarizabilidade da ligação, ou seja, vibrações que não serão ativas no Raman.

### 2.3 Difração de raios-X em policristais e método Rietveld

Os raios-X são uma radiação eletromagnética de pequeno comprimento de onda, na faixa de  $10^{-9}$  a  $10^{-12}$  metros (1nm a 1pm) descoberto por Wilhelm Conrad Roentgen em 1895, enquanto que a difração é a interferência entre ondas que ocorre como resultado de um objeto no seu caminho. Em 1912, Max von Laue, que já tinha conhecimento que cristais possuíam um arranjo repetitivo periódico de átomos e/ou moléculas planejou um experimento que incidia raios-X em um cristal de sulfato de cobre penta-hidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Por trás do cristal havia uma chapa fotográfica para indicar a presença dos raios difratados. O experimento foi um sucesso e confirmou que a distâncias entre os planos cristalinos possuem uma distância da ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação eletromagnética testada [85–87].

Em 1914, os cientistas William Henry Bragg e William Laurence Bragg conseguiram demonstrar matematicamente as condições de difração de raios-X experimental. Analisando a Figura 9, podemos entender melhor a equação da Lei de Bragg ao ver que os feixes de raios-X incidem no cristal em um ângulo  $\theta$  com todos os planos e interagem com os átomos B, E e H. Portanto, cada plano do conjunto ( $hkl$ ) pode ser considerado como um plano de espalhamento separado. Observem que na linha BJL as ondas estão em fase, pois essa linha é paralela a ADG. Observe também que a diferença entre as ondas ABC e DEF é  $JE + EK$ .

Para que ocorra a difração, as ondas devem estar em fase em BKM. Para isto a distância precisa ter um número inteiro de comprimentos de onda:

$$JE + EK = n\lambda, \quad (7)$$

onde  $n$  é um valor inteiro e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente. A diferença do caminho gerado entre os planos vizinhos paralelos (JE e EK) é determinado pela distância interplanar:

$$JE = EK = d \operatorname{sen} \theta. \quad (8)$$

A diferença total será 2 vezes a diferença entre os planos, pois temos o percurso JE e EK. Assim, temos a Lei de Bragg:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda. \quad (9)$$

Observe que para que a radiação difratada resulte em uma interferência construtiva das ondas deve satisfazer à Lei de Bragg. Caso contrário, ocorrerá uma interferência destrutiva [85–88].

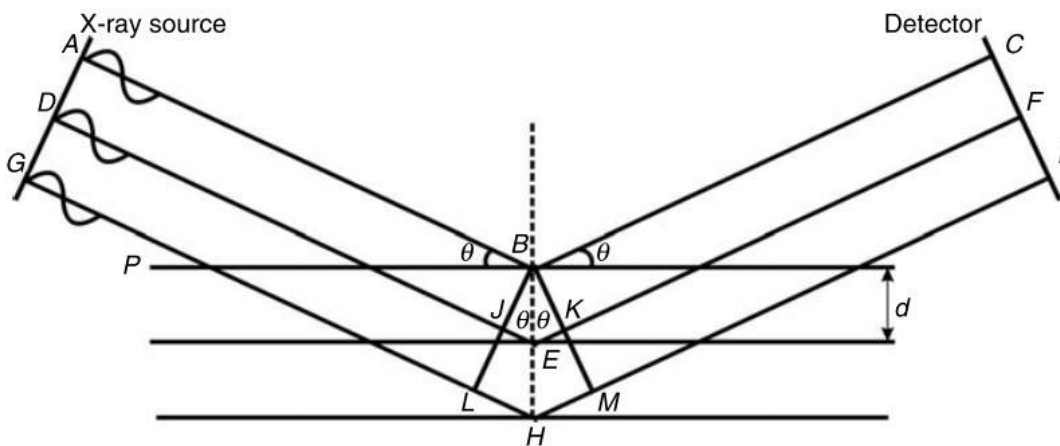


Figura 9. Ilustração da reflexão de Bragg de um conjunto de planos paralelos [85].

A difração de raios X em pó (DRX) oferece um método conveniente para caracterizar materiais através das suas estruturas cristalinas constituintes. Quando um cristal contendo matrizes de repetição regular de átomos é irradiado por um feixe de raios-X monocromático, ele gera uma impressão digital única, sob a forma de picos de difração, podendo ser utilizada nas ciências naturais, ciências dos materiais, ciência farmacêutica, geologia, petroquímica, engenharia, metalurgia, ciência forense, arqueologia e nanomateriais [85,89]. Para o estudo de cristais de aminoácidos essa técnica pode identificar

polimorfos [45], grau de cristalinidade [36] e identificar mudanças na estrutura cristalina variando parâmetros como temperatura e pressão [25,52,90].

O método de Rietveld (MR) é uma poderosa ferramenta no refinamento de estruturas cristalinas, desenvolvido segundo o método matemático dos mínimos quadrados, baseado nos dados de difração de raios-X ou de nêutrons de materiais cristalinos na forma de policristais. Para analisar a convergência do refinamento são definidos índices de discordâncias a partir das intensidades calculadas e observadas, onde ao final do refinamento, esses índices devem convergir a valores próximos ou iguais a 1, quando o padrão de difração calculado se ajusta de forma ideal ao observado. As medidas quantitativas de energia da intensidade integrada dos picos difratados são essenciais para uma boa qualidade do refinamento [91–94]. A intensidade integrada pode ser calculada pela equação apresentada abaixo:

$$Y_{ci} = S \sum Y_{ci} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A S_r E + Y_{bi}, \quad (10)$$

sendo:

$Y_{bi}$ : intensidade calculada no  $i$ -ésimo passo,

S: fator de escala,

$k$ : representa os índices de Miller (hkl) para as reflexões de Bragg,

$L_k$ : inclui o fator de polarização, fator de Lorentz e o fator de multiplicidade,

$F_k$ : fator de estrutura para a  $k$ -ésima reflexão de Bragg,

$\Phi$ : função de perfil,

$P_k$ : função da orientação preferencial,

A: fator de absorção,

$S_r$ : fator de rugosidade da superfície

E: fator de extinção

$Y_{bi}$ : intensidade do ruído de fundo (*background*) medida no  $i$ -ésimo passo.

O MR é aplicado na quantificação de fases, através da concentração em massa para cada fase presente na amostra, ajustes de parâmetros da célula unitária e estudos estruturais como posições atômicas e tamanhos dos cristalitos.

## **2.4 Análise térmica**

A Termogravimetria (TG) registra continuamente a massa da amostra em uma atmosfera controlada em função da temperatura e/ou do tempo, indicando perda de massa do material em análise, podendo auxiliar na conclusão de uma possível transição de fase do cristal ou indicar a perda de moléculas de água pela estrutura cristalina. A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é medida em função da temperatura enquanto a amostra e a referência são submetidas a temperaturas controladas que indicam os eventos endotérmicos e exotérmicos sofridos pelo cristal [76,95,96].

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica termodinâmica que mede a capacidade calorífica em função da temperatura. A medida é realizada detectando uma diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica pode ajudar na elucidação de transição de fase sofrida pelo cristal, além de mostrar picos que indicam eventos endotérmicos e exotérmicos, apresentando também mudanças de estado físico [76,95–97].

As análises térmicas como a Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são utilizadas para auxiliar no estudo de transição de fase de cristais de aminoácidos, mudanças de fases, perda de massa (decomposição da amostra) e detecção de eventos endotérmicos e exotérmicos. Além disso, podem estar relacionadas à determinação precisa do calor de reação, determinação de pureza, medidas de calor específico em sólidos, cristalização de materiais amorfs e formação de compostos por reações [24,38,76,95,98].

## 2.5 Estrutura do cristal de nitrato de monoglicina

O nitrato de monoglicina (MGN) possui fórmula molecular  $C_2H_6NO_2^+NO_3^-$ . Diferente dos aminoácidos neutros que apresentam forma de *zwitterion*, a MGN possui o grupo amina protonado ( $NH_3^+$ ) e o grupo carboxila sem carga formal ( $-COOH$ ); este fato deve estar relacionado ao excesso de prótons ( $H^+$ ) no preparo da solução para o crescimento dos monocristais, tendo em vista que a solução é ácida. À temperatura ambiente apresenta estrutura ortorrômbica, com quatro moléculas por célula unitária, pertencente ao grupo espacial  $P2_12_12_1$  ( $D_2^4$ ), com parâmetros de rede  $a=16,42(6)\text{Å}$ ,  $b=6,10(4)\text{Å}$ ,  $c=5,61(5)\text{Å}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  e  $V=561,91(6)\text{Å}^3$ ; possui uma massa molar de  $138,1\text{ g.mol}^{-1}$  e densidade de  $1,628\text{ g.cm}^{-3}$  [65]. A célula unitária do cristal de nitrato de monoglicina é apresentada na Figura 10 onde as moléculas são dispostas em camadas paralelas à face  $ac$  da célula. Tais camadas interagem por ligações de hidrogênio (LH) localizadas no centro da célula unitária.

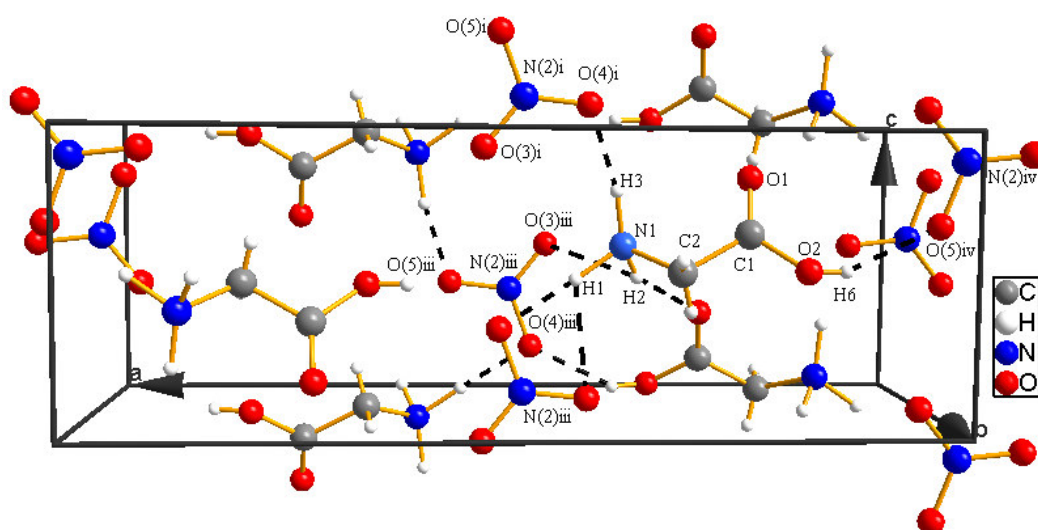


Figura 10. Célula unitária do cristal MGN visualizada na face  $ac$ .

É possível notar na Figura 10 a presença dos íons nitratos entre as moléculas de glicina, exercendo sobre o grupo  $NH_3^+$  e sobre o grupo  $COOH$  uma atração eletrostática firmada pelas ligações de hidrogênio. Além disso, podemos observar com o auxílio da Figura 11, que os íons nitrato encontram-se em eixos paralelos, porém, a orientação dos oxigênios se dá entre dois íons consecutivos de forma alternada, tal disposição deve ser devido à densidade eletrônica dos átomos de oxigênio gerando repulsão eletrostática sendo esta a conformação que mantém a estrutura cristalina mais estável.

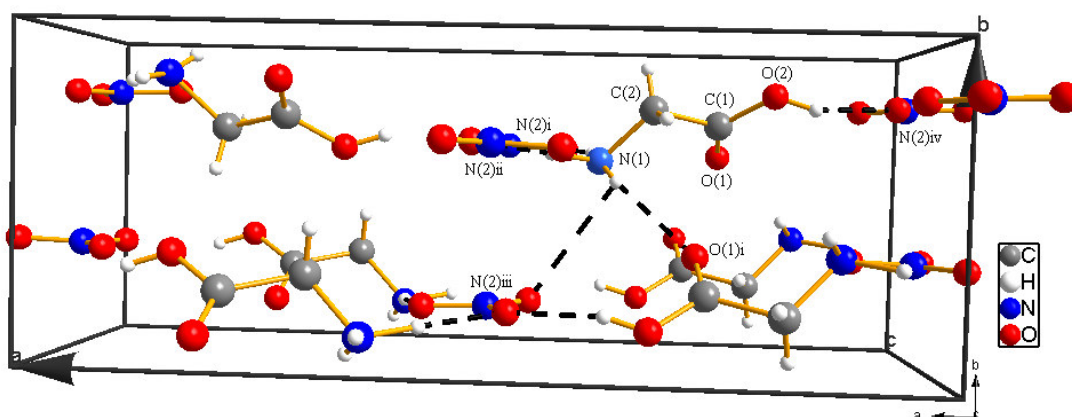


Figura 11. Célula unitária do cristal MGN visualizada na face ab.

Ao analisar a estrutura da MGN, podemos observar um cátion de glicina ligado a quatro ânions nitratos ( $NO_3^-$ ) e a dois cátions de glicina adjacentes. Assim, os cátions amina ( $NH_3^+$ ) e o grupo hidroxila do carbono 1 são doadores de elétrons, enquanto o ânion nitrato e o oxigênio da carbonila pertencente ao carbono do cátion glicina ( $C=O$ ) são aceitadores.

A Figura 12 apresenta a molécula de nitrato e a molécula de glicina os hidrogênios pertencentes ao cristal de MGN e logo abaixo seguem as denominações dos átomos para melhor entendermos a estrutura:

- Nitrogênio do cátion glicina estudado: N(1);
- Hidrogênios do cátion glicina estudado: H(1), H(2) e H(3) formam o cátion  $NH_3^+$ , H(4) e H(5) estão ligados ao carbono 1 e H(6) está ligado ao oxigênio do grupo carboxila(COOH);
- Os cátions glicina adjacentes ao cátion colocado como referência foi identificado com a letra i, por exemplo: N(1)i, O(1)i e H(6)i.
- ânion nitrato i, N(2)i, possui os oxigênios com as denominações O(3)i, O(4)i e O(5)i;
- ânion nitrato ii, N(2)ii: possui os oxigênios com as denominações O(3)ii, O(4)ii e O(5)ii;
- ânion nitrato iii, N(2)iii: possui os oxigênios com as denominações O(3)iii, O(4)iii e O(5)iii;
- ânion nitrato iv, N(2)iv: possui os oxigênios com as denominações O(3)iv, O(4)iv e O(5)iv.

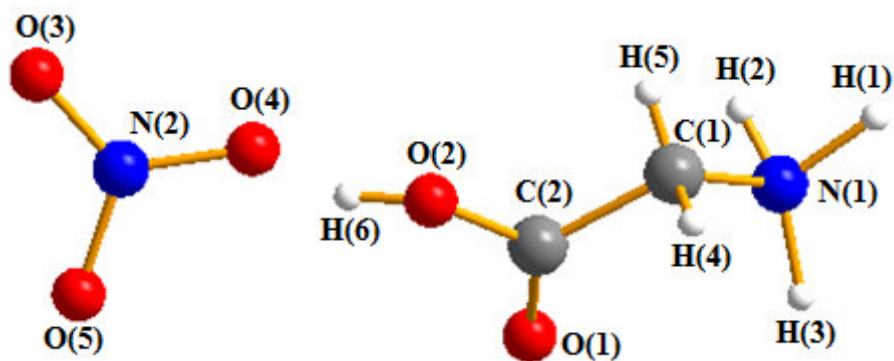


Figura 12. Representação da fórmula estrutural da MGN.

De acordo com a Figura 13 observa-se que o H(1) participa de uma ligação de hidrogênio bifurcada envolvendo O(4)ii e o O(5)ii; as interações de hidrogênio N(1)-H(1)---O(4)ii e N(1)-H(1)---O(5)ii possuem 2,30 e 1,74 Å de comprimento e ângulos de 119° e 178°, respectivamente.

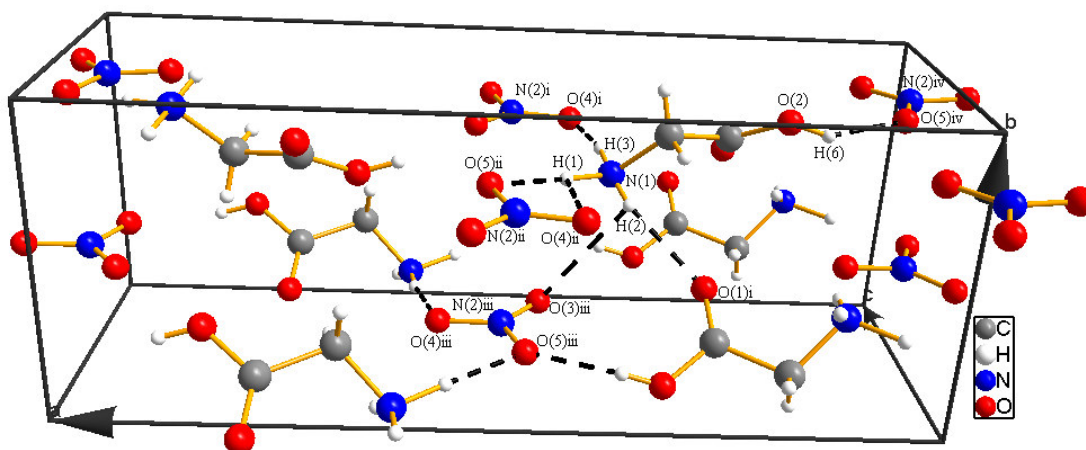


Figura 13. Ilustração da célula unitária da MGN com as ligações de hidrogênio da rede.

Por outro lado, o H(2) liga-se a um ânion nitrato e a um grupo carboxila de um cátion glicina adjacente, N(1)-H(2)---O(3)iii e N(1)-H(2)---O(1)i; os comprimentos dessas interações são 2,63 e 2,28 Å, com ângulo N(1)-H(2)---O(3)iii de 114° e N(1)-H(2)---O(2)i de 140°.

O H(3) do cátion glicina liga-se ao O(4)i, notação N(1)-H(3)---O(4)i. Essa ligação de hidrogênio possui um comprimento de 1,72 Å e o ângulo da ligação N(1)-H(3)---O(4)i é 169°. O quarto ânion nitrato ligado ao cátion glicina interage com o



H(6), com a interação O(2)-H(6)----O(5)<sup>iv</sup>. O comprimento dessa ligação é de 1,93 Å e possui ângulo de ligação O(2)-H(6)----O(5)<sup>iv</sup> igual a 147°.

Além da interação realizada N(1)-H(2)---- O(2)<sup>i</sup> com uma glicina adjacente, o cátion glicina pode realizar uma interação do O(1) com o grupo  $NH_3^+$  de um outro cátion glicina adjacente, podendo ocorrer a interação O(1)----H(2)<sup>ii</sup>-N(1)<sup>ii</sup>.

Além das interações dos cátions de glicina, vale-se ressaltar a importância dos ânions nitrato para a composição da rede cristalina. Pela ação dos oxigênios como aceptadores de ligações de hidrogênio, os ânions nitrato podem interagir até com cinco cátions de glicina simultaneamente através das ligações de hidrogênio (Figura 13). Isso ocorre quando os átomos de oxigênio do íon nitrato são aceptadores de duas ligações de hidrogênio. Analisando a célula unitária, o O(3) age como um aceptador de uma interação de hidrogênio bifurcada, portanto, uma interação fraca, com o grupo  $NH_3^+$  (N----O = 3,06 ângstroms). O O(4) age como aceptador de duas ligações de hidrogênio do grupo  $NH_3^+$ , uma normal (~2,79 ângstroms) e uma bifurcada (~3,01 ângstroms). Enquanto isso, o O(5) interage por duas ligações de hidrogênio normais, uma com o grupo  $NH_3^+$  (2,87 ângstroms) e outra com o O(2) do grupo carboxila (2,65 ângstroms)[65]. Porém, em alguns casos, o O(5) forma uma interação bifurcada com o grupo  $NH_3^+$ , como na própria MGN, por exemplo.

Tabela 1. Ligações de hidrogênio do cristal de MGN [65].

Ligações	r(N----O)	r(O----H)	$\alpha(N-H----O)$
N(1)-H(1)----O(4) <sup>ii</sup>	3,011 Å	2,30 Å	119°
N(1)-H(1)----O(5) <sup>ii</sup>	2,873 Å	1,74 Å	178°
N(1)-H(2)---- O(3) <sup>iii</sup>	3,057 Å	2,63 Å	114°
N(1)-H(2)---- O(1) <sup>i</sup>	2,896 (12) Å	2,28 Å	140°
N(1)-H(3)----O(4) <sup>i</sup>	2,792 Å	1,72 Å	169°
O(2)-H(6)----O(5) <sup>iv</sup>	2,648 Å	1,93 Å	147°

Um estudo do  $\alpha(\text{N-H}\cdots\text{O})$  das ligações de hidrogênio intermoleculares de vários cristais apresentaram um valor médio de  $161,2(3)^\circ$  e o  $r(\text{N}\cdots\text{O})$  foi calculada a média de 2,892 ângstroms [99].

Assim, uma alteração na rede cristalina deve mudar as interações dos íons nitratos com os cátions glicina, pois além de se ligar a um ou dois cátions no mesmo plano cristalográfico, os íons nitratos se ligam a cátions glicina de outros planos, podendo, assim, ocorrer movimentos de translação e libração dos íons nitratos (Figura 13)[66].

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

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

#### 3.1 Crescimento de monocristais de nitrato de monoglicina

A solução para crescimento de monocristais de nitrato de monoglicina (MGN) foi preparada utilizando-se glicina 98% (Sigma-Aldrich) solubilizada em ácido nítrico 65 % (VETEC) com posterior adição de água destilada. Foi realizada uma mistura equimolar dos dois reagentes (proporção 1:1). A temperatura foi controlada em 50 ° C e o pH da solução foi medido quando a mesma estava preparada. Em seguida, o recipiente contendo a solução foi tampado com papel filme que, em seguida, foi perfurado e colocado na bancada da sala de crescimento de cristais, mantida a 25 °C.

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

Para a análise de DRX, o cristal foi macerado e colocado em uma lâmina específica. A medida foi realizada em um difratômetro *Rigaku* Modelo: Miniflex II empregando radiação Cu K<sub>α1</sub> ( $\lambda=1.5418$  angstrom) para confirmar os parâmetros de rede e a cristalinidade do material. A intensidade dos picos de difração foi registrada no intervalo  $\theta$ -2 $\theta$  de 2 a 60° com passos de 0,02° e 2 segundos de aquisição por passo. O passo de 0,02° de aquisição resulta em uma boa resolução para a medida [85]. Em seguida, foi utilizado banco de dados cristalográfico para comparar e confirmar a estrutura cristalina. Após confirmada a estrutura

do cristal preparado, foi realizada uma análise de DRX de 10 a 40°  $\theta$ -2 $\theta$ , região com maior quantidade de picos de difração característico do cristal, com intervalos de 0,02° e tempo de aquisição de 5 segundos por passo. Em seguida, este dado foi utilizado para o refinamento Rietveld, através do programa GSAS [100].

### 3.3 Análise térmica

As análises de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA) em um equipamento da marca Shimadzu modelo DTG-60, com balança do tipo "TOP PLAN" de guia diferencial paralela, na faixa de temperatura de 20 a 500 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min. Foi utilizada uma massa de 7,421 mg da amostra para a realização da medida.

As curvas DSC foram obtidas no equipamento de análise térmica Shimadzu modelo DSC-60. A razão de aquecimento foi de 10 °C.min<sup>-1</sup> e como gás de purga utilizou-se gás nitrogênio (N<sub>2</sub>), com vazão de 100 mL.min<sup>-1</sup>. Foi estudada a faixa de temperatura de 25 a 500 °C. A massa utilizada para a realização da medida foi de 4,30 mg.

### 3.4 Medidas de espalhamento Raman

Os espectros Raman à temperatura ambiente foram obtidos utilizando um espectrômetro triplo da Princeton Instruments modelo Trivista 557 operando na configuração subtrativa e equipado com detector CCD (dispositivo sensível à carga) resfriado por termoeletricidade pelo efeito Peltier. Um laser de íons hélio-neônio operando na linha de 632,8 nm foi utilizado como fonte de excitação. As fendas foram ajustadas a fim de se obter uma resolução espectral de 2 cm<sup>-1</sup> (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). A amostra olicristalina foi colocada em tubo de vidro para análise em uma geometria de espalhamento coletada em 90°.



Figura 14. Espectrômetro Princeton utilizado para as medidas de Espalhamento Raman.

A configuração no modo subtrativo do equipamento da Princeton funciona da seguinte maneira: quando a luz espalhada pela amostra entra pela fenda  $S_1$ , ela é dispersa pela grade de difração  $G_1$ . A fenda  $S_{1,2}$  dispersa parte da luz e seleciona somente a luz em uma faixa espectral entre  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ . A grade  $G_2$  recombina toda a luz dispersada que passou pela fenda  $S_{1,2}$  e a focaliza no meio da fenda  $S_{2,3}$ , produzindo novamente uma luz policromática limitada à faixa espectral já selecionada. A grade  $G_3$  dispersa toda essa luz no detector.

A fenda  $S_{1,2}$  no modo subtrativo geralmente é relativamente aberta, para permitir a passagem da faixa espectral desejada. Porém, a fenda  $S_{2,3}$  é usualmente muito estreita, isso garante uma elevada rejeição de luz difusa (Figura 15).

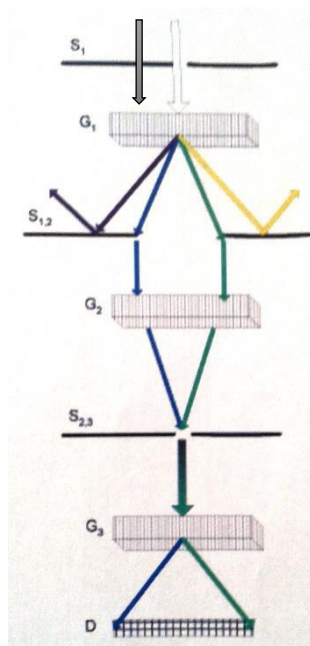


Figura 15. Esquema da análise da luz espalhada pela amostra.

O espectrômetro possui um sistema triplo (Figura 16) que aperfeiçoa a qualidade da luz espalhada, chegando ao detector uma radiação de alta qualidade. Além disso, esse equipamento possui uma elevada capacidade de rejeição de luz difusa, assim, podemos obter espectros próximos a  $5\text{ cm}^{-1}$  da linha de espalhamento Rayleigh, ou seja, podemos obter uma maior faixa dos modos de rede, quando comparado a outros equipamentos disponíveis no mercado. É possível, dependendo da escolha das grades e fendas, programar o equipamento para medir espectros a partir de  $5\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, possui uma torre com três grades que podem ser alternadas e colimadores que otimizam a qualidade espectral.

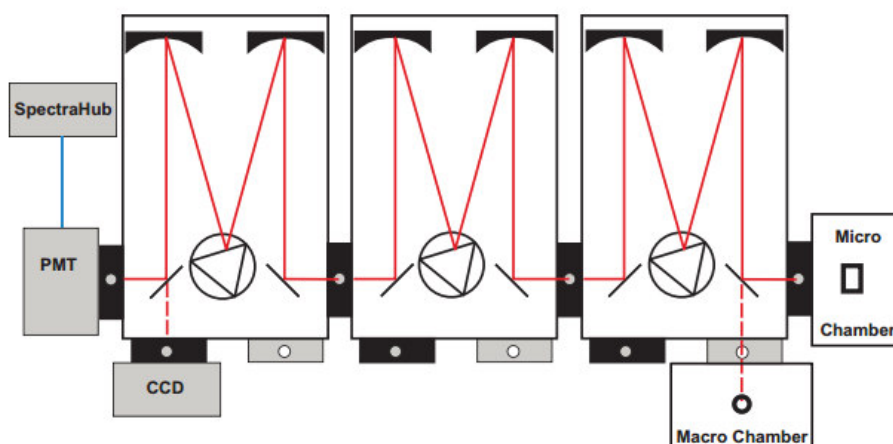


Figura 16. Ilustração do espectrômetro Princeton Trivista 577.

#### 3.4.1 Medidas de espalhamento Raman a altas pressões

Para as medidas a altas pressões foi utilizado o espectrômetro Horiba Jobin Yvon Triplemate 64000 equipado com CCD resfriada a nitrogênio líquido. As fendas foram ajustadas para a obtenção de uma resolução espectral de  $2\text{ cm}^{-1}$ . O equipamento possui um sistema micro-Raman com um microscópio Olympus BH40 equipado com uma lente objetiva de 50x. A fonte de excitação foi um laser de semicondutor Nd:YVO<sub>4</sub>, modelo Verdi V-5 da Coherent na linha de 532 nm coletado na geometria de retroespalhamento ou *backscattering* (Figura 17). Foi utilizado um monocristal para análise a altas pressões.



Figura 17. Espectrômetro Jobin Yvon T 64000 utilizado para as medidas a altas pressões.

Para as medidas de altas pressões hidrostáticas foi utilizada uma célula de pressão a extremos de diamantes do tipo NBS (National Bureau of Standards) (Figura 18). Tal célula é usada, geralmente, em experiências nas quais a geometria de espalhamento é de retroespalhamento, a qual foi aquela utilizada no nosso trabalho. Para facilitar a focalização da luz do laser sobre o rubi, no momento de se calibrar o valor da pressão no interior da célula, utilizou-se uma câmera CCD.



Figura 18. Célula de pressão hidrostática do tipo DAC utilizada nos experimentos de altas pressões.

A aplicação da pressão é realizada ao se girar o parafuso que transmite a força aplicada da alavanca para uma base ao qual está ligada ao pistão móvel, que funciona como a base do diamante (Figura 19) [101].

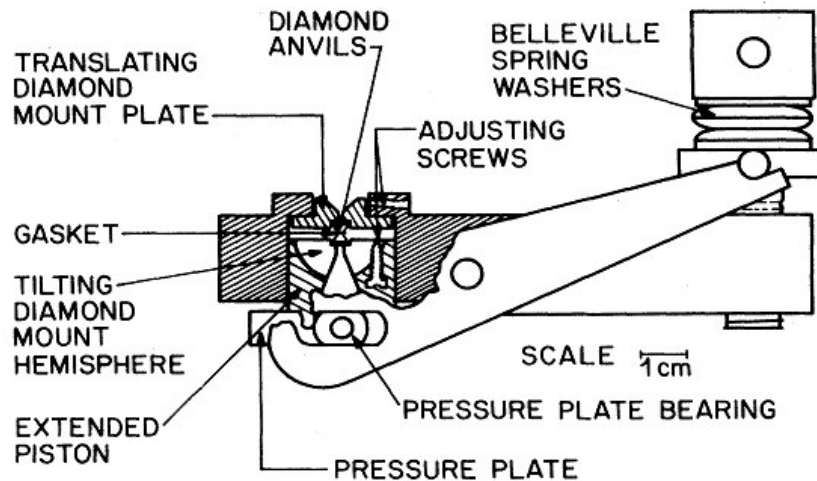


Figura 19. Visão esquemática de uma DAC.

Na montagem do experimento, uma gaxeta de aço inoxidável com diâmetro de  $146\ \mu\text{m}$  e espessura de indentação de  $49\ \mu\text{m}$  foi utilizada. Neste espaço foi colocado um pequeno cristal de MGN e o rubi, logo após foi adicionado o meio compressor (Figura 20b). Foi utilizado como meio transmissor de pressão o óleo mineral nujol, pela inércia química do mesmo com a amostra e por ser um meio hidrostático no intervalo de pressão estudado (0 a  $5,5\ \text{GPa}$ ).

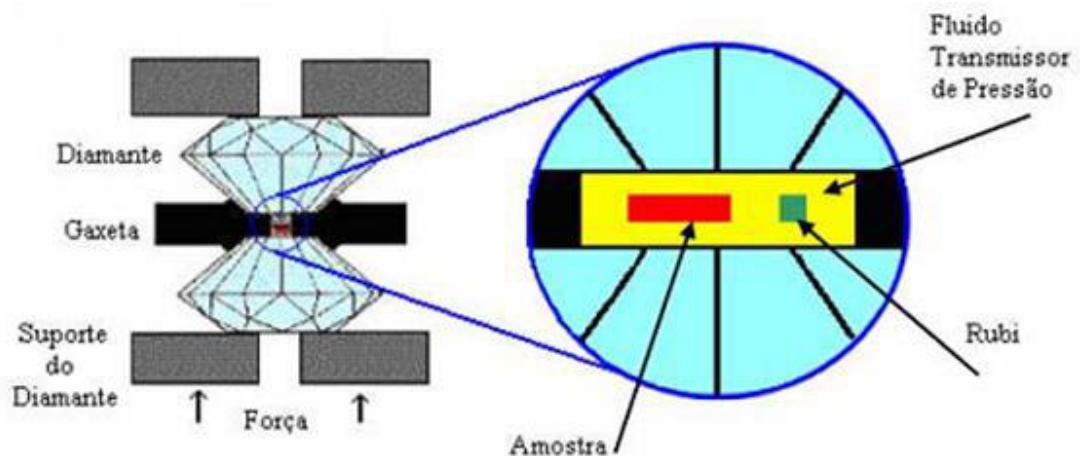


Figura 20. Ilustração esquemática de uma DAC[102].



O rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$ ) possui uma propriedade luminescente interessante até 19,0 GPa: suas linhas de luminescência deslocam  $7,53\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$  [103–105]. Essa linearidade na luminescência permite-nos calcular a pressão no interior da célula utilizando a relação matemática:

$$P_x = \frac{\omega_x - \omega_0}{7,535} \quad (10)$$

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

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo abordaremos o estudo de difração de raio X para a confirmação do crescimento do cristal objeto de estudo e compararemos os parâmetros de rede experimentais ao relatado na literatura [65]. Além disso, iremos verificar o comportamento desse cristal quando submetido a variações de temperaturas através das análises térmicas de termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. Além dessas, discutiremos os resultados de espectroscopia Raman sobre o comportamento desse material quando submetido a altas pressões.

### 4.1 Crescimento do cristal

A Figura 21 apresenta os cristais de MGN crescidos a partir de solução aquosa submetido à técnica da evaporação lenta do solvente. Esse material cresceu em solução com pH 2,6, ou seja, em solução ácida.

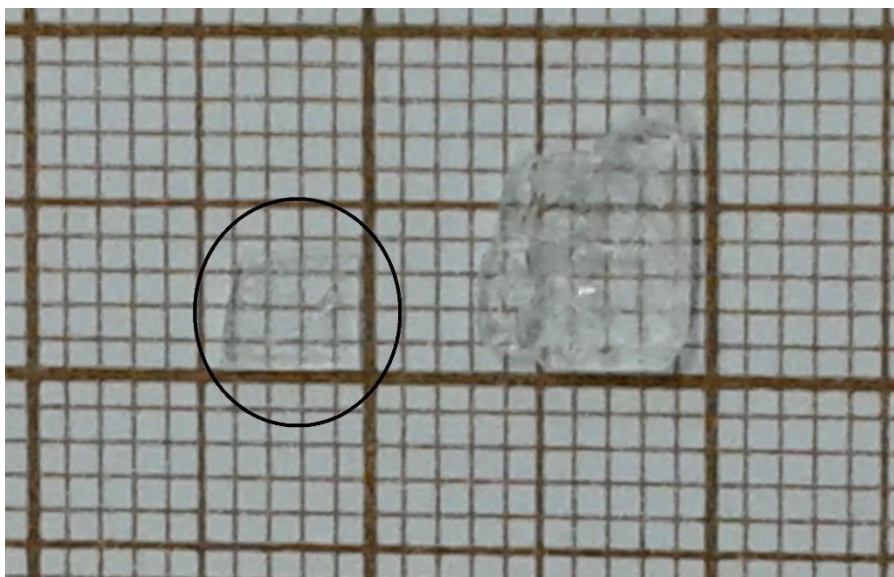


Figura 21. Cristais de MGN preparados pela técnica de evaporação lenta do solvente.

Os cristais de MGN cresceram com dimensões irregulares e com uma boa transparência. Vários autores relacionam a transparência de cristais à elevada eficiência na geração de segundo harmônico [23,38,106].

#### 4.2 Análise de difração de raios-X pelo método de pó

A Figura 22 apresenta a medida de difração de raios-X a temperatura e pressão ambiente refinada pelo método Rietveld.

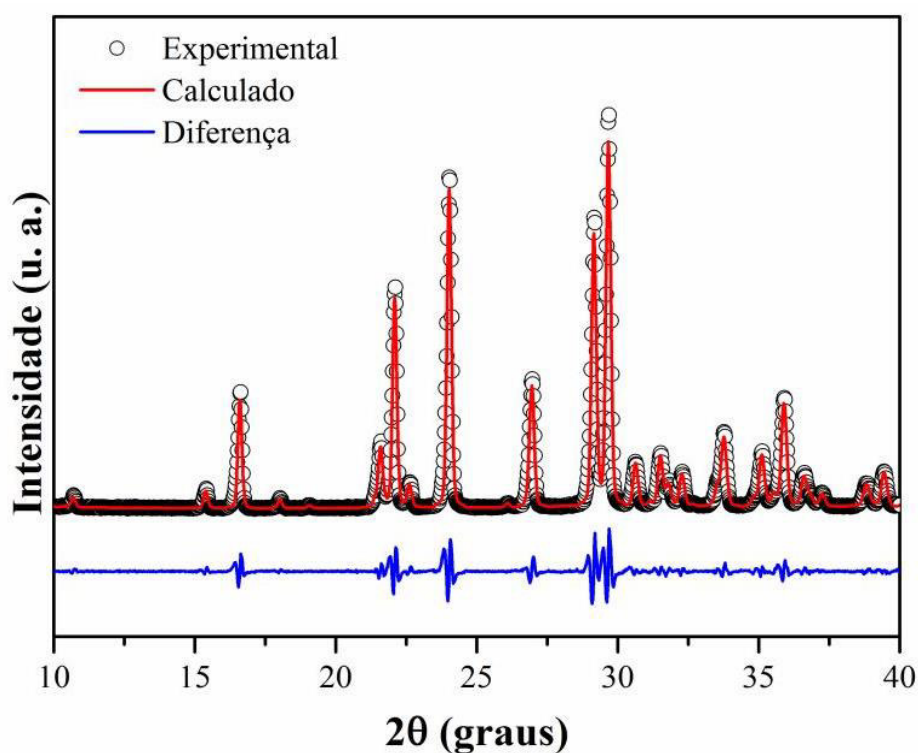


Figura 22. Gráfico refinado pelo método Rietveld da medida experimental do cristal de MGN.

As variáveis que avaliam a concordância entre as intensidades observadas e calculadas no método Rietveld foram satisfatórias, com valor para  $R_p$  de 9,32 % e  $R_{wp}$  igual a 12,22 %. A razão entre  $R_{wp}$  e  $R_p$ , conhecido como *goodness of fit* (S) possui um resultado de 1,31.

Analisando os parâmetros de rede da célula unitária, obtemos valores bastante próximos do descrito pela referência [65], conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros experimentais e teóricos da célula unitária do cristal de MGN.

<b>Dados</b>	<b>Experimental</b>	<b>Referência [65]</b>
a(Å)	16,384(4)	16,42(6)
b(Å)	6,103(5)	6,10(4)
c(Å)	5,608(6)	5,61(5)
V(Å <sup>3</sup> )	560,83(8)	561,91(6)

O cristal de MGN cristaliza-se no sistema ortorrômbico, com 4 moléculas por célula unitária. Seus dados experimentais estão de acordo com os dados disponíveis na literatura [65].

#### **4.3 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA-TGA)**

A Figura 23 apresenta a análise termogravimétrica e sua derivada para melhor analisarmos a perda de massa dos cristais de MGN. Além disso, temos no mesmo gráfico a análise térmica diferencial.

Há a ocorrência de um primeiro evento endotérmico por volta de 148 °C indicado pelo DTA; próximo a essa temperatura ocorre uma perda de massa no intervalo de 133 a 163 °C, que representa uma perda de massa de 4,9%, apresentado pela curva da primeira derivada da análise termogravimétrica. Uma segunda perda de massa, na faixa de 167 a 199 °C equivalente a 11,6% em massa do cristal.

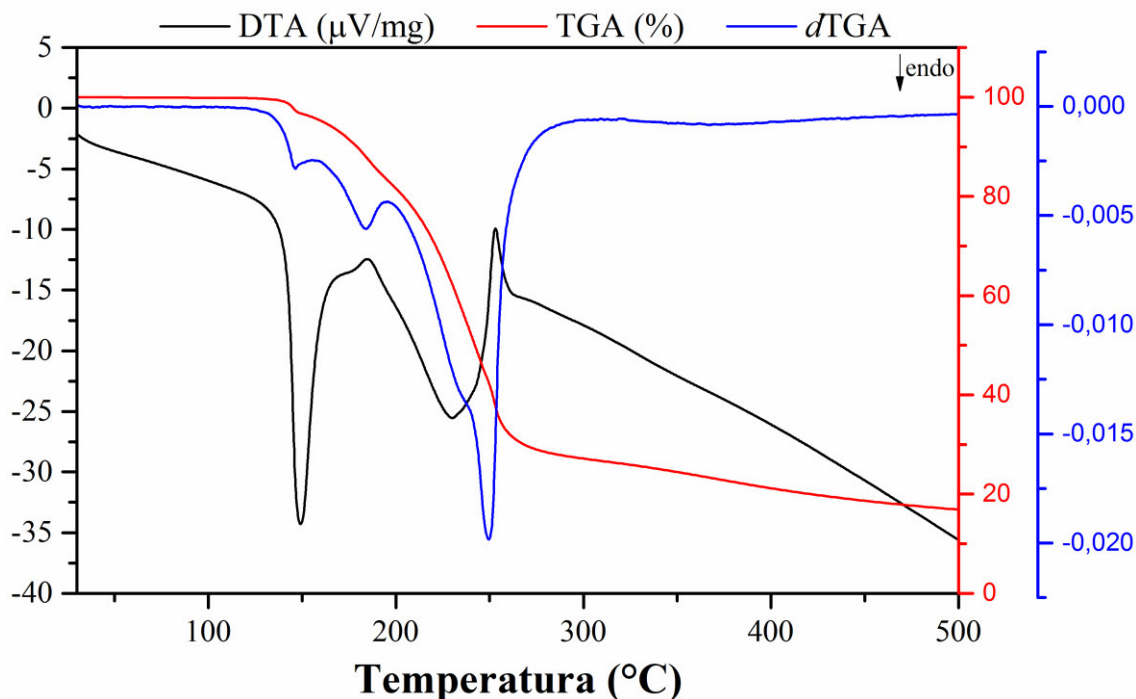


Figura 23. Análise termogravimétrica e sua primeira derivada e análise térmica diferencial do cristal MGN.

Analisando a curva do DTA, observamos que há um evento exotérmico próximo a este ponto, 185 °C. Por fim, observando a análise derivada da termogravimetria, podemos calcular uma perda de massa de 51,7% do material no intervalo de temperatura de 202°C a 274 °C. Neste mesmo intervalo, dois eventos térmicos ocorrem, por volta de 229 e 249 °C, apresentados pelo  $dDTG$ . O DTA apresenta um evento endotérmico em 230 °C seguido de um evento exotérmico em 253 °C. Podemos observar que nenhum evento térmico ocorre após 274 °C e que na temperatura final analisada ainda há material resultante da decomposição do cristal.

Além disso, não conseguimos, através dos cálculos, definir que resíduos podem estar sendo liberados durante o processo. Para tal resolução, uma análise de termogravimetria com infravermelho ou espectrômetro de massa deverá ser realizada.

#### 4.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Podemos analisar a calorimetria exploratória diferencial dos cristais de MGN na Figura 24. O primeiro evento endotérmico apresentado no gráfico em 148 °C indica a fusão do material, valor este que foi observado no DTA (148 °C). Além disso, podemos notar qualitativamente o grau de pureza do material ao observar a forma afinada deste pico endotérmico [76,95].

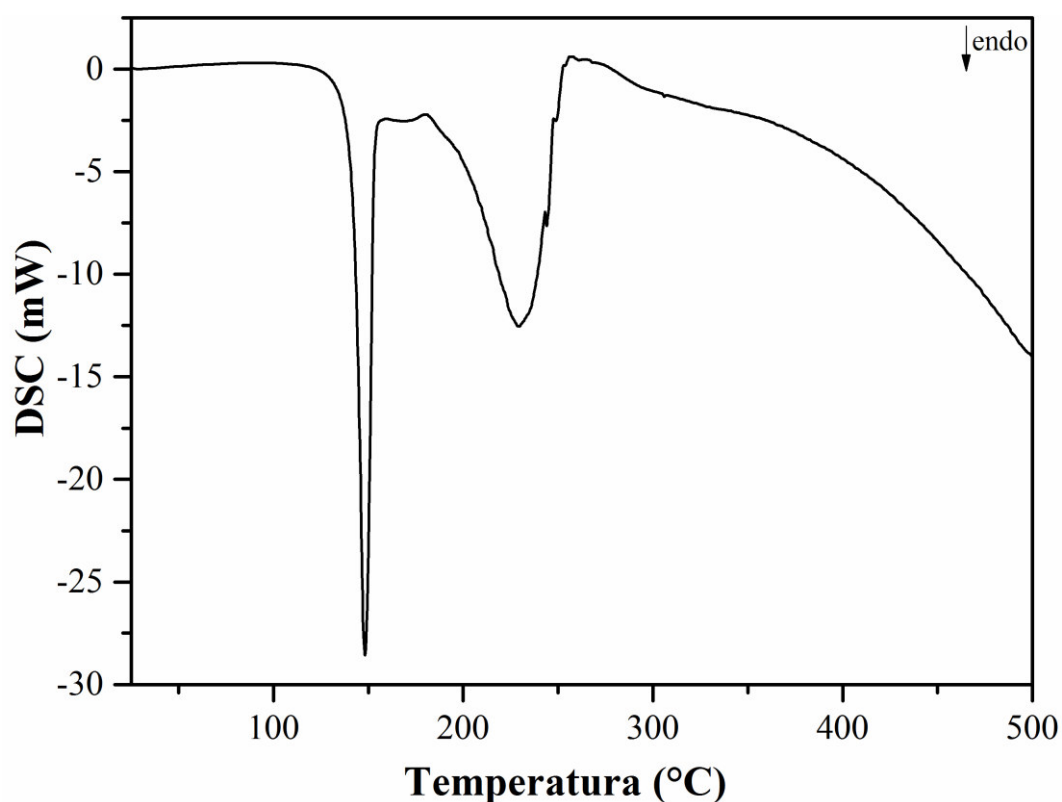


Figura 24. Calorimetria exploratória diferencial dos cristais de MGN.

Além disso, há a ocorrência de um evento exotérmico em 181 °C, valor próximo ao observado no DTA (185°C). Em 230 °C há um pico endotérmico largo que indica decomposição do material restante após a fusão, seguido de dois pequenos picos endotérmicos em 244 e 249 °C, que também devem indicar estágios de decomposição do material. Dessa forma, o cristal de MGN pode ser considerado estável até a temperatura de 115 °C.

## 4.5 Espectroscopia Raman do cristal de nitrato de monoglicina

A partir da análise do espectro Raman realizada no cristal de MGN, podemos tentar atribuir os possíveis modos normais de vibração deste cristal às bandas observadas nos espectros. Tais modos normais envolvem os grupos funcionais presentes nos aminoácidos, como por exemplo, o  $NH_3^+$  e o COOH. Moléculas de glicina e os ânions nitrato pertencem ao grupo de simetria  $C_1$ . Para o monocristal de MGN são previstos 132 modos internos decompostos nas seguintes representações irreduzíveis do grupo fator  $D_2$ :  $(27A + 27B_1 + 27B_2 + 27B_3)$  para a molécula de glicina e  $(6A + 6B_1 + 6B_2 + 6B_3)$  para o ânion nitrato. Além disso, os 24 modos de rede libracionais e 21 translacionais são distribuídos entre as representações irreduzíveis do grupo fator  $D_2$  como  $(6A + 6B_1 + 6B_2 + 6B_3)$  e  $(6A + 5B_1 + 5B_2 + 5B_3)$ , respectivamente [66].

Em cristais de aminoácidos, vários trabalhos já foram realizados com o intuito de definição dos modos de vibração, como a  $\alpha$ -glicina [43], a L-treonina [106], o nitrato de L-arginina [107], o nitrato de L-leucina [26], o nitrato de L-histidina [22,23]. Recentemente, um artigo apresentou um estudo de espectroscopia Raman utilizando luz polarizada e definiu vários modos vibracionais do nitrato de monoglicina [66], objeto de investigação do presente trabalho. Assim sendo, iremos abordar nesse capítulo essas atribuições e compará-las com outros cristais de aminoácidos.

### 4.5.1 Região de 30 a 600 $cm^{-1}$

Na primeira região geralmente estudada na espectroscopia Raman tem-se os modos de vibração que são classificados como modos externos ou modos de rede. Esses modos são classificados até 200  $cm^{-1}$  e são modos relativos à vibração de toda a rede cristalina, por isso são modos importantes para a detecção de transições de fase estrutural em cristais.

A Figura 25 mostra os espectros Raman do cristal de MGN na faixa de 30 a 600  $cm^{-1}$ . Na região de baixo número de onda, podemos identificar os modos relativos às vibrações do ânion nitrato ( $NO_3^-$ ). Como este ânion está interligado a toda a rede cristalina através de LHs, parte dos seus modos são identificados nessa região. Para assegurar esta

atribuição, foi reportado o estudo das propriedades estruturais do nitrato de potássio ( $KNO_3$ )[108]. Este composto, na sua forma cristalina, possui átomos de  $K^+$  e  $NO_3^-$ , tornando-se uma possível referência para o nosso trabalho. Outros autores estudaram as propriedades vibracionais através de espectroscopia Raman de outros aminoácidos com ânions nitratos na estrutura, como o nitrato de arginina [107], nitrato de histidina [22] e nitrato de leucina [26], porém não houve a atribuição de modos na região de baixa frequência. No entanto, um trabalho recente definiu os modos de rede do cristal de MGN [66], atribuindo-os às vibrações de translação e libração dos ânions  $NO_3^-$ . O presente trabalho utilizará este artigo mais recente como principal referência para atribuição dos modos do cristal de MGN. Segundo este trabalho as bandas em 43, 107 e 125  $cm^{-1}$  são associadas aos movimentos translacionais e aquelas em 66, 76 e 86  $cm^{-1}$  aos movimentos libracionais dos ânions  $NO_3^-$ . Além disso, precisa-se destacar que as relações destes modos vibracionais incluem as interações entre os cátions glicina e o ânion nitrato e as vibrações da molécula de glicina na rede cristalina.

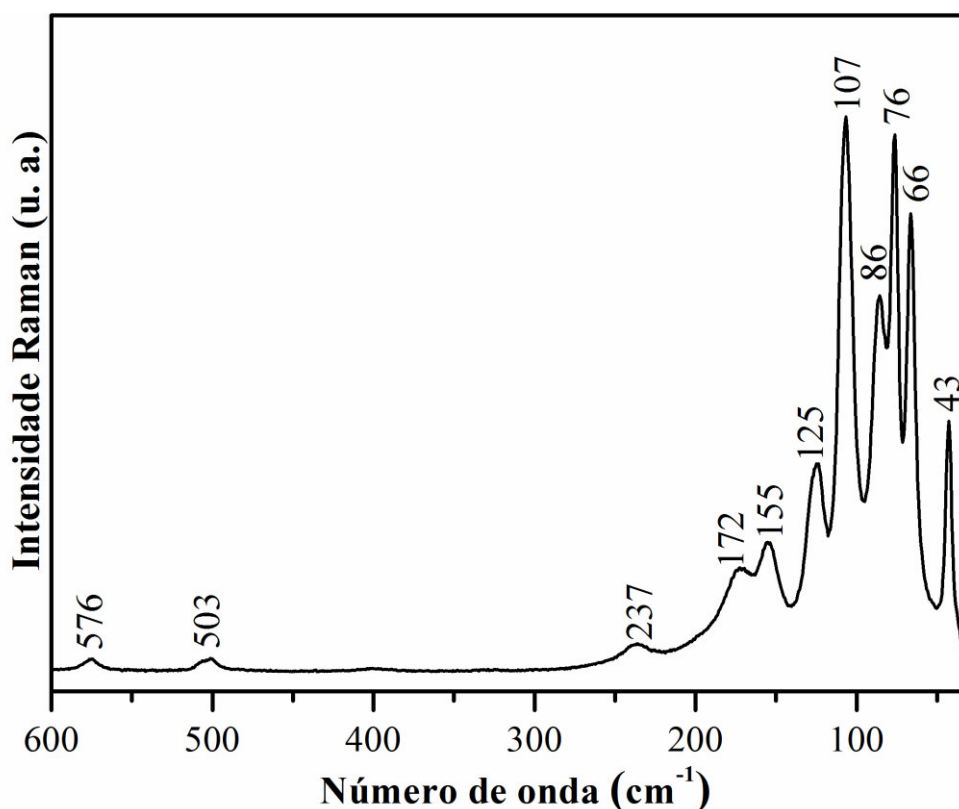


Figura 25. Espectros Raman do cristal de nitrato de monoglicina à temperatura e pressão ambiente na região de 30-600  $cm^{-1}$ .

A banda de baixa intensidade em 503  $cm^{-1}$  foi identificada como uma torção do  $NH_3^+$  {tors( $NH_3^+$ )} pela referência [66] com uma certa dúvida, pois essa vibração ocorre, geralmente, em valores menores de número de onda em outros cristais de aminoácidos. Na



treonina esse modo foi associado à banda em  $490\text{ cm}^{-1}$  [106] e na  $\alpha$ -glicina essa torção ocorre na faixa de  $485\text{-}490\text{ cm}^{-1}$  [43]. A banda em  $576\text{ cm}^{-1}$  é identificada à deformação angular do grupo carboxila  $\{\delta(\text{COOH})\}$ , outra atribuição que gera uma certa dúvida devido à ocorrência dessa vibração em número de onda maiores em outros cristais de aminoácidos. Na treonina essa atribuição é associada à banda em  $768\text{ cm}^{-1}$  [106] e na  $\alpha$ -glicina em  $696\text{ cm}^{-1}$  [43].

Podemos explicar esse fato como consequência da forma iônica dos aminoácidos. A MGN possui cátions de glicina que interagem com ânions nitrato, favorecendo um aumento na coesão entre os grupos  $\text{NH}_3^+$  e  $\text{NO}_3^-$  quando comparado à interação envolvendo somente o aminoácido na forma de *zwitterion*. Isso propicia um aumento na frequência da vibração de torção do  $\text{NH}_3^+$ . No caso da deformação do grupo carboxila, na MGN este grupo tem uma menor interação na rede, pois só possui a densidade eletrônica própria do grupo e não possui uma carga como na  $\alpha$ -glicina e treonina, nas quais as moléculas estão na forma de *zwitterion*, ou seja, o grupo carboxila está carregado negativamente e interage eletrostaticamente com a região carregada positivamente da molécula, o grupo  $\text{NH}_3^+$ .

#### 4.5.2 Região de $650\text{ a }1150\text{ cm}^{-1}$

Os espectros Raman à temperatura ambiente do cristal de MGN na região de  $650\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$  são apresentados na Figura 26. Nessa região, começamos por assinalar a banda em  $666\text{ cm}^{-1}$  como associada ao *rocking* do grupo  $\text{COOH}$   $\{\rho(\text{COOH})\}$ . As bandas em  $711$  e  $739\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento dos ânions nitrato  $\{\nu_4(\text{NO}_3^-)\}$ . No nitrato de L-arginina hidratada esta atribuição é associada a uma banda em  $713\text{ cm}^{-1}$  e na dinitrato L-arginina em  $714\text{ cm}^{-1}$  [107]. A vibração de estiramento simétrico do esqueleto é atribuída à banda em  $871\text{ cm}^{-1}$   $\{\nu_s(\text{CCN}^+)\}$  e a banda em  $915\text{ cm}^{-1}$  é caracterizada pelo *rocking* do  $\text{CH}_2$   $\{\rho(\text{CH}_2)\}$ . Na  $\alpha$ -glicina essa banda é assinalada em  $922\text{ cm}^{-1}$  [109] e em  $895\text{ cm}^{-1}$  na L-glutamina [110].

A banda intensa em  $1044\text{ cm}^{-1}$  é associada ao estiramento do grupo nitrato  $\{\nu_1(\text{NO}_3^-)\}$ . No nitrato de L-arginina hidratada esta atribuição se dá em  $1048\text{ cm}^{-1}$  e na dinitrato de L-arginina em  $1044\text{ cm}^{-1}$  [107]. No nitrato de L-leucina este modo é associado à banda em  $1053\text{ cm}^{-1}$  [26]. Em  $1051\text{ cm}^{-1}$  temos uma banda associada ao estiramento

antissimétrico do esqueleto  $\text{CCN}^+$   $\{\nu_a(\text{CCN}^+)\}$ . Na  $\alpha$ -glicina, observa-se o modo de estiramento antissimétrico do esqueleto em  $1035\text{ cm}^{-1}$  [43].

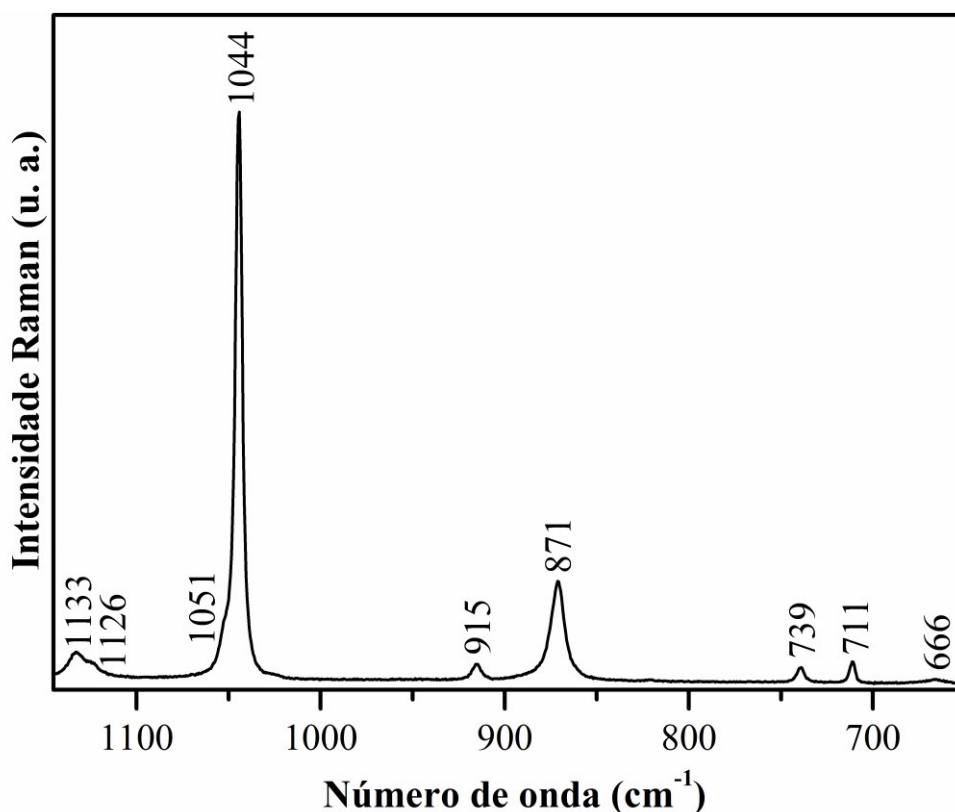


Figura 26. Espectros Raman do cristal de MGN à temperatura e pressão ambiente na faixa de  $650\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ .

A banda em  $1126\text{ cm}^{-1}$  é associada à deformação fora do plano da ligação de hidrogênio entre o grupo  $\text{NH}_3^+$  e o cátion glicina adjacente  $\{\gamma[\text{N}(1)\text{-H}(2)\text{---O}(1)^i]\}$ . A banda observada em  $1133\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração fora do plano do cátion glicina com o grupo nitrato  $\{\gamma[\text{N}(1)\text{-H}(3)\text{---O}(4)^i]\}$ .

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

Na Figura 27 é apresentado o espectro do cristal de MGN à temperatura e pressão ambiente. A banda em  $1225\text{ cm}^{-1}$  é associada ao estiramento COH  $\{\nu(\text{COH})\}$  e ao *scissoring* do grupo hidroxila  $\{\delta(\text{OH})\}$ . No dinitrato de L-arginina este modo é assinalado em  $1259\text{ cm}^{-1}$  [107].

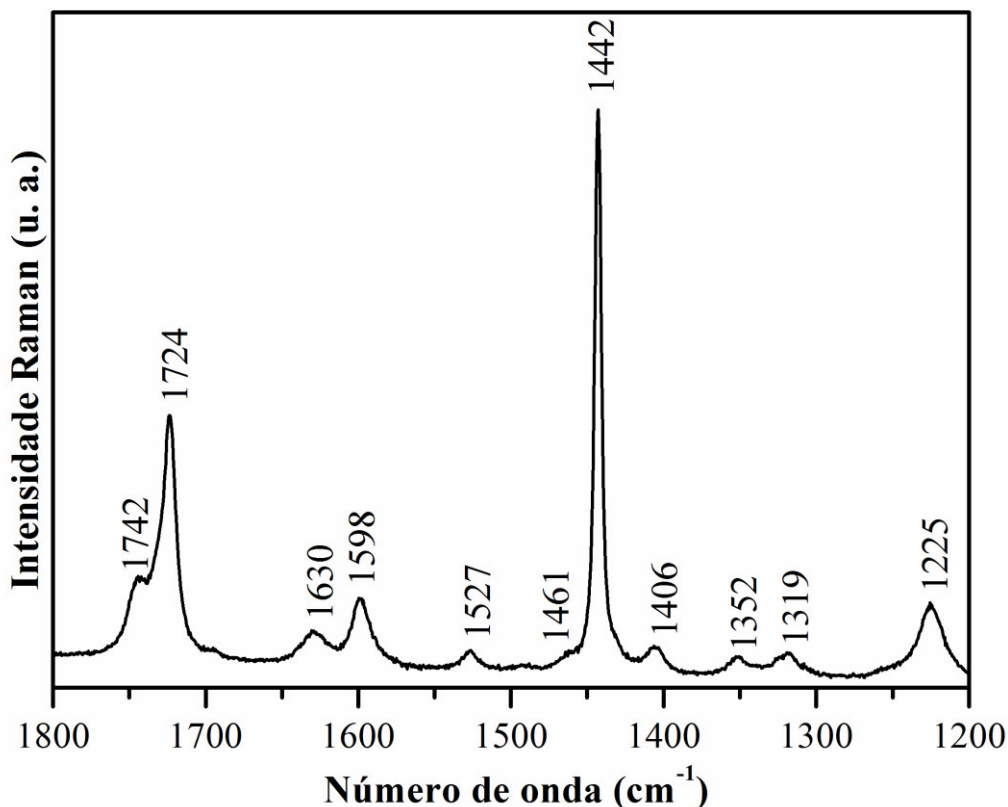


Figura 27. Espectros Raman do cristal de nitrato de monoglicina à temperatura e pressão ambiente na região de 1200-1800  $\text{cm}^{-1}$ .

Em  $1319 \text{ cm}^{-1}$  tem-se uma banda associada ao *twisting* do  $\text{CH}_2$   $\{\tau(\text{CH}_2)\}$ . Na  $\alpha$ -glicina essa atribuição foi observada em  $1324 \text{ cm}^{-1}$  [43] e na treonina foi observada uma deformação do grupo  $\text{CH}_2$  em  $1318 \text{ cm}^{-1}$  [106]. A banda em  $1352 \text{ cm}^{-1}$  foi associada ao estiramento do grupo nitrato  $\{\nu_3(\text{NO}_3^-)\}$ . Para a banda observada em  $1442 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída a deformação do  $\text{CH}_2$   $\{\delta(\text{CH}_2)\}$ . Na treonina esta atribuição foi associada à banda em  $1457 \text{ cm}^{-1}$  [106], na  $\alpha$ -glicina há atribuições a vibrações de deformação simétrica  $\text{CH}_3$  em  $1439$  e  $1455 \text{ cm}^{-1}$  [43]. Na glutamina a deformação  $\text{CH}_2$  é atribuída à banda em  $1450 \text{ cm}^{-1}$  [110].

A banda em  $1527 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à deformação angular ou *scissoring* da ligação de hidrogênio formada pelo ânion  $\text{NO}_3^-$  com o cátion glicina  $\{\delta[\text{N}(1)\text{-H}(2)\text{----O}(1)^i]\}$ . As bandas em  $1598$  e  $1630 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao *scissoring* da ligação de hidrogênio formada pelo ânion  $\text{NO}_3^-$  com o cátion  $\text{NH}_3^+$ ,  $\{\delta[\text{N}(1)\text{-H}(3)\text{----O}(4)^i]\}$  e  $\{\delta[\text{N}(1)\text{-H}(1)\text{----O}(5)^{ii}]\}$ , respectivamente. A banda em  $1724 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída a um estiramento do grupo carbonila  $\{\nu(\text{C=O})\}$ . No dinitrato de L-arginina este estiramento foi associado à banda em  $1736 \text{ cm}^{-1}$  [107]. A banda em  $1743 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C–C  $\{\nu(\text{CC})\}$ .

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

A região de alta frequência dos espectros Raman do cristal de MGN, 2800-3200  $\text{cm}^{-1}$  é apresentada na Figura 28. À banda em 2914  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída um modo relacionado ao estiramento da ligação de hidrogênio entre o cátion amina e um grupo nitrato  $\{v[\text{N}(1)\text{-H}(3)\text{---O}(4)^i]\}$ . Em 2971 e 3030  $\text{cm}^{-1}$  há vibrações de estiramento da ligação do C(2) da glicina com o hidrogênio, H(4) e H(5)  $\{v_s(\text{CH}_2)$  e  $v_a(\text{CH}_2)\}$ , respectivamente. Já o modo em 3205  $\text{cm}^{-1}$  é associado a uma ligação de hidrogênio entre o cátion amina e o grupo C=O da glicina adjacente  $\{v[\text{N}(1)\text{-H}(2)\text{---O}(1)^i]\}$ .

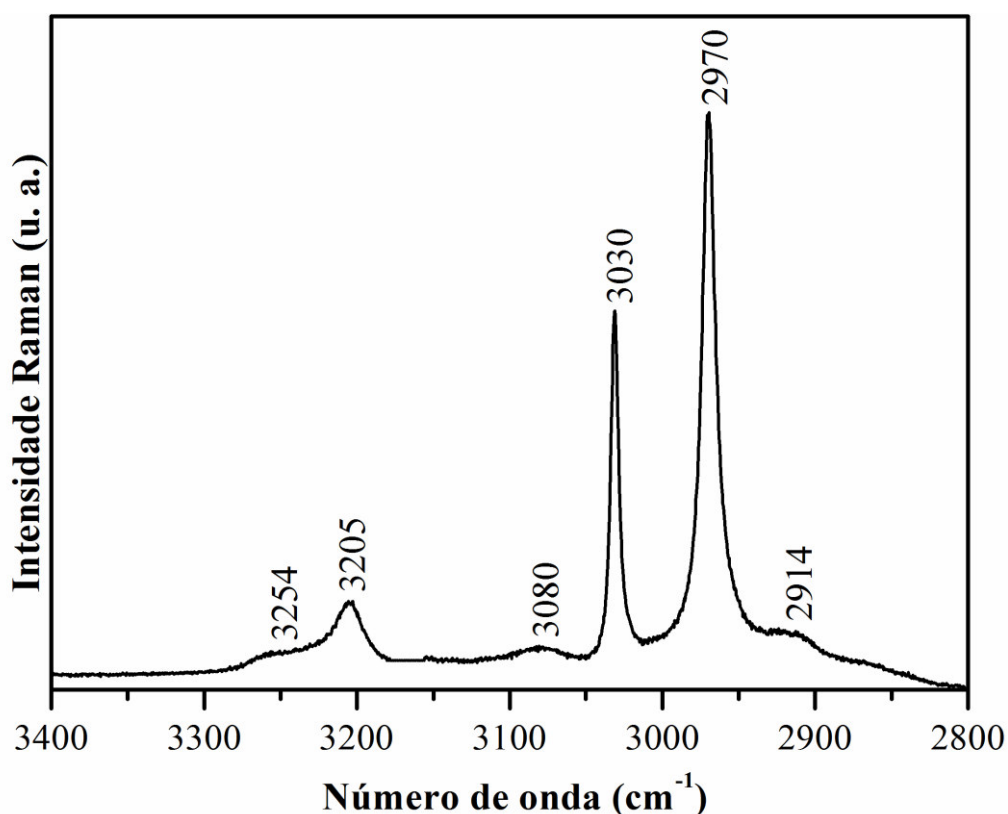


Figura 28. Espectros Raman do cristal de nitrato de monoglicina à temperatura e pressão ambiente na região de 2800-3400  $\text{cm}^{-1}$ .

A banda em 3080  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento da ligação de hidrogênio O-H---O  $\{v(\text{O-H---O})\}$ . A ausência de bandas na faixa de 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$  confirma que não há moléculas de água na estrutura cristalina, pois nessa faixa geralmente é atribuído o modo de estiramento da unidade OH [22,37,107].

Tabela 3. Identificação dos modos normais do cristal de MGN [66].

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
43	Translação $NO_3^-$	1133	$\gamma[N(1)-H(3)----O(4)^i]$
66	Libração $NO_3^-$	1225	$\nu(COH) + \delta(OH)$
76	Libração $NO_3^-$	1319	$\tau(CH_2)$
86	Libração $NO_3^-$	1352	$\nu_3(NO_3^-)$
107	Translação $NO_3^-$	1406	-
125	Translação $NO_3^-$	1442	$\delta(CH_2)$
155	Modos de rede	1461	-
172	Modos de rede	1527	$\delta[N(1)-H(2)----O(1)^i]$
237	-	1598	$\delta[N(1)-H(3)----O(4)^i]$
503	tors( $NH_3^+$ )	1630	$\delta[N(1)-H(1)----O(5)^{ii}]$
576	$\delta(COOH)$	1724	$\nu(C=O)$
666	$\rho(COOH)$	1742	$\nu(CC)$
711	$\nu_4(NO_3^-)$	2914	$\nu[N(1)-H(3)----O(4)^i]$
739	$\nu_4(NO_3^-)$	2970	$\nu_{CH(4)}, \nu_s CH_2$
871	$\nu_s(CCN^+)$	3030	$\nu_{CH(5)}, \nu_a CH_2$
915	$\rho(CH_2)$	3080	$\nu(O-H----O)$
1044	$\nu_1(NO_3^-)$	3205	$\nu[N(1)-H(2)----O(1)^i]$
1051	$\nu_a(CCN^+)$	3254	-
1126	$\gamma[N(1)-H(2)----O(1)^i]$		

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

#### 4.6 Espectroscopia Raman do cristal de nitrato de monoglicina a altas pressões

Nesta seção iremos discutir o comportamento dos modos normais de vibração do cristal de MGN em função da pressão. A Figura 29 apresenta os espectros Raman do cristal de MGN no intervalo de frequência entre 1400 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  submetidos a pressões na faixa de 0 a 5,5 GPa. As bandas na região de 1400-1750  $\text{cm}^{-1}$  são associadas à deformação angular das ligações de hidrogênio formadas entre o grupo amina pertencentes ao cátion glicina, os ânions nitrato e a carbonila de outro cátion glicina. Além disso, tem-se nessa região bandas associadas a *bending* do  $\text{CH}_2$  e *stretching* do  $\text{C}=\text{O}$ .

A maioria das bandas nesta região sofrem pequeno incremento aos seus números de onda desde a pressão atmosférica até a máxima pressão atingida no experimento. Este comportamento é normalmente nomeado por *blue shift*, como ocorre com a banda em 1446  $\text{cm}^{-1}$ , por exemplo, associada ao  $\delta(\text{CH}_2)$ . Esse comportamento deve estar associado ao encurtamento das ligações intramoleculares, tendência esperada quando o material é submetido a altas pressões. Na  $\alpha$ -glicina o modo normal equivalente também sofreu *blue shift* até a máxima pressão estudada neste trabalho [44].

As bandas em 1533, 1597 e 1631  $\text{cm}^{-1}$  são associadas *ao scissoring* de ligações de hidrogênio  $\{\delta[\text{N}(1)\text{-H}(2)\text{----O}(1)^i]\}$ ,  $\{\delta[(\text{NH}(3)\text{----O}(4)^i)]\}$  e  $\{\delta[\text{N}(1)\text{H}(1)\text{----O}(5)^{ii}]\}$ . Sabe-se que as ligações de hidrogênio com doador do tipo  $\text{RNH}_3^+$  costumam ter um ângulo médio de  $\alpha(\text{N-H---O})$  igual a  $160^\circ$  e pequenas mudanças nesse valor afetam a estabilidade dessa interação [99]. As LHs citadas anteriormente possuem um ângulo  $\alpha(\text{N-H---O})$  de  $140^\circ$ ,  $169^\circ$  e  $178^\circ$ , respectivamente. Além disso, estamos falando de um tipo de vibração que deforma o ângulo dessa ligação. Observando a Figura 30 e a Tabela 4, podemos notar que essas bandas sofrem uma diminuição do número de onda com a elevação da pressão, sendo que o modo que possui uma maior aproximação do valor do ângulo médio possui a menor inclinação da reta, que é a banda  $\delta[(\text{NH}(3)\text{----O}(4)^i)]$  com  $d\omega/dP = -0,71 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . Além disso, podemos observar que o menor ângulo entre as três interações citadas pertence à banda  $\delta[\text{N}(1)\text{H}(1)\text{----O}(5)^{ii}]$ , que possui um  $\alpha(\text{N-H---O})$  igual a  $140^\circ$ , com  $d\omega/dP = -0,88 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . Por mais que a diferença nos ângulos da ligação entre  $140^\circ$  e  $178^\circ$  seja bastante semelhante ao valor considerado como o ângulo médio, os resultados mostram uma dependência entre tais

ângulos e a inclinação  $d\omega/dP$ . Por isso, a banda associada ao *scissoring*  $N(1)-H(2) \cdots O(1)^i$  possui a maior inclinação da reta entre as três bandas discutidas.

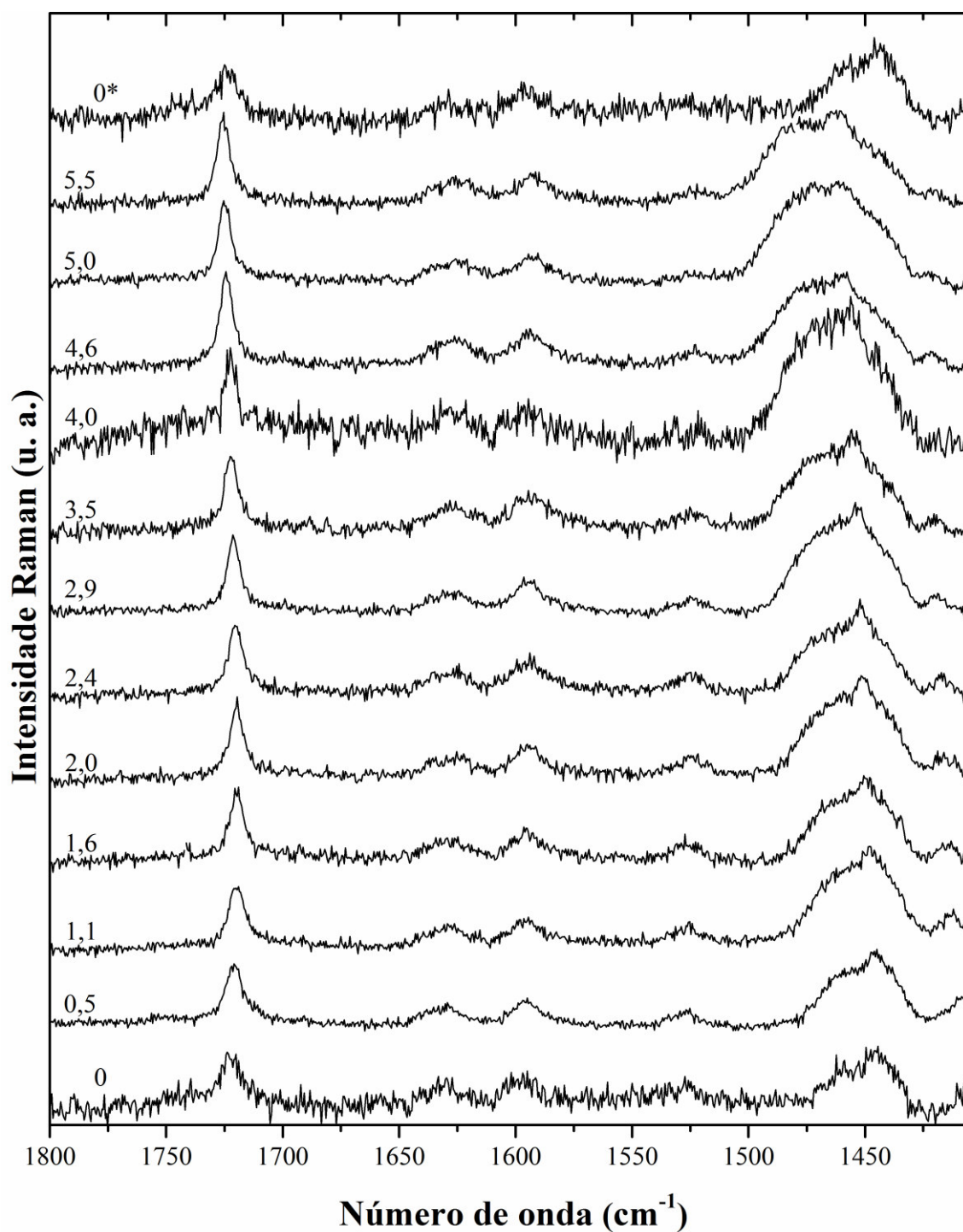


Figura 29. Espectros Raman do cristal de MGN no intervalo de frequência entre 1400 e 1800 cm<sup>-1</sup> para diversos valores de pressão.

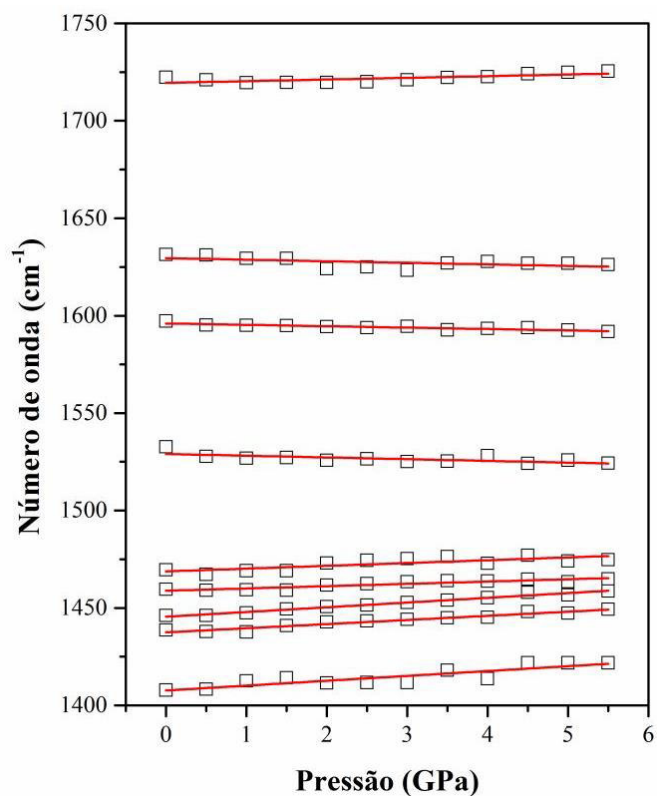


Figura 30. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de MGN na região entre 1400 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Os quadrados representam pontos experimentais e as linhas retas são ajustes lineares aos primeiros.

Tabela 4. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) para os modos Raman do cristal de MGN em função da pressão hidrostática na região espectral entre 1400 e 1800  $\text{cm}^{-1}$

Atribuição	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{\text{fit}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )
-	1407,74	1407,65	2,49
-	1438,68	1437,48	2,12
$\delta(\text{CH}_2)$	1446,13	1445,52	2,42
-	1459,52	1458,83	1,181
-	1469,56	1468,77	1,43
$\delta[\text{N}(1)\text{-H}(2)\text{----O}(1)^{\text{i}}]$	1532,70	1529,02	-0,88
$\delta[\text{N}(1)\text{-H}(3)\text{----O}(4)^{\text{i}}]$	1597,20	1596,03	-0,71
$\delta[\text{N}(1)\text{-H}(1)\text{----O}(5)^{\text{ii}}]$	1631,45	1629,56	-0,80
$\nu(\text{C=O})$	1722,40	1719,53	0,86



A banda em  $1722\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao  $\nu(\text{C}=\text{O})$  sofre pouca variação de frequência com a elevação da pressão. Porém, possui  $d\omega/dP > 0$ . O grupo carbonila interage através de ligações de hidrogênio com um ânion nitrato e esse mesmo grupo nitrato interage através de ligações de hidrogênios com grupos  $\text{NH}_3^+$ . As vibrações desse ânion nitrato ligando a rede cristalina do material pode estar causando esse comportamento no estiramento do grupo carbonila. A  $\alpha$ -glicina também sofre com variações no estiramento da carbonila quando submetidas a variação de pressão [44].

Por fim, o espectro de descompressão da região entre  $1400$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$  evidencia que o processo de retorno à pressão ambiente é resersível, pois o espectro sinalizado como  $0^*$  na Figura 29 é qualitativamente igual àquele medido a pressão ambiente, antes da compressão. Após se atingir a máxima pressão de  $5,5\text{ GPa}$ , efetuou-se a liberação da pressão. Os valores atingidos durante a descompressão foram iguais a  $4,5$ ,  $3,0$ ,  $1,5$  e  $0\text{ GPa}$ . Tais resultados são mostrados na Figura 31, evidenciando que a possível transição de fase estrutural do material estudado até  $5,5\text{ GPa}$  é reversível.

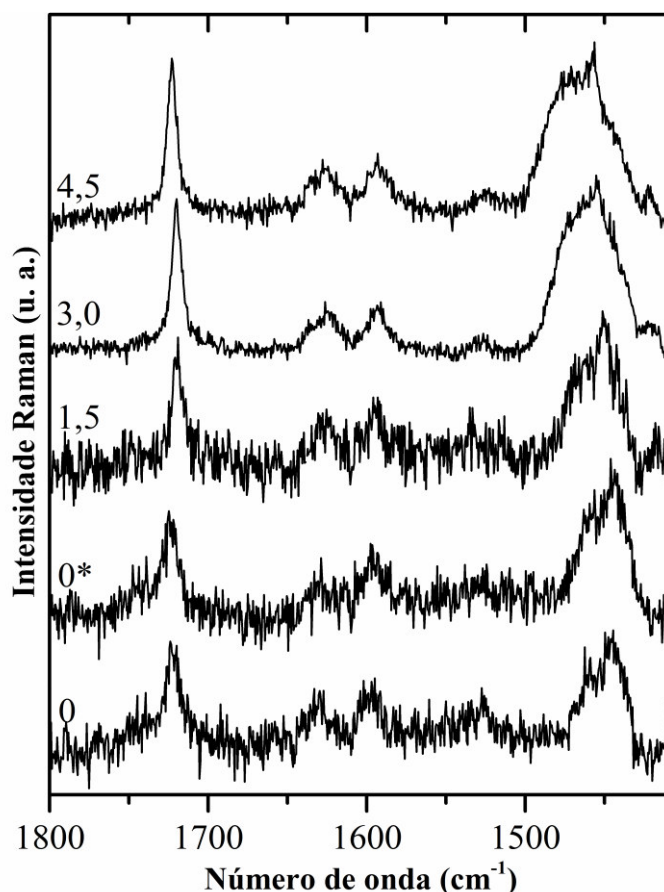


Figura 31. Espectros Raman de descompressão do cristal de MGN no intervalo de frequência entre  $1400$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$  para diversos valores de pressão.

A Figura 32 apresenta os espectros Raman do cristal de MGN com a pressão na faixa de 0 a 5,5 GPa e região espectral 650-1160  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas compreendidas nesta região são associadas ao estiramento dos grupos  $\text{NO}_3^-$  e do esqueleto  $\text{CCN}^+$ , assim como de deformações angulares do grupo  $\text{COOH}$  e de ligação de hidrogênio ( $\text{NH}\cdots\text{O}$ ). Nessa região todos os modos, de uma forma geral, têm suas frequências aumentadas com o aumento da pressão, exceto uma banda que surge em 1,1 GPa (Tabela 5). No entanto, alguns aspectos se destacam na evolução dos espectros Raman.

As bandas em 711, 738 e 1044  $\text{cm}^{-1}$   $\{\nu(\text{NO}_3^-)\}$  sofrem um aumento na frequência, mas não sofrem grandes modificações durante a elevação da pressão. Este comportamento é esperado devido às várias ligações de hidrogênio em que os grupos  $\text{NO}_3^-$  participam. Com a elevação da pressão, espera-se um encurtamento das LH e, conseqüentemente, um aumento no número de onda. O mesmo comportamento é observado na banda em 872  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento do esqueleto C-C, que deve estar associado à diminuição da ligação intramolecular C-C.

Com o aumento da pressão, observam-se algumas modificações nos espectros. Nota-se que a intensidade das bandas em 666 e 1134  $\text{cm}^{-1}$ , indicadas pelas letras *a* e *c*, respectivamente, que são associadas ao *rocking*  $\text{COOH}$   $\{\rho(\text{COOH})\}$  e ao *bending* fora do plano da ligação de hidrogênio entre o cátion glicina e o ânion nitrato  $\{\gamma(\text{NH}(3)\cdots\text{O}(4)^i)\}$ , respectivamente, ficam um pouco mais evidentes a medida que a pressão aumenta. Como citado anteriormente, essas bandas também têm suas frequências aumentadas. Isso deve ser um resultado, novamente, da diminuição do comprimento das ligações de hidrogênio sofridas por esses grupos da molécula, e o encurtamento das ligações causam uma elevação na frequência de vibração.

Foi observada outra mudança relativa à banda em 1051  $\text{cm}^{-1}$ , associada ao estiramento antissimétrico do esqueleto  $\{\nu_a(\text{CCN}^+)\}$ , sinalizada pela letra *b*. Esta banda em 0 GPa aparece apenas como um “ombro” da banda intensa em 1044  $\text{cm}^{-1}$ , entretanto, em 1,1 GPa ela começa a se separar da banda adjacente, deixando de ser um “ombro”. Tal conjunto de modificações pode estar associado a uma transição de fase sofrida pelo cristal de MGN no intervalo de pressão 0,5 e 1,1 GPa. Através das modificações exposta neste parágrafo é possível se inferir em pelo menos uma mudança conformacional das moléculas de glicina, pois, os modos ligados à vibração  $\text{CCN}$  indicam isso. Como será mostrado nos próximos parágrafos, uma transição de fase estrutural está associada a estas mudanças.

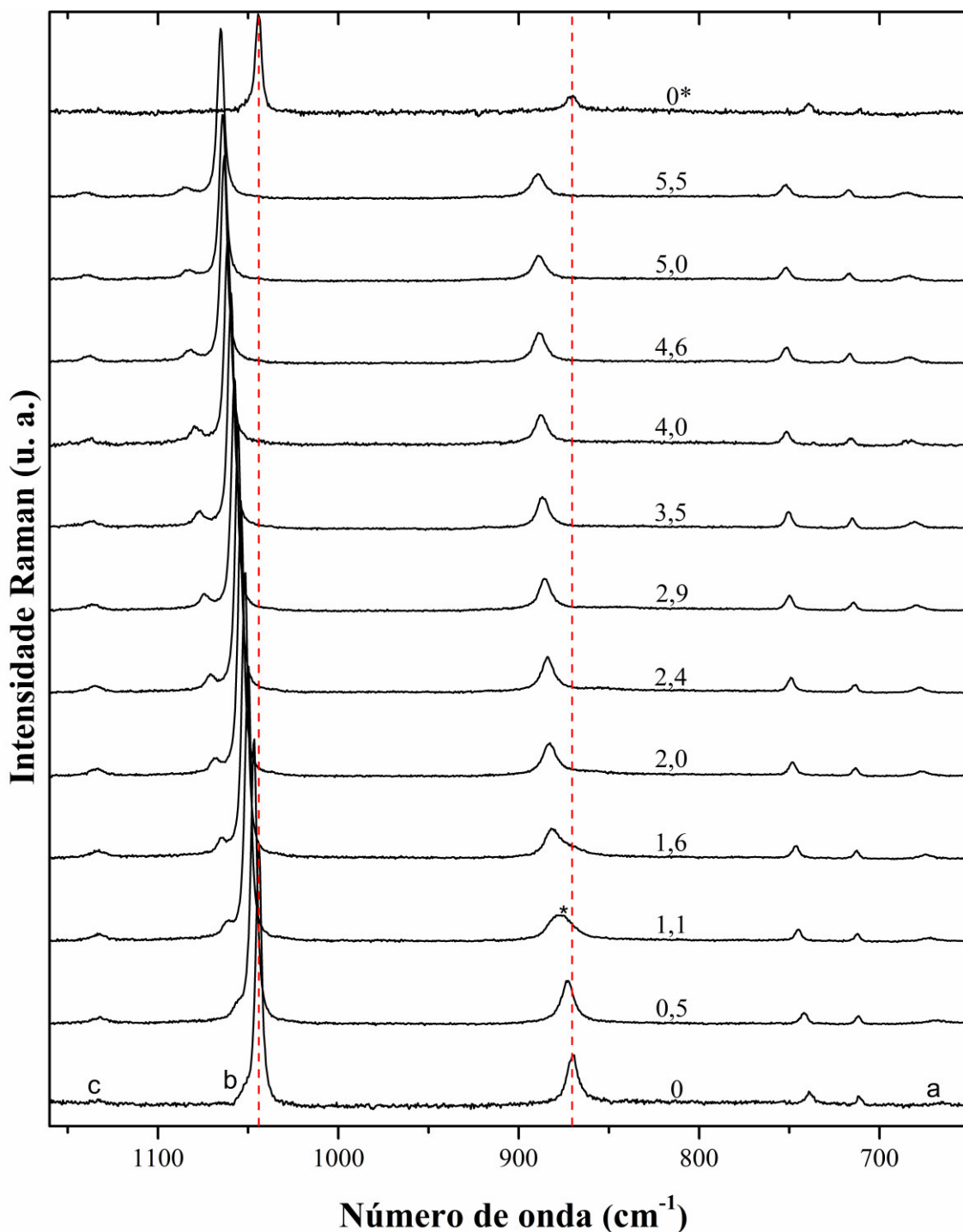


Figura 32. Espectros Raman do cristal de MGN no intervalo de frequência entre 650 e 1160  $\text{cm}^{-1}$  para diversos valores de pressão (em GPa).

A banda por volta de 872  $\text{cm}^{-1}$  na pressão de 0,5 GPa era ajustada por somente uma função *Lorentzian* e passou a ser ajustada por duas *Lorentzians* quando a pressão de 1,1 GPa foi atingida. Esta mudança foi enfatizada com um asterisco na Figura 32 e sinalizada por uma seta na Figura 33, que apresenta a dependência da frequência com a elevação da

pressão. No entanto, quando a pressão de 3,5 GPa é atingida, uma das bandas desaparece. Para uma melhor visualização do aparecimento dessa banda apresentamos na Figura 34 os espectros de 0,5 e de 3,5 GPa, evidenciando a mudança. Por se tratar de um modo ligado ao esqueleto da molécula de glicina, tal comportamento pode estar evidenciando as diferentes conformações que estas moléculas podem sofrer no processo de acomodação à célula unitária, durante a compressão.

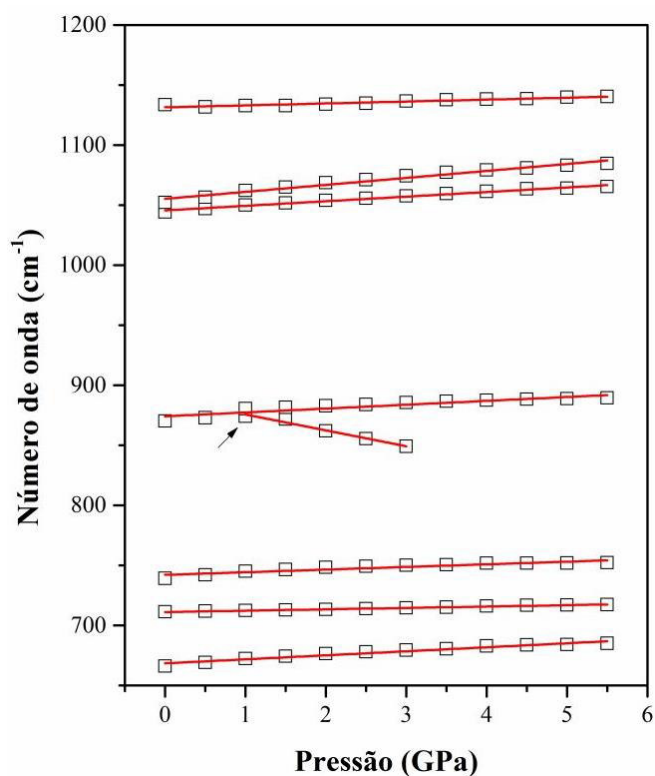


Figura 33. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de MGN na região entre 650 e 1160  $\text{cm}^{-1}$ .

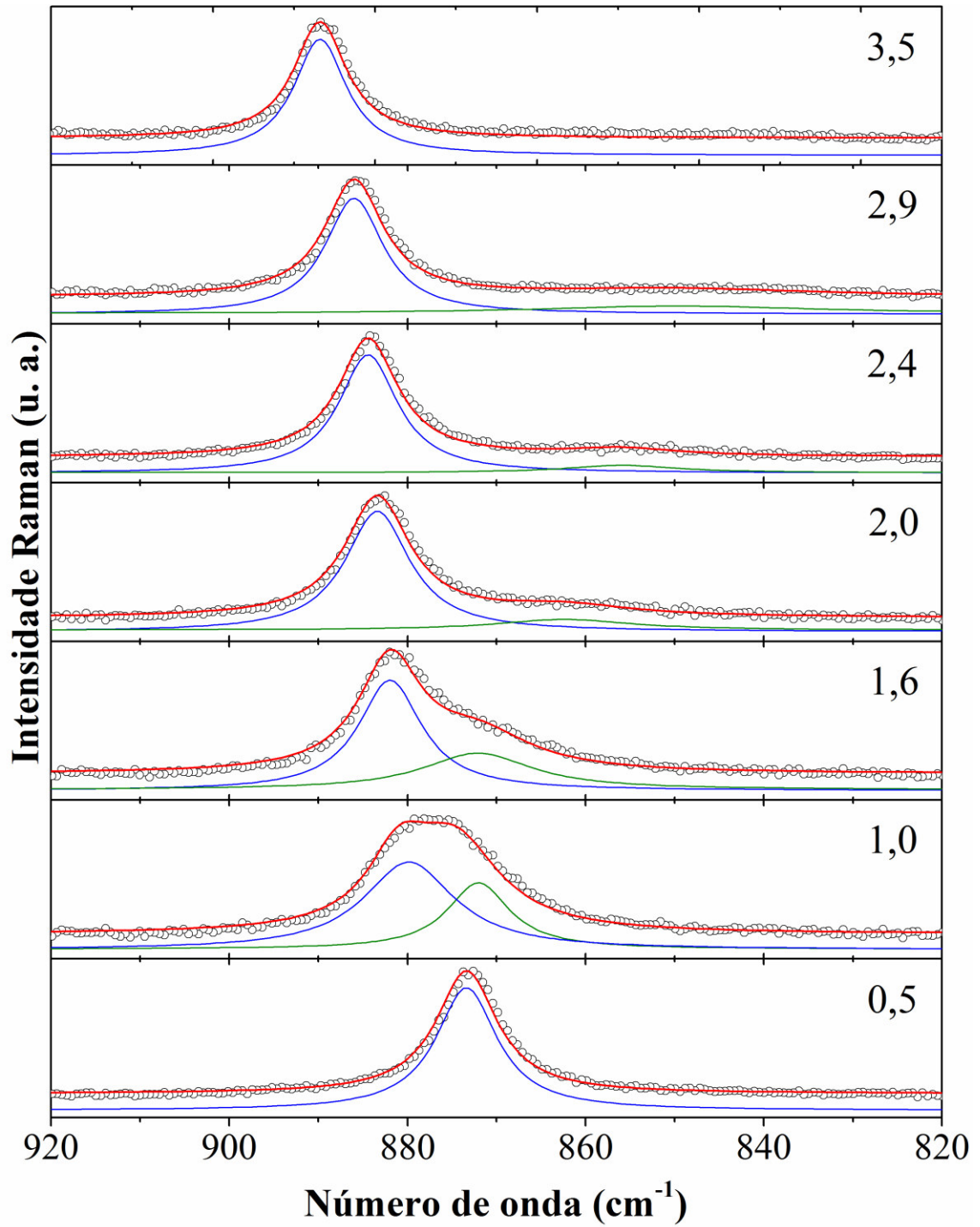


Figura 34. Ajustes das bandas entre 850 e 900 cm<sup>-1</sup> apresentando o surgimento de uma banda em 872 cm<sup>-1</sup> (azul).

Tabela 5. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) para os modos Raman do cristal de MGN em função da pressão hidrostática na região espectral entre 650-1160  $\text{cm}^{-1}$

Atribuição	$w_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$w_{\text{fit}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )
$\rho(\text{COOH})$	666,11	668,46	3,34
$\nu_4(\text{NO}_3^-)$	711,24	711,14	1,15
$\nu_4(\text{NO}_3^-)$	739,01	742,11	2,20
$\nu_s(\text{CCN}^+)$	870,08	874,18	3,21
-	872,61	888,89	-13,22
$\nu_1(\text{NO}_3^-)$	1044,11	1045,604	3,82
$\nu_a(\text{CCN}^+)$	1052,08	1055,26	5,80
$\gamma[\text{N}(1)\text{-H}(3)\text{---O}(4)^{\ddagger}]$	1133,5	1131,47	1,59

Podemos notar que essa região estudada aponta que qualquer mudança sofrida pelo material é reversível ao se observar o espectro 0\* na Figura 32, em que este espectro é semelhante àquele a pressão atmosférica antes da compressão. Além dessa figura, podemos analisar outra que apresenta os espectros de descompressão do material na faixa de 650 a 1160  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 35). Observa-se que aquela banda em torno de 872  $\text{cm}^{-1}$  que sofreu *splitting* durante a compressão volta a ser representada por somente uma curva quando a pressão atmosférica é atingida, embora no espectro de 1,5 GPa ela apareça novamente como duas bandas. Tal fato dá mais ênfase de que a transição de fase é reversível e que não houve erros sistemáticos e/ou aleatórios na realização das medidas e nas análises dos dados.

Vale a pena ressaltar que todas as modificações observadas até o momento têm seu início quando a pressão de 1,1 GPa é atingida. No entanto, estas mudanças se tornam mais evidentes quando se atinge a pressão de 1,6 GPa.

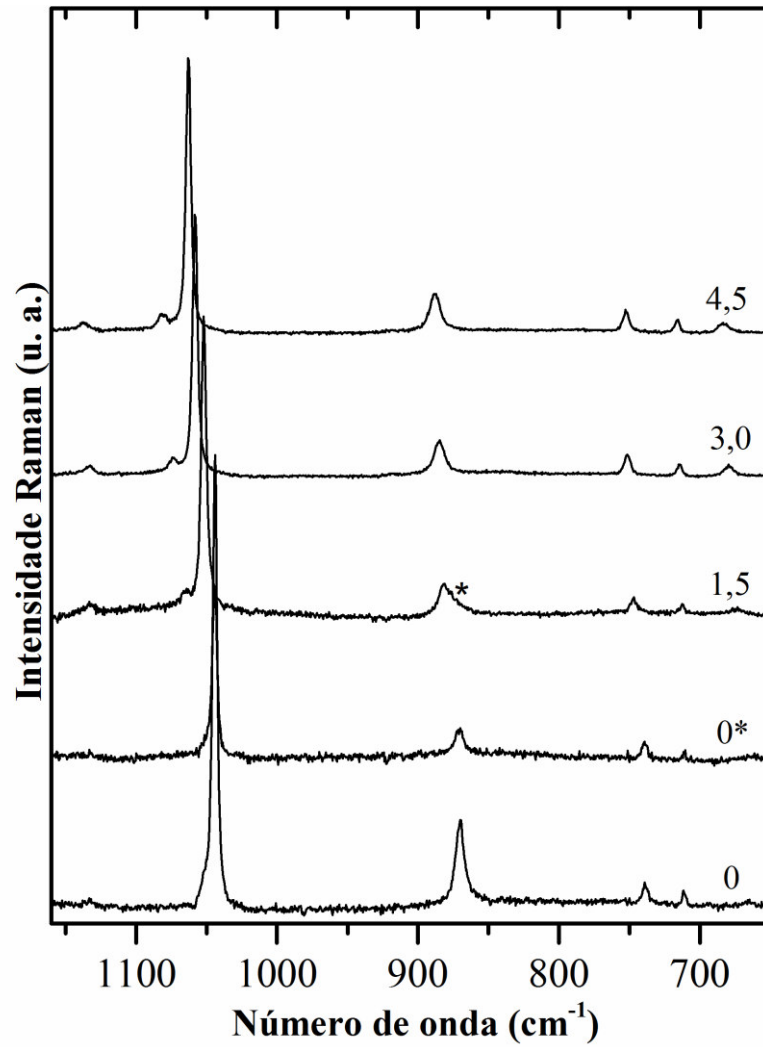


Figura 35. Espectros Raman de decompressão do cristal de MGN no intervalo de frequência entre 650 e 1160  $\text{cm}^{-1}$  para diversos valores de pressão (em GPa).

A Figura 36 apresenta vários espectros Raman do cristal de MGN em função da pressão na região espectral entre 200 e 640  $\text{cm}^{-1}$ . A primeira modificação aparente ocorre relacionada à banda em 239  $\text{cm}^{-1}$ , que sofre uma mudança de inclinação de  $d\omega/dP$  entre as pressões 1,1, e 1,6 GPa, como mostrado na Figura 37.

Entre 4,0 e 4,6 GPa algumas modificações podem ser observadas, como o desaparecimento da fraca banda em 325  $\text{cm}^{-1}$  (indicada por um círculo em 0 GPa, na Figura 36 em 4,6 GPa). No entanto, a intensidade dessa banda já está muito baixa em 4,0 GPa. Em contrapartida, precisa-se destacar que essa banda discutida possui uma baixa intensidade nas medidas e não pode ser usada para destacar uma possível mudança no material cristalino. Além dessas modificações, podemos notar na Figura 37 que a banda em 401  $\text{cm}^{-1}$  sofre uma mudança de inclinação entre 4,0 e 4,6 GPa.

Baran, J. A. *et al.* [66] deixa em dúvida a atribuição da banda em 506  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo que a mesma esteja associada à torsão do grupo  $\text{NH}_3^+$ . Na treonina, a banda em 495  $\text{cm}^{-1}$  foi relacionada à torsão do  $\text{NH}_3^+$  [111], para a  $\alpha$ -glicina essa atribuição ocorre entre 485 e 492  $\text{cm}^{-1}$  [43]. Na  $\alpha$ -glicina, esse modo vibracional mostrou-se bastante estável, tendo pequenas variações próximo a 3,0 GPa, com  $d\omega/dP > 0$ . No presente trabalho com a elevação da pressão essa banda mostra uma variação  $d\omega/dP = 1,14 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ , enquanto a banda que é um “ombro” possui variação  $d\omega/dP = 1,65 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . Esta última banda é atribuída à deformação do grupo COOH [66]. Na L-glutamina, esse modo torsional do grupo  $\text{NH}_3^+$  foi identificado em 479  $\text{cm}^{-1}$  e se mostrou bastante estável estudado até 5,8 GPa, sofrendo uma variação  $d\omega/dP = 4,12 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  [110,112]. Na taurina houve uma quebra de degenerescência na pressão de 1,47 GPa com  $d\omega/dP > 0$  para as duas bandas, sugerindo que o aparecimento dessa segunda banda indique uma quebra de degenerescência de bandas acopladas [113]. No presente estudo da MGN podemos observar a presença da segunda banda de maneira pouco intensa desde a pressão ambiente, entretanto, com o aumento da pressão, a banda que era um ombro fica mais evidente. Porém, com a elevação da pressão, a torsão do  $\text{NH}_3^+$  tem uma variação de  $d\omega/dP$  pouco significativa, comparada com as referências citadas anteriormente. Isso pode ser atribuído aos ângulos das ligações de hidrogênio que devem estar ligadas ao  $\text{NH}_3^+$ , como foi discutido. Assim, através do comportamento destas bandas com a pressão é possível identificar a banda em 506  $\text{cm}^{-1}$  como associada à torsão do  $\text{NH}_3^+$  para o cristal de MGN.



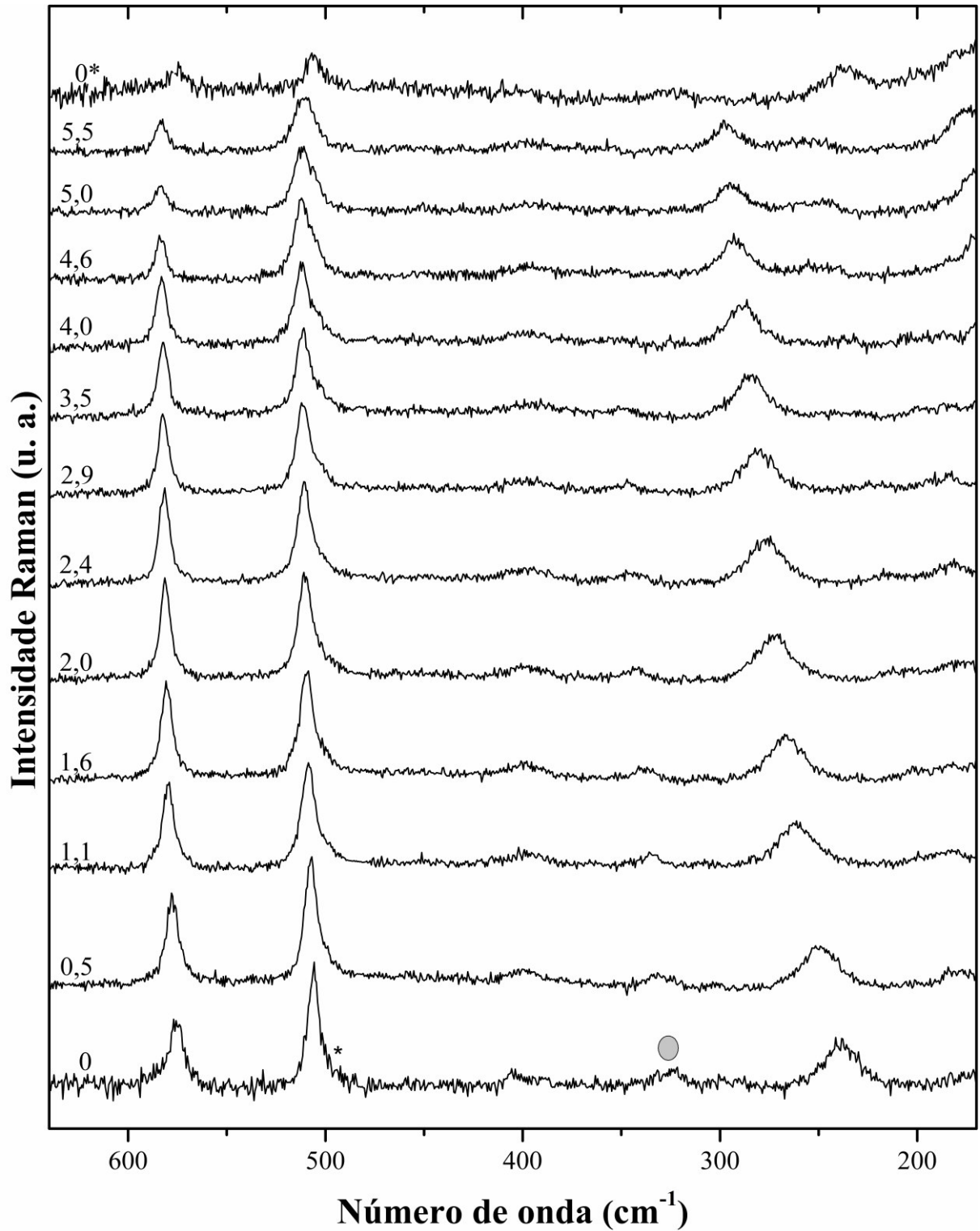


Figura 36. Espectros Raman do cristal de MGN no intervalo de frequência entre 200 e 640  $\text{cm}^{-1}$  para diversos valores de pressão (em GPa).

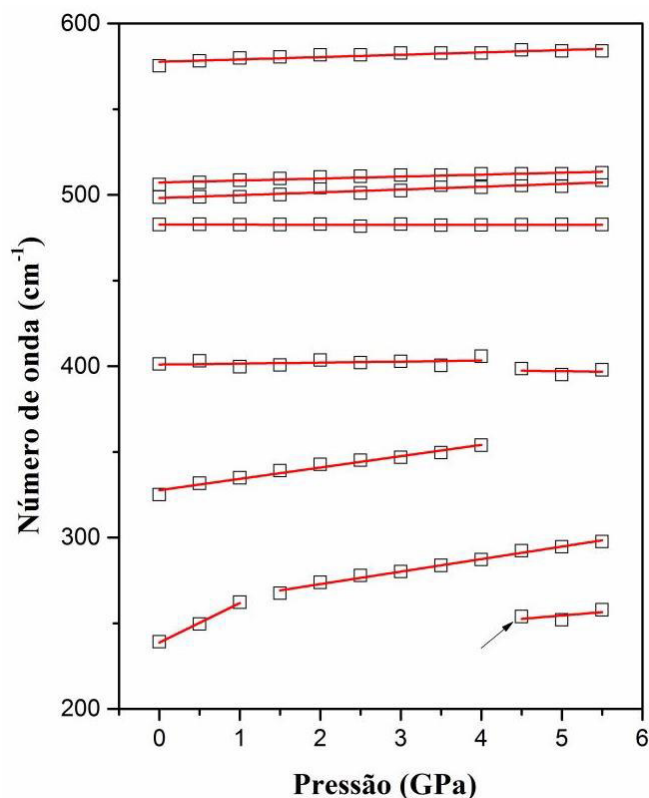


Figura 37. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de MGN na região entre 200 e 640  $\text{cm}^{-1}$ .

Na Figura 38 podemos notar que as possíveis transições de fase sofridas pelo cristal de MGN apresentam evidências, na faixa espectral de 200 a 640  $\text{cm}^{-1}$  para as medidas de descompressão 4,5, 3,0, 1,5 e 0\* GPa de que são reversíveis. A maior evidência está relacionada à possível transição de fase, entre 4,0 e 4,6 GPa. Podemos observar que a banda em 325  $\text{cm}^{-1}$ , sinalizada com um círculo a 0 GPa é visualizada até 3,0 GPa, porém, desaparece em 4,5 GPa. Finalmente para esta região espectral, a Tabela 6 mostra os ajustes lineares por faixa de pressão.

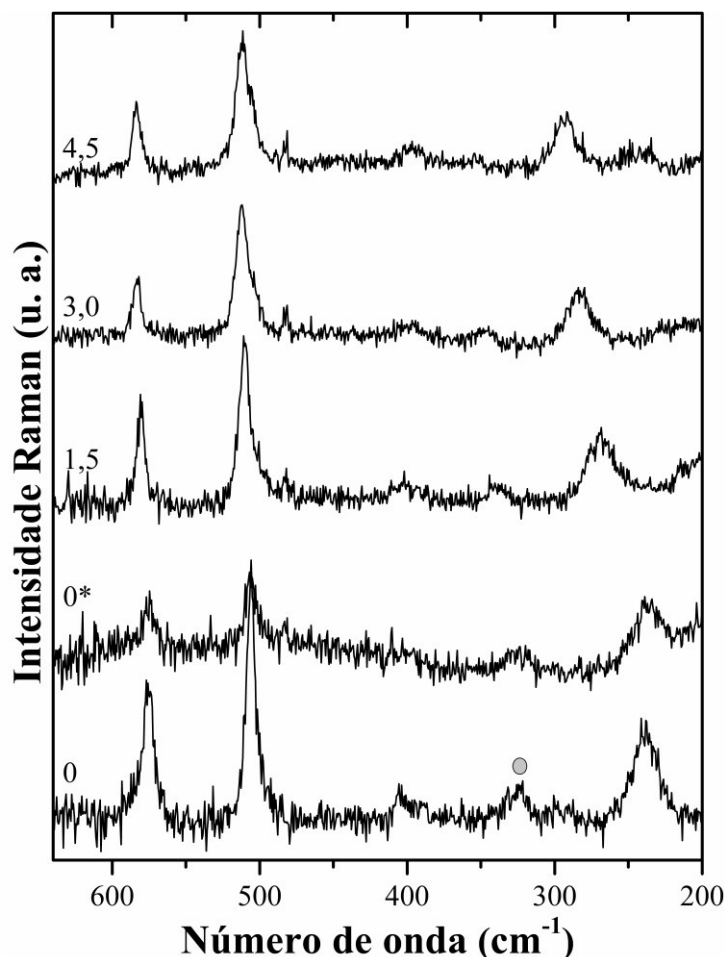


Figura 38. Espectros Raman de decompressão do cristal de MGN no intervalo de frequência 200 a 640  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 6. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha P$ ) para os modos Raman do cristal de MGN em função da pressão hidrostática na região espectral entre 200 a 640  $\text{cm}^{-1}$ .

Atribuição	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{\text{fit}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )	
-	239,11	238,72	23,10	P < 1,1 GPa
		258,23	7,30	P > 1,6 GPa
-	253,84	234,86	3,93	
-	325,05	327,64	6,62	
-	401,31	400,93	0,59	P < 4,0 GPa
		400,27	-0,63	P > 4,6 GPa
-	482,66	482,58	-0,03	
<b>defor.(COOH)</b>	498,6	498,18	1,65	
<b>tors.(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)</b>	505,95	507,24	1,14	
<b><math>\delta</math>(COOH)</b>	575,25	577,69	1,37	

A Figura 39 apresenta os espectros Raman do cristal de MGN no intervalo de pressão de 0 – 5,5 GPa e na região espectral entre 50 e 170  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas marcadas por A, B, C, D, E, F, G, H, I à pressão atmosférica correspondem às frequências 58, 62, 66, 76, 81, 87, 105, 111 e 123  $\text{cm}^{-1}$ .

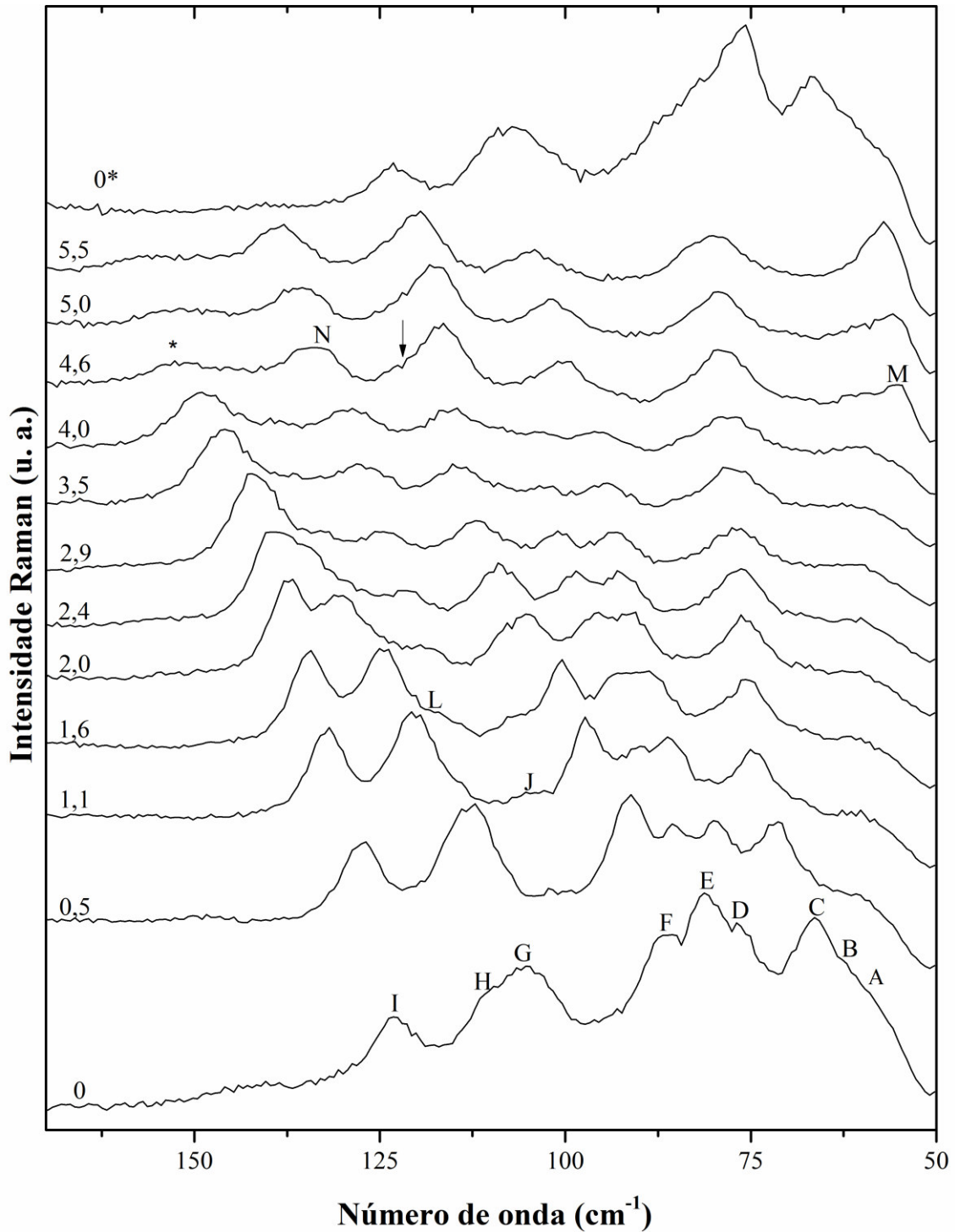


Figura 39. Espectros Raman do cristal de MGN no intervalo de frequência entre 50 e 157  $\text{cm}^{-1}$  para diversos valores de pressão (em GPa).

As bandas em 66 (C), 76 (D), 81 (E) e 87 (F)  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao movimento libraciona dos ânions nitratos e as bandas em 105 (G) e 123 (I)  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao movimento translacional deste ânion [66]. Como observado anteriormente, esse ânion se liga às moléculas de glicina através de ligações de hidrogênio. Por isso, mudanças no seu comportamento afetam toda a rede e, conseqüentemente, a resposta nos espectros Raman. Assim, mudanças nessa faixa de baixa frequência implicam na confirmação de transição de fase estrutural do cristal de MGN.

Observando a evolução das bandas referentes aos movimentos libracionais do ânion nitrato na Figura 40 e na Tabela 7, indicada pelas letras C, D, E e F é possível notar uma variação positiva do número de onda, ou seja, um *blue shift*, quando a pressão é aumentada. Essas bandas sofrem mudanças de inclinações bruscas no intervalo de pressão entre 1,1 e 1,6 GPa, como pode ser observado na Tabela 7. É importante salientar que o movimento libraciona pode ocorrer em direções diferentes, como latitude (movimento norte-sul) e longitude (movimento leste-oeste). Com a elevação da pressão, a célula unitária sofre uma contração do seu volume e, como consequência, o aumento da frequência destes modos indica um encurtamento das ligações de hidrogênios as quais o grupo nitrato participa, principalmente com o grupo  $\text{NH}_3^+$  {N-H---O}. Os efeitos da pressão sobre essas bandas são associados a transições de fases sofridas por esse material nos intervalos de pressão mencionados.

Os dois modos translacionais, em 105 (G) e 123 (I)  $\text{cm}^{-1}$ , possuem comportamentos que devem ser destacados com a elevação da pressão. Como podemos acompanhar na Figura 41, a banda H desaparece em 1,1 GPa. Por outro lado, a banda I sofre aumento de frequência durante todo o processo de aumento de pressão. Porém, nos intervalos de pressão entre 1,1 e 1,6 GPa e 4,0 e 4,6 GPa podemos notar mudanças na inclinação desta banda. Como o aumento da pressão causa a contração da célula unitária e, conseqüentemente as LH, às quais os ânions nitrato participam, são encurtadas, o aumento da frequência associada aos modos de translação é uma consequência esperada. No entanto, quando a dependência entre número de onda e pressão sofre modificação, geralmente uma mudança na natureza destas ligações deve ter ocorrido de modo que as moléculas passam a se acomodar em uma nova célula unitária que será estável para as novas condições de pressão.

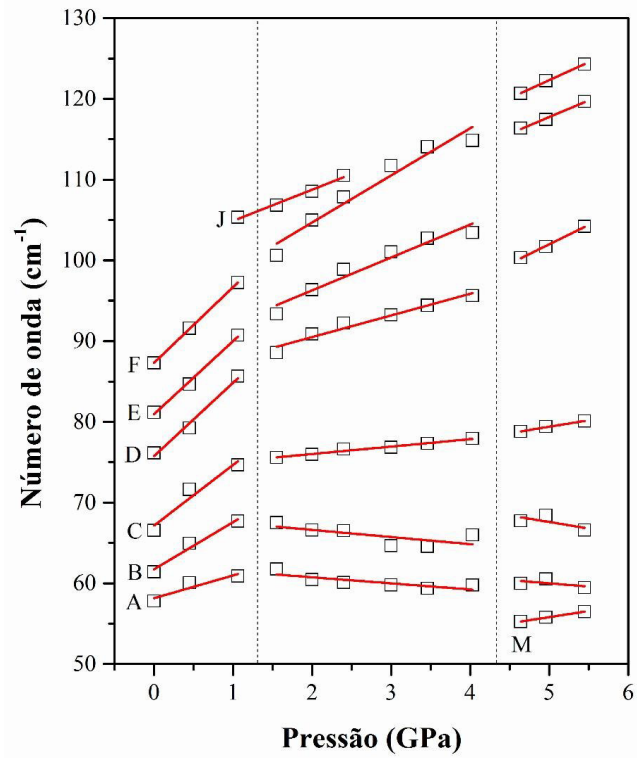


Figura 40. Evolução do número de onda dos na faixa de 50 a 130  $\text{cm}^{-1}$  no cristal de MGN no intervalo de pressão estudado.

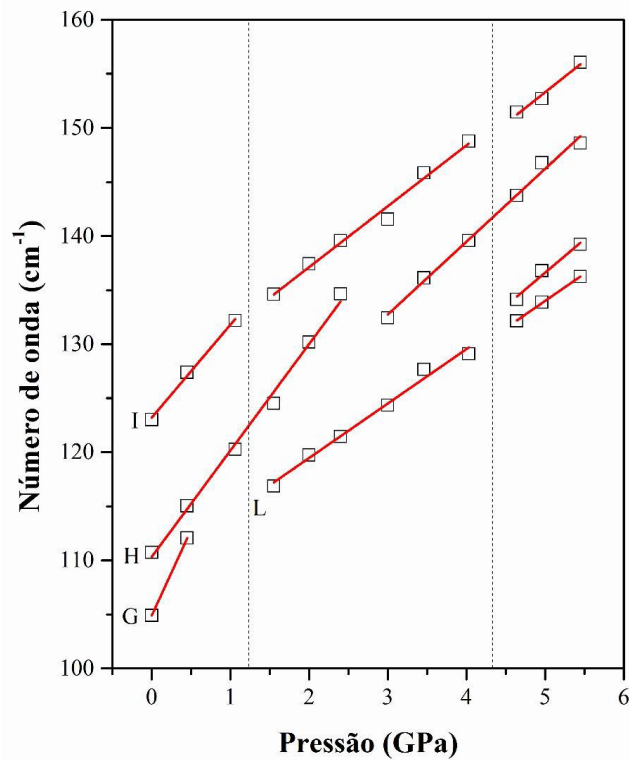


Figura 41. Comportamento do número de onda dos modos externos com a elevação da pressão no cristal de MGN.

Observando a região entre 0 e 1,6 GPa na Figura 39 e na Figura 42, podemos notar modificações que nos permite confirmar a ocorrência de transição de fase estrutural nesse intervalo de pressão. Até a pressão de 0,5 GPa as bandas H e G ainda podem ser observadas. No entanto, quando a pressão de 1,1 GPa é atingida somente uma banda é apresentada, levando-se a crer que os dois modos associados a estas bandas se tornaram degenerados. A banda G está associada ao movimento de translação do ânion nitrato. Neste mesmo espectro observa-se o surgimento da banda J (também podemos visualizar essa modificação na Figura 40). Outro ponto válido de nota é o aparecimento de uma banda em  $117\text{ cm}^{-1}$  (banda L) quando a pressão 1,6 GPa é atingida.

Além dessa região de pressão, a faixa entre 4,0 e 4,6 GPa sofre algumas modificações que são utilizadas para afirmar a ocorrência de uma transição de fase estrutural, (Figura 39). São elas: (i) o surgimento de uma nova banda em torno de  $55\text{ cm}^{-1}$  quando a pressão de 4,6 GPa é atingida, torna-se o indício mais forte de uma nova modificação na célula unitária do cristal de MGN, indicada pela letra M; (ii) o desaparecimento da banda E; (iii) o surgimento da banda em  $132\text{ cm}^{-1}$  na pressão de 4,6 GPa (letra N); (iv) o surgimento da banda em  $121\text{ cm}^{-1}$  na pressão de 4,6 GPa (indicada por uma seta); (v) a banda por volta de  $150\text{ cm}^{-1}$ , bem evidente na pressão de 4,0 GPa, perde muito a sua intensidade em 4,6 GPa, indicada por um asterisco. Para melhor visualizar o surgimento e o desaparecimento das bandas citadas, apresentamos na Figura 42 as medidas com o ajuste e logo abaixo as curvas evidenciando o que foi explicado anteriormente. Além dessas evidências, podemos perceber nas Figura 40 e Figura 41 que as inclinações das bandas C, D e L mudam no intervalo discutido. Todo este conjunto de modificações nos espectros Raman na região de baixa energia somada a todas aquelas modificações observadas nos espectros Raman na região dos modos internos do cristal de MGN nos leva a concluir que entre 4,0 e 4,6 GPa o referido cristal sofre uma segunda transição de fase estrutural.

É importante observar que, a não ser para a primeira transição, as bandas ligadas aos modos internos permaneceram sem mudanças. Uma possível explicação para este comportamento reside no tamanho das moléculas de glicina, que intermediadas pelos íons nitrato parecem não sofrer deformação durante o processo de compressão. Cristais dos aminoácidos de L-leucina [28] e L-metionina [114], por exemplo, apresentam múltiplas transições de fase estruturais acompanhadas de deformação de suas moléculas. As moléculas destes aminoácidos são grandes quando comparadas às de glicina, e durante o processo de

compressão suas moléculas precisam sofrer deformações para se acomodarem à célula unitária.

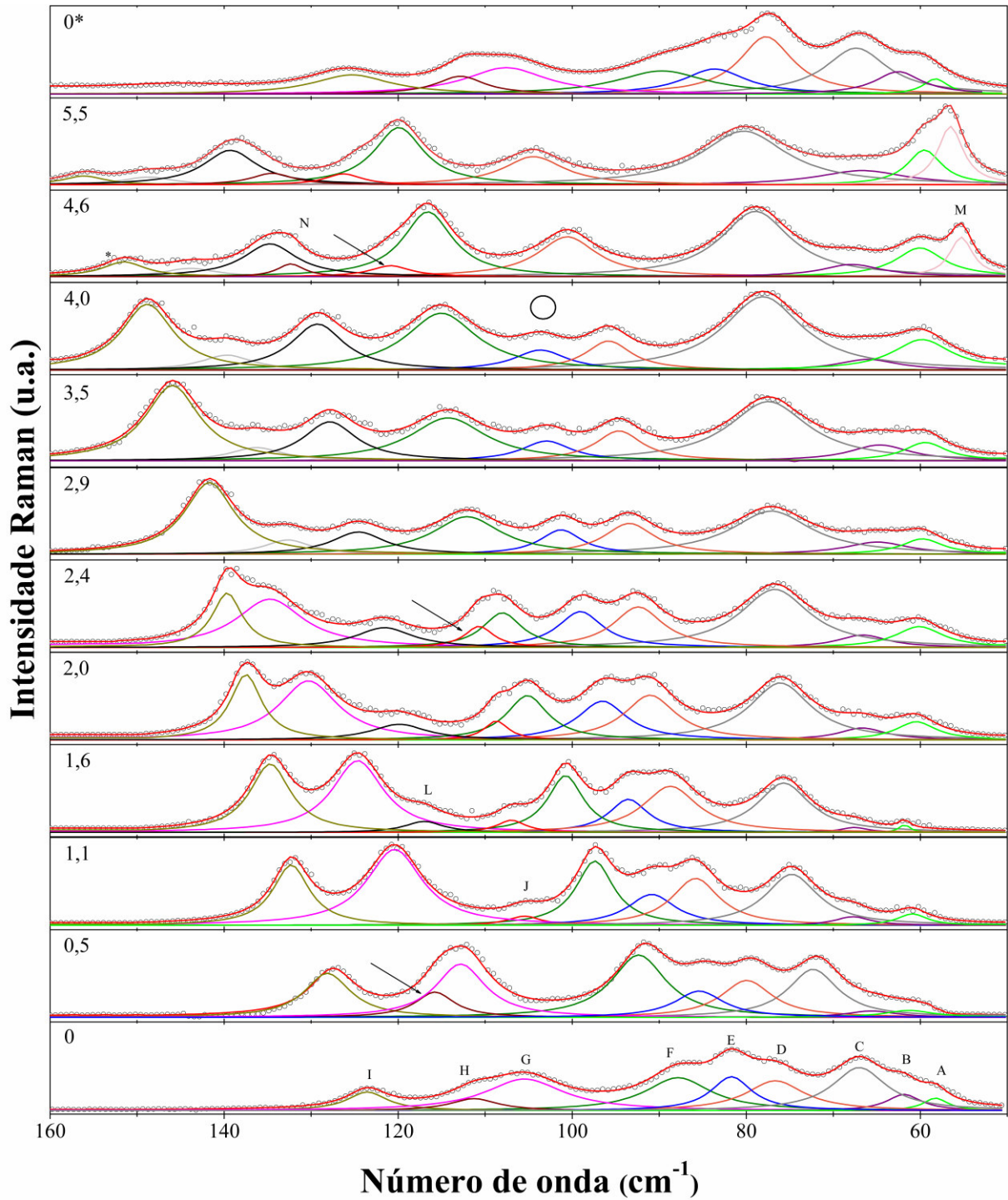


Figura 42. Ajustes das bandas no intervalo de 50 a 160  $\text{cm}^{-1}$  na faixa de pressão entre 0 e 5,5 GPa. Os círculos vazios são as medidas, a linha vermelha que intersecta as bolas vazias é o ajuste da medida e, abaixo desses dados estão as lorentzianas que identificam as bandas nos espectros.



Tabela 7. Parâmetros dos ajustes lineares ( $w = w_0 + \alpha P$ ) na evolução das bandas associadas aos modos externos do cristal MGN.

<b>Bandas</b>	<b><math>w_0</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>w_{fit}</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\alpha</math> (cm<sup>-1</sup>/GPa)</b>	
<b>A</b>	57,799	60,46	0,39	P < 1,1 GPa
		62,25	-0,75	P > 1,6 GPa
		63,94	-0,79	P > 4,6 GPa
<b>B</b>	61,407	61,73	5,84	P < 1,1 GPa
		68,38	-0,88	P > 1,6 GPa
		75,67	-1,62	P > 4,6 GPa
<b>C</b>	66,52	67,14	7,52	P < 1,1 GPa
		74,17	0,92	P > 1,6 GPa
		71,38	1,60	P > 4,6 GPa
<b>D</b>	76,12	75,76	9,09	P < 1,1 GPa
		85,14	2,68	P > 1,6 GPa
		77,96	4,80	P > 4,6 GPa
<b>E</b>	80,86	80,95	9,06	P < 1,1 GPa
		88,13	4,08	P > 1,5 GPa
<b>F</b>	87,28	87,31	9,39	P < 1,1 GPa
		93,02	5,83	P > 1,6 GPa
		97,06	4,14	P > 4,6 GPa
<b>G</b>	104,9	106,02	12,12	P < 1,1 GPa
<b>H</b>	110,72	110,32	9,56	P < 2,90 GPa
<b>I</b>	123,02	123,20	8,61	P < 1,1 GPa
		125,85	5,63	P > 1,6 GPa
		124,44	5,77	P > 4,6 GPa
<b>J</b>	105,31	101,03	3,86	P > 1,1 GPa
<b>L</b>	116,86	109,39	5,04	P > 1,6 GPa
		105,79	6,16	P > 4,6 GPa
<b>M</b>	55,25	48,24	1,51	P > 4,6 GPa

N	132,14	108,86	5,03	P > 4,6 GPa
O	120,65	100,04	4,46	P > 4,6 GPa
	132,41	112,52	6,74	P > 2,90 GPa

Assim como nas regiões espectrais estudadas anteriormente, a decompressão do material na faixa de 50 a 170  $\text{cm}^{-1}$  mostra que a transição de fase sofrida pelo cristal de MGN é reversível (Figura 43).

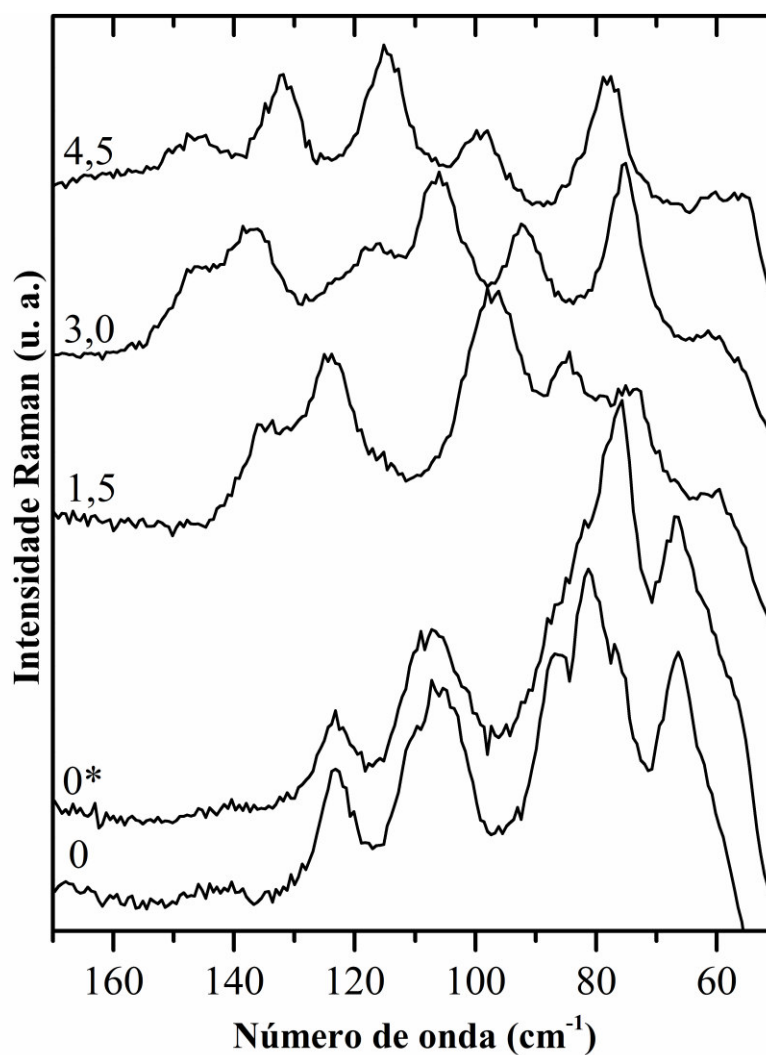


Figura 43. Espectros Raman de decompressão do cristal de MGN no intervalo de frequência 50 a 170  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, estudamos as características do cristal nitrato de monoglicina (MGN) e verificamos que ele pode ser preparado pela técnica de evaporação lenta do solvente e que o material resultante possui uma boa transparência.

Na caracterização estrutural pelo método de difração de raios-X, podemos confirmar que o material de estudo são cristais de nitrato de monoglicina, pelo resultado satisfatório obtido pelo método Rietveld com os parâmetros que verificam a diferença entre os baixos valores experimentais e calculado, com  $R_p = 9,32 \%$ ,  $R_{wp} = 12,22 \%$  e  $S = 1,31$ . As análises térmicas de TGA, DTA e DSC mostraram que o cristal é estável até  $115 \text{ }^\circ\text{C}$  e que a sua fusão ocorre em torno de  $148 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Verificamos através do estudo de Espalhamento Raman desse material a altas pressões que cristais de MGN sofrem duas transições de fase desde a pressão ambiente até a pressão de 5,5 GPa. As mudanças mais significativas ocorreram nos intervalos de 1,1 a 1,6 GPa e 4,0 a 4,6 GPa. Essas transições foram observadas, principalmente, pelas mudanças nos modos de rede representadas, na sua maioria, pelas vibrações de translação e libração do ânion nitrato que se liga a toda a rede cristalina através de LHs. Vale destacar que, para a primeira transição, modificações relativas a modos internos, particularmente na região de  $\nu(\text{CCN})$ , estão em consonância com a transição estrutural, mostrando que diferentes moléculas de glicina deformam de maneira diferente durante a compressão, pois um *splitting* ligado a este modo normal foi observado. Para a segunda transição foram registradas mudanças insignificantes ligadas aos modos internos, mostrando que a molécula de glicina parece não sofrer deformação durante a compressão. O tamanho da molécula de glicina, intermediada pelos íons nitrato, pode explicar a pouca relevância na deformação destas moléculas para se acomodarem na célula unitária.

Como perspectivas de trabalhos futuros, podemos citar:

- O estudo da perda de massa com a temperatura (TGA) com aparelhos acoplados como infravermelho e/ou espectrometria de massa, para identificar as possíveis frações da molécula que são perdidas com o aquecimento;
- Verificar as propriedades óticas desse material;
- Realizar um estudo com luz polarizada, para discutir com mais acurácia os modos vibracionais do nitrato;

- Um estudo através de medidas de difração de raios- X com a elevação da pressão para verificar a estrutura das novas fases discutidas nesse trabalho;
- Realizar novas medidas de espectroscopia Raman com altas pressões utilizando outro meio de carregamento como nitrogênio, argônio ou neon, já que o cristal, mesmo a 5,5 GPa apresentava bom espectro;
- Realizar medidas de difração de raios-X a baixas e altas temperaturas e verificar eventuais mudanças além de qualquer mudança nos parâmetros de rede do cristal;
- Estudar esse material pela técnica de espectroscopia Raman submetido a variações de temperatura, para verificar o seu comportamento com relação a este fator externo;
- Obter cristais a partir de soluções de outros aminoácidos e ácido nítrico, no intuito de se comparar o comportamento vibracional destes em função da pressão e comparar tais resultados com os obtidos no presente trabalho.

## REFERÊNCIAS

- [1] D.L. Nelson, M.M. Cox, *Princípios de Bioquímica de Lehninger*, 5th ed., Artmed, Porto Alegre, 2011.
- [2] I. Ilisz, A. Aranyi, Z. Pataj, A. Péter, *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* 69 (2012) 28.
- [3] V.G. Dmitriev, D.D. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, 2nd ed., Springer, New York, 1997.
- [4] M.S. Wong, C. Bosshard, F. Pan, P. Gunter, *Advanced Materials* 8 (1996) 677.
- [5] S. Natarajan, S.A.M. Britto, E. Ramachandran, *Crystal Growth & Design* 6 (2006) 137.
- [6] K. Li, X. Wang, F. Zhang, D. Xue, *Physical Review Letters* 100 (2008) 235504.
- [7] X. Ren, D. Xu, D. Xue, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 2005.
- [8] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, D. Lammers, *Solid State Communications* 114 (2000) 21.
- [9] D. Eimerl, S. Velsko, L. Davis, F. Wang, G. Loiacono, G. Kennedy, *Journal Quantum Electron* 25 (1989) 179.
- [10] Z. Latajka, G. Gajewski, A.J. Barnes, D. Xue, H. Ratajczak, *Journal of Molecular Structure* 928 (2009) 121.
- [11] S. Manivannan, S. Dhanuskodi, S.K. Tiwari, J. Philip, *Applied Physics B: Lasers and Optics* 90 (2008) 489.
- [12] G.F. Lipscomb, A.F. Garito, R.S. Narang, *The Journal of Chemical Physics* 75 (1981) 1509.
- [13] J.C. Baumert, R.J. Twieg, G.C. Bjorklund, J.A. Logan, C.W. Dirk, *Applied Physics Letters* 51 (1987) 1484.
- [14] C. Dehu, F. Meyers, J.L. Brédas, *Journal of the American Chemical Society* 115 (1993) 6198.
- [15] S.R. Marder, W.E. Torruellas, M. Blanchard-Desce, V. Ricci, G.I. Stegeman, S. Gilmour, J.-L. Brédas, J. Li, G.U. Bublitz, S.G. Boxer, *Science* 276 (1997) 1233.
- [16] M.S. Pandian, P. Ramasamy, *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 413.
- [17] P. Anandan, R. Jayavel, *Journal of Crystal Growth* 322 (2011) 69.
- [18] H.Q. Sun, D.R. Yuan, X.Q. Wang, Y.Q. Lü, Z.H. Sun, X.C. Wei, X.L. Duan, C.N. Luan, M.K. Lü, D. Xu, *Journal of Crystal Growth* 256 (2003) 183.

- [19] S. Meenakshisundaram, S. Parthiban, N. Sarathi, R. Kalavathy, G. Bhagavannarayana, *Journal of Crystal Growth* 293 (2006) 376.
- [20] K. Meera, A. Claude, R. Muralidharan, C.K. Choi, P. Ramasamy, *Journal of Crystal Growth* 285 (2005) 358.
- [21] M.N. Bhat, S.M. Dharmaprakash, *Journal of Crystal Growth* 242 (2002) 245.
- [22] H.A. Petrosyan, H.A. Karapetyan, A.M. Petrosyan, *Journal of Molecular Structure* 794 (2006) 160.
- [23] B. Riscob, S.K. Kushwaha, M. Shakir, K. Nagarajan, K.K. Maurya, D. Haranath, S.D.D. Roy, G. Bhagavannarayana, *Physica B: Condensed Matter* 406 (2011) 4440.
- [24] R. Ittyachan, P.C. Thomas, D.P. Anand, M. Palanichamy, P. Sagayaraj, *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 272.
- [25] P.F. Façanha-Filho, X. Jiao, P.T.C. Freire, J.A. Lima-Júnior, A.O. Santos, P.F. Henry, F. Yokaichiya, E. Kremner, H.N. Bordallo, *Physical chemistry chemical physics* 13 (2011) 6576.
- [26] I. Ne, *Journal of Molecular Structure* 482-483 (1999) 23.
- [27] S. Adhikari, T. Kar, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 1612.
- [28] P.F. Façanha Filho, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, V. Lemos, J. Mendes Filho, P.S. Pizani, D.Z. Rossatto, *Journal of Raman Spectroscopy* 40 (2009) 46.
- [29] S. Adhikari, T. Kar, *Journal of Crystal Growth* 356 (2012) 4.
- [30] M.O. Chaney, O. Seely, L.K. Steinrauf, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 27 (1971) 544.
- [31] K.S. Kumar, T. Raghavalu, V. Mathivanan, M. Kovendhan, B. Sivakumar, G.R. Kumar, S.G. Raj, R. Mohan, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 1182.
- [32] D.R. Babu, D. Jayaraman, R.M. Kumar, R. Jayavel, *Journal of Crystal Growth* 245 (2002) 121.
- [33] R.M. Kumar, D.R. Babu, D. Jayaraman, R. Jayavel, K. Kitamura, *Journal of Crystal Growth* 275 (2005) e1935.
- [34] R.O. Gonçalves, P.T.C. Freire, H.N. Bordallo, J.A. Lima, F.E.A. Melo, J. Mendes-Filho, D.N. Argyriou, R.J.C. Lima, *Journal of Raman Spectroscopy* 40 (2009) 958.
- [35] A.M.R. Teixeira, P.T.C. Freire, A.J.D. Moreno, J.M. Sasaki, A.P. Ayala, J. Mendes-Filho, F.E.A. Melo, *Solid State Communications* 116 (2000) 405.
- [36] M. Shakir, B. Riscob, K.K. Maurya, V. Ganesh, M.A. Wahab, G. Bhagavannarayana, *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 3171.

- [37] A.J.D. Moreno, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes-Filho, M.A.M. Nogueira, J.M.A. Almeida, M.A.R. Miranda, C.M.R. Remédios, J.M. Sasaki, *Journal of Raman Spectroscopy* 35 (2004) 236.
- [38] F. Yogam, I. V. Potheher, R. Jeyasekaran, M. Vimalan, M.A. Arockiaraj, P. Sagayaraj, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 114 (2013) 1153.
- [39] A.J.D. Moreno, P.T.C. Freire, I. Guedes, F.E.A. Melo, J. Mendes-Filho, J.A. Sanjurjo, *Brazilian Journal of Physics* 29 (1999) 380.
- [40] S. Masilamani, A.M. Musthafa, *Microchemical Journal* 110 (2013) 749.
- [41] J.T.J. Prakash, S. Kumararaman, *Materials Letters* 62 (2008) 4003.
- [42] I.C. V. Bento, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes-Filho, A.J.D. Moreno, M.R. Joya, P.S. Pizani, *Solid State Communications* 141 (2007) 29.
- [43] J. Baran, H. Ratajczak, *Vibrational Spectroscopy* 43 (2007) 125.
- [44] C. Murli, S.M. Sharma, S. Karmakar, S.K. Sikka, *Physica B: Condensed Matter* 339 (2003) 23.
- [45] T.P. Srinivasan, R. Indirajith, R. Gopalakrishnan, *Journal of Crystal Growth* 318 (2011) 762.
- [46] S. V. Goryainov, E. V. Boldyreva, E.N. Kolesnik, *Chemical Physics Letters* 419 (2006) 496.
- [47] S.V. Goryainov, E.N. Kolesnik, E.V. Boldyreva, *Physica B: Condensed Matter* 357 (2005) 340.
- [48] B. Raju, A. Saritha, G. Bhagavannarayana, K. Hussain, *Journal of Crystal Growth* 324 (2011) 184.
- [49] C. Murli, S. Thomas, S. Venkateswaran, S. M Sharma, *Physica B: Condensed Matter* 364 (2005) 233.
- [50] S. Sankar, M. Manikandan, S.D. Gopal Ram, T. Mahalingam, G. Ravi, *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 2729.
- [51] E. V. Boldyreva, S.N. Ivashevskaya, H. Sowa, H. Ahsbahs, H.-P. Weber, *Zeitschrift Für Kristallographie* 220 (2005) 50.
- [52] E. V. Boldyreva, H. Sowa, H. Ahsbahs, S. V. Goryainov, V. V. Chernyshev, V.P. Dmitriev, Y. V. Seryotkin, E.N. Kolesnik, T.P. Shakhtshneider, S.N. Ivashevskaya, T.N. Drebushchak, *Journal of Physics: Conference Series* 121 (2008) 022023.
- [53] A. Dawson, D.R. Allan, S.A. Belmonte, S.J. Clark, W.I.F. David, P.A. MsGregor, S. Parsons, C.R. Pulham, L. Sawyer, *Crystal Growth & Design* 5 (2005) 1415.

- [54] L. Panicker, T. Sakuntala, *Vibrational Spectroscopy* 57 (2011) 270.
- [55] R.R. Choudhury, L. Panicker, R. Chitra, T. Sakuntala, *Solid State Communications* 145 (2008) 407.
- [56] M.T. Rosado, M.L.T.S. Duarte, R. Fausto, *Vibrational Spectroscopy* 16 (1998) 35.
- [57] R. Parimaladevi, C. Sekar, *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 76 (2010) 490.
- [58] S. Dacko, Z. Czapla, J. Baran, M. Drozd, *Physics Letters A* 223 (1996) 217.
- [59] S. Hoshino, Y. Okaya, R. Pepinsky, *Physical Review* 115 (1959) 323.
- [60] K. Meera, R. Muralidharan, A.K. Tripathi, P. Ramasamy, *Journal of Crystal Growth* 263 (2004) 524.
- [61] R. Kanagadurai, R. Sankar, G. Sivanesan, S. Srinivasan, R. Rajasekaran, R. Jayavel, *Materials Chemistry and Physics* 108 (2008) 170.
- [62] B. Andriyevsky, W. Ciepluch-Trojanek, M. Romanyuk, A. Patryn, M. Jaskólski, *Physica B: Condensed Matter* 364 (2005) 78.
- [63] J. Baran, A.J. Barnes, H. Ratajczak, *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 51 (1995) 197.
- [64] J. Baran, A.J. Barnes, H. Ratajczak, *Journal of Molecular Structure* 325 (1994) 71.
- [65] P. Narayanan, S. Venkataraman, *Journal of Crystal and Molecular Structure* 5 (1975) 15.
- [66] J.A. Baran, M.A. Drozd, H. Ratajczak, *Journal of Molecular Structure* 976 (2010) 226.
- [67] S.A.M.B. Dhas, S. Natarajan, *Optics Communications* 278 (2007) 434.
- [68] C. V. Raman, K.S. Krishnam, *Nature* 121 (1928) 711.
- [69] R.J.H. Clark, *Analyst* 138 (2013) 729.
- [70] L. Rayleigh, *Philosophical Magazine* 274 (1871) 447.
- [71] A. Smekal, *Naturwissenschaften* 11 (1923) 873.
- [72] W. Kramers, H. A. and Heisenberg, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 31 (1925) 681.
- [73] G. Landsberg, L. Mandelstam, *Naturwissenschaften* 16 (1928) 557.
- [74] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier, 2003.



- [75] G. Turrell, J. Corset, Raman Microscopy: Developments and Applications, 1st ed., Academic Press, London, 1996.
- [76] F.J. Holler, D.A. Skoog, S.R. Crouch, Princípios de Análise Instrumental, Bookman, Porto Alegre, 2009.
- [77] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd ed., Academic Press, San Diego, 1990.
- [78] D.A. Long, The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 2002.
- [79] D.C. Harris, M.D. Bertolucci, Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Eletronic Spectroscopy, reimp, Oxford University Press, New York, 1989.
- [80] P. Vandenaabeele, Analytical and Bioanalytical Chemistry 397 (2010) 2629.
- [81] D.L. Gerrard, J. Birnie, Analytical chemistry 62 (1990) 140.
- [82] R.S. Das, Y.K. Agrawal, Vibrational Spectroscopy 57 (2011) 163.
- [83] A. Kudelski, Talanta 76 (2008) 1.
- [84] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
- [85] A. Clearfield, J. Reibenspies, N. Bruvanesh, Principles and Applications of Powder Diffraction, 1st ed., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2008.
- [86] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hagerman, Inorganic Chemistry, 5th ed., W. H. Freeman and Company, New York, 2010.
- [87] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, 2nd ed., Springer, New York, 2009.
- [88] B.D. Cullitty, R.S. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc., 2001.
- [89] R. Sharma, D.P. Bisen, U. Shukla, B.G. Sharma, Recent Research in Science and Technology 4 (2012) 77.
- [90] P.F. Façanha-Filho, P.T.C. Freire, G.P. Sousa, F.E.A. Melo, A.O. Santos, P.R.S. Ribeiro, A.J.D. Moreno, R.J.C. Lima, Vibrational Spectroscopy 62 (2012) 59.
- [91] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Journal of Applied Crystallography 32 (1999) 36.
- [92] R.A. Young, D.B. Wiles, Journal of Applied Crystallography 15 (1982) 430.

- [93] H.M. Rietveld, *Acta Crystallographica* 22 (1967) 151.
- [94] H.M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969) 65.
- [95] P.K. Gallagher, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier, London, 1931.
- [96] P.J. Haines, *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*, Blackie Academic & Professional, London, 1995.
- [97] M. Ionashiro, *Princípios Básicos de Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial E Calorimetria Exploratória Diferencial*, 2004.
- [98] R.J.C. Lima, P.T.C. Freire, J.M. Sasaki, F.E.A. Melo, J. Mendes-Filho, R.L. Moreira, *Journal of Raman Spectroscopy* 32 (2001) 751.
- [99] R. Taylor, O. Kennard, W. Versichel, *Acta Crystallographica Section B* 40 (1984) 280.
- [100] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, *GSAS: General Structure Analysis System*, LANSCE, New Mexico, 1994.
- [101] A. Jayaraman, *Review of Modern Physics* 55 (1983) 65.
- [102] C.L. Lima, *Estudo Espectroscópico de Materiais: A Múltipla Aplicabilidade Da Espectroscopia Raman Na Caracterização de Aminoácidos, Molibdato E Tungstato de Sódio, E Óxidos Nanomoldados*, Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Fortaleza, 2011.
- [103] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman, *Journal of Applied Physics* 46 (1975) 2774.
- [104] R.A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Barnett, S. Block, *Science* 176 (1972) 284.
- [105] H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner, D.J. Steinberg, *Journal of Applied Physics* 49 (1978) 3276.
- [106] G.R. Kumar, S.G. Raj, R. Mohan, R. Jayavel, *Journal of Crystal Growth* 275 (2005) e1947.
- [107] A.M. Petrosyan, R.P. Sukiasyan, *Journal of Molecular Structure* 874 (2008) 51.
- [108] M.H. Brooker, *Journal of Chemical* 55 (1977) 1242.
- [109] J. Baran, H. Ratajczak, *Vibrational Spectroscopy* 43 (2007) 125.
- [110] R.O. Holanda, *Propriedades Vibracionais de L-Glutamina Sob Altas Pressões E Sob Altas Temperaturas*, Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Fortaleza, 2010.

- [111] B.L. Silva, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes-Filho, M.A. Pimenta, M.S.S. Dantas, *Journal of Raman Spectroscopy* 31 (2000) 519.
- [112] R.J.C. Lima, A.M.R. Teixeira, P.T.C. Freire, J.M. Sasaki, a. P. Ayala, F.E.A. Melo, J. Mendes-Filho, *Journal of Raman Spectroscopy* 32 (2001) 27.
- [113] P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes-Filho, R.J.C. Lima, A.M.R. Teixeira, *Vibrational Spectroscopy* 45 (2007) 99.
- [114] J.A. Lima Jr, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, V. Lemos, J. Mendes Filho, P.S. Pizani, *Journal of Raman Spectroscopy* 39 (2008) 1356.