

**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**

ELLEN KAROLYNE DA SILVA PINHO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ESTRUTURAIS
DO CRISTAL OXALATO DE L-HISTIDINA
EM FUNÇÃO DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA**

Imperatriz-MA
2018

ELLEN KAROLYNE DA SILVA PINHO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ESTRUTURAIS
DO CRISTAL OXALATO DE L-HISTIDINA
EM FUNÇÃO DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), como requisito para a obtenção do Título de Mestra em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciências Exatas e da Terra

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Pinho, Ellen Karolyne da Silva.

Estudo das propriedades vibracionais e estruturais do cristal oxalato de L-histidina em função da temperatura e da pressão / Ellen Karolyne da Silva Pinho. - 2018.

106 p.

Orientador(a): Pedro de Freitas Façanha Filho.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais/ccsst, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2018.

1. Espectroscopia Raman. 2. Oxalato de L-Histidina.
3. Pressão. 4. Temperatura. 5. Transição de Fase. I.
Façanha Filho, Pedro de Freitas. II. Título.

ELLEN KAROLYNE DA SILVA PINHO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ESTRUTURAIS
DO CRISTAL OXALATO DE L-HISTIDINA
EM FUNÇÃO DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão como requisito parcial para obtenção do grau de Mestra em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciências Exatas e da Terra

Aprovada em: ____ de Junho de 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira
Universidade Regional do Cariri – URCA

*Aos meus queridos e amados pais
Edna Rosa e Luís Gonzaga,
pelo amor, cuidado, confiança e motivação
durante toda a minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal do Maranhão (UFMA) *Campus* Imperatriz, em especial ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), pela oportunidade de iniciação científica, ingresso na pós-graduação e também auxílios financeiros disponibilizados para a participação de eventos científicos durante o mestrado.

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Pedro F. Façanha Filho pela orientação e dedicação nesta pesquisa, pela disponibilidade, paciência, carinho e compreensão, além de inúmeros ensinamentos no cotidiano e na disciplina de Crescimento de Cristais.

Agradeço ao Prof. Dr. Francisco F. de Sousa por ter me acolhido na Universidade Federal do Pará - *Campus* Belém, pela amizade, ensinamentos e disponibilidade para a realização de medidas de espectroscopia Raman a baixas temperaturas e altas pressões.

Ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, pelos ensinamentos na disciplina de Ciência dos Materiais, pela disponibilidade e todo apoio na realização de pesquisas na iniciação científica e no mestrado.

Agradeço ao Prof. Me. Ricardo de Sousa Ferreira Júnior pela amizade, motivação constante e apoio nos estudos para o meu ingresso na pós-graduação.

Agradeço ao Prof. Dr. Paulo R. S. Ribeiro pelos ensinamentos na disciplina de Química de Materiais, que contribuíram positivamente para a compreensão de conceitos químicos indispensáveis na área de materiais.

Agradeço à Profa. Dra. Franciana Pedrochi e ao Prof. Dr. Alysson Steimacher pelos ensinamentos proporcionados na disciplina de Preparação e Caracterização de Materiais e em Seminários de Qualificação, além da disponibilidade e amizade durante esta etapa.

Agradeço à Profa. Dra. Luzeli M. Silva pelos ensinamentos na disciplina de Ciência de Materiais e Metodologia Científica, que foram indispensáveis na escrita deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira pela disponibilidade em participar da banca de minha defesa de dissertação.

Agradeço à Deus, o ser superior que guiou meus passos e pensamentos durante minha vida acadêmica, propiciando conforto espiritual.

Agradeço principalmente aos meus pais, Edna Rosa S. Pinho e Luís Gonzaga R. Pinho, e à minha irmã Lília Karine S. Pinho e à minha sobrinha Ludmilla Andressa da Silva, por todo amor, confiança, motivação e credibilidade depositados em mim. Além da força que sempre me deram para não desistir do meu sonho acadêmico, fazendo o possível e até mesmo o impossível para que eu não perdesse nenhuma oportunidade.

Agradeço ao querido Daniel Sena, por me fortalecer diariamente e me apoiar durante o desenvolvimento deste trabalho, sempre me motivando a estudar e a não desistir nos momentos de dificuldade.

Agradeço ao meu amigo Jefferson Santos pela amizade durante os estudos para a seleção do mestrado, pela ajuda no refinamento de difratogramas e por todo carinho e amor. Agradeço ao meu casal favorito Mônica Sá e Leonardo Sobreira por toda amizade e carinho. E aos demais companheiros de turma 2016.2: Thiago Lodi, Rachel Avelar, Anderson Gomes e Suzanny Brito, pela amizade e parceria durante as disciplinas do mestrado.

Agradeço especialmente ao Ronaldo Silva, por todo o apoio e discussão sobre diversos assuntos da pesquisa, pela amizade e conversas diárias. Agradeço também à Larissa Ribeiro por todo auxílio no laboratório de Espectroscopia Raman e por estar sempre disposta a ajudar. Agradeço aos demais colegas do Laboratório de Espectroscopia Raman pela disponibilidade na realização de medidas, compartilhamento de ideias, solução de dúvidas e por deixarem os dias no laboratório mais alegres.

Ao meu amigo Marcus Lima, por sempre estar disposto a me auxiliar na utilização de *softwares* com paciência e carinho. E também aos meus amigos queridos: Otávio Cândido, João Neto, Raychiman Bezerra, Bernardo Rurik, Laís Costa, Nayane Queiroz, Millena Lima, Jheimison Gomes, Rilleands Soares e Carlos Alberto Serra por toda amizade, motivação e companheirismo.

Ao Laboratório de Espectroscopia Raman (UFMA) pelas medidas Raman a altas temperaturas e preparo de soluções.

Ao Laboratório de Difração de Raios X (UFMA) pela medida para determinação da estrutura do material sintetizado.

Ao Laboratório de Análises Térmicas (UFMA) pelas medidas de termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial.

À Universidade Federal do Pará (UFPA) – Campus Belém por disponibilizar a realização de medidas de espectroscopia Raman a baixas temperaturas e altas pressões.

À Universidade Federal do Ceará (UFC) por disponibilizar a realização de medidas de espectroscopia Raman a altas pressões.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsas. E à Fundação de Amparo à Pesquisa e Desenvolvimento Científico do Maranhão (FAPEMA) por auxílios para participação de eventos.

*“Na vida não existe nada a se temer, apenas a ser compreendido.”
(Marie Curie)*

RESUMO

A complexação de aminoácidos e ácidos dicarboxílicos tem sido alvo de pesquisas nos últimos anos e o estudo destes materiais submetidos a temperatura e pressão extrema demonstra que estes compostos orgânicos apresentam capacidade de regeneração estrutural. O Oxalato de L-Histidina (OLH) é um cristal formado a partir de sais de L-histidina com ácido oxálico, que ainda não teve suas propriedades vibracionais e estruturais investigadas em função da temperatura e da pressão. Com isto, neste trabalho, o cristal OLH foi sintetizado pelo método de evaporação lenta do solvente em proporção 1:1 de L-histidina e ácido oxálico, utilizando água deionizada como solvente, foram realizadas recristalizações para melhorar a morfologia e pureza do cristal. O cristal OLH foi investigado por Difração de Raios X (DRX) em condições de temperatura e pressão ambiente, por Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e por Espectroscopia Raman em função da Temperatura e da Pressão. A análise de DRX e refinamento pelo Método de Rietveld mostraram que o cristal pertence ao sistema ortorrômbico, com grupo espacial $P2_12_12_1$, com quatro moléculas por célula unitária ($Z=4$). As análises de TG/DTG-DTA mostraram que o material sofre uma grande perda de massa associada à fusão em 498 K e se decompõe simultaneamente em três estágios. O estudo vibracional e estrutural por Espectroscopia Raman em função da Temperatura mostrou a estabilidade do material em ampla faixa de temperatura (8 a 483 K), sem apresentar alterações estruturais significativas. A Espectroscopia Raman em função da pressão (0,0 a 7,3 GPa) evidenciou a ocorrência de uma transição de fase na faixa de 1,5 a 2,6 GPa, caracterizada pelo desaparecimento de duas bandas associadas a modos de rede, e pequenas modificações para os modos internos. Uma segunda transição ocorre em torno de 5,1 GPa, caracterizada por grandes mudanças relacionadas tanto aos modos de rede quanto aos modos internos (em especial aos modos ligados ao anel imidazol), indicando ainda a acomodação e definição da nova fase a partir de 6,9 GPa. As transições sofridas pelo material foram reversíveis.

Palavras-chave: Oxalato de L-Histidina. Espectroscopia Raman. Pressão. Temperatura. Transição de fase.

ABSTRACT

The complexation of amino acids and dicarboxylic acids has been the subject of research in recent years and the study of these materials subjected to extreme temperature and pressure demonstrates that these organic compounds have structural regeneration capacity. L-Histidine Oxalate (LHO) is a crystal formed from salts of L-histidine with oxalic acid that has not yet had its vibrational and structural properties investigated as a function of temperature and pressure. In this work, the LHO crystal was synthesized by the slow evaporation of the solvent in 1: 1 ratio of L-histidine and oxalic acid using deionized water as solvent, and recrystallizations were performed to improve the morphology and purity of the crystal. LHO crystal was investigated by X-ray diffraction (XRD) under conditions of temperature and ambient pressure, by Thermogravimetry/Thermogravimetry (TG/DTG), Differential Thermal Analysis (DTA), Differential Exploration Calorimetry (DSC) and Raman Spectroscopy as a function of Temperature and Pressure. XRD analysis and refinement by the Rietveld Method showed that the crystal crystallizes in the orthorhombic system, with spatial group $P2_12_12_1$, with four molecules per unit cell ($Z = 4$). TG/DTG-DTA analyzes showed that the material undergoes a large loss of mass associated with fusion at 498 K and decomposes simultaneously into three stages. The vibrational and structural study by Raman Spectroscopy as a function of Temperature showed the stability of the material over a wide temperature range (8 to 483 K), without presenting significant structural changes. Raman Spectroscopy as a function of pressure (0.0 to 7.3 GPa) evidenced the occurrence of conformational changes in the range of 1.5 to 2.6 GPa, characterized by disappearance of two bands associated with lattice modes and little modifications linked to the internal modes. A second transition occurs around 5,1 GPa, characterized by strong changes related to both lattice and internal modes (particularly modes linked to the imidazole ring). In addition, the experiment indicated accommodation and definition of the new phase from the 6,9 GPa. Finally, the transitions undergone by the crystal were reversible.

Keywords: L-Histidine Oxalate. Raman spectroscopy. Pressure. Temperature. Phase transition.

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS EM 2017

PINHO, E. K. S.; SANTOS, A. O.; FERREIRA JÚNIOR, R. S. **Synthesis and characterization by X ray diffraction with high temperatures of the single crystal L-isoleucine maleate.** In: *XVI Brazilian MRS Meeting (SBPMat)*. Gramado - RS - Brazil, 10th to 14th of september 2017.

SOARES, R. A.; PINHO, E. K. S.; FAÇANHA FILHO, P. F.; LIMA, R. J. C. **High-pressure Raman spectroscopy study of L-alaninium nitrate crystals.** In: *XVI Brazilian MRS Meeting (SBPMat)*. Gramado - RS - Brazil, 10th to 14th of september 2017.

PINHO, E. K. S.; SILVA, R.; RIBEIRO, L. H. L.; SANTOS, C. A. A. S.; SOARES, R. A.; ABREU, D. C.; FAÇANHA FILHO, P. F. **Estudo vibracional por espectroscopia Raman do cristal oxalato de L-histidina.** Em: *III Encontro Regional da SBQ & I Escola de Verão Paraense em Química*, Marabá – PA – Brasil, 27 a 30 de novembro de 2017.

SILVA, R.; PINHO, E. K. S.; RIBEIRO, L. H. L.; SANTOS, C. A. A. S.; SOARES, R. A.; ABREU, D. C.; FAÇANHA FILHO, P. F. **Estudo comparativo vibracional e térmico de cristais de ácidos succínico e adípico.** Em: *III Encontro Regional da SBQ & I Escola de Verão Paraense em Química*, Marabá – PA – Brasil, 27 a 30 de novembro de 2017.

RIBEIRO, L. H. L.; PINHO, E. K. S.; SILVA, R.; SANTOS, C. A. A. S.; SOARES, R. A.; ABREU, D. C.; FAÇANHA FILHO, P. F. **Crescimento e caracterização do cristal de di-leucina.HCl.** Em: *III Encontro Regional da SBQ & I Escola de Verão Paraense em Química*, Marabá – PA – Brasil, 27 a 30 de novembro de 2017.

RIBEIRO, L. H. L.; PINHO, E. K. S.; SILVA, R.; SANTOS, C. A. A. S.; SOARES, R. A.; ABREU, D. C.; FAÇANHA FILHO, P. F. **Estudo vibracional por espectroscopia Raman dos cristais de L-leucina e nitrato de L-leucina.** Em: *III Encontro Regional da SBQ & I Escola de Verão Paraense em Química*, Marabá – PA – Brasil, 27 a 30 de novembro de 2017.

TRABALHOS SUBMETIDOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS EM 2018

PINHO, E. K. S.; SILVA, R.; RIBEIRO, L. H. L.; SANTOS, C. A. A. S.; SOARES, R. A.; LIMA, R. J.; FAÇANHA FILHO, P. F. **Estudo vibracional do cristal Oxalato de L-Histidina por Espectroscopia Raman em função da temperatura.** Em: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu - PR – Brasil, 04 a 08 de novembro de 2018.

SILVA, R.; GUIMARÃES, A. C.; SOARES, A. A.; PINHO, E. K. S.; LIMA, K. T. S.; RIBEIRO, L. H. L.; FAÇANHA FILHO, P. F. **Estudo das propriedades vibracionais do cocrystal de glicina com ácido glutárico e do sal orgânico maleato de glicina por Espectroscopia Raman em função da Temperatura.** Em: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu - PR – Brasil, 04 a 08 de novembro de 2018.

RIBEIRO, L. H. L.; SANTOS, C. A. A. S.; PINHO, E. K. S.; CARVALHO, J. O.; SILVA, R.; SOARES, R. A.; ABREU, D. C.; SANTOS, A. O.; LIMA, R. J.; FAÇANHA FILHO, P. F.; **Estudo de altas temperaturas de cristais de L-tirosina, de L-tirosina hidrocloreídrica e de L-tirosina hidrobromídrica.** Em: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu - PR – Brasil, 04 a 08 de novembro de 2018.

SOARES, R. A.; PINHO, E. K. S.; SILVA, R.; RIBEIRO, L. H. L.; SANTOS, C. A. A. S.; LIMA, R. J.; FAÇANHA FILHO, P. F. **Estudo de altas pressões por espectroscopia Raman no cristal de Nitrato de L-Alanina.** Em: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu - PR – Brasil, 04 a 08 de novembro de 2018.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura geral de um aminoácido.	21
Figura 2. Esquema de demonstração do caráter anfótero dos aminoácidos.	22
Figura 3. Estrutura da L-histidina.....	23
Figura 4. Formas da histidina em função do pH.	23
Figura 5. Estrutura geral de um ácido dicarboxílico.	24
Figura 6. Estrutura do ácido oxálico.....	25
Figura 7. Curva de solubilidade.....	27
Figura 8. Esquema de numeração dos átomos do cristal oxalato de L-histidina.....	28
Figura 9. Célula unitária do cristal Oxalato de L-Histidina	28
Figura 10. Curvas típicas (a) TG/DTG, (b) DTA e (c) DSC.	31
Figura 11. Difração de raios X, Lei de Bragg	34
Figura 12. Físico indiano C. V. Raman juntamente com o aparato experimental utilizado para a constatação do efeito Raman.	37
Figura 13. Representação esquemática do espalhamento de radiação eletromagnética (<i>laser</i>).	38
Figura 14. Diagrama de <i>Jablonski</i> representando transições de energia quântica para o espalhamento <i>Rayleigh</i> e Raman (<i>Stokes</i> e <i>anti-Stokes</i>).....	39
Figura 15. Representação esquemática da diferença de intensidade dos espectros dos espalhamentos <i>Rayleigh</i> e Raman (<i>Stokes</i> e <i>anti-Stokes</i>).	39
Figura 16. Teoria Clássica para a origem do Efeito Raman.....	41
Figura 17. Modos normais de vibração para uma molécula não linear.....	43
Figura 18. Estufa de aquecimento utilizada para crescimento de cristais por solução (Laboratório de Espectroscopia Raman - UFMA).....	47
Figura 19. Difrátômetro <i>Rigaku</i> Modelo <i>Miniflex</i> II (Laboratório de Difração de Raios X - UFMA).	47
Figura 20. (a) Analisador térmico DTG-60 <i>Shimadzu Instruments</i> ; (b) Analisador térmico DSC-60 <i>Shimadzu Instruments</i> (Laboratório de Análises Térmicas - UFMA).....	48

Figura 21. Espectrômetro triplo <i>Trivista 557</i> da <i>Princeton Instruments</i> (Laboratório de Espectroscopia Raman - UFMA).....	49
Figura 22. Representação esquemática do funcionamento do espectrômetro triplo <i>Trivista 557</i> da <i>Princeton Instruments</i>	49
Figura 23. Mini forno de alumínio e controlador de temperatura marca <i>Lakeshore</i> Modelo 335 (Laboratório de Espectroscopia Raman - UFMA).....	50
Figura 24. Espectrômetro <i>Horiba Jobin Yvon Triplemate 64000</i> (Laboratório de Espectroscopia Vibracional - UFPA).	51
Figura 25. Equipamentos do sistema de refrigeração das medidas de espectroscopia Raman a baixas temperaturas: a) criostato Modelo 22 <i>Refrigerator CTI Cryogenics</i> ; b) bomba de vácuo; c) compressor de hélio. (Laboratório de Espectroscopia Vibracional - UFPA).....	51
Figura 26. Espectrômetro <i>Horiba Jobin Yvon LabRam HR</i> (Laboratório de Física de Materiais e Altas Pressões - UFC).....	52
Figura 27. Célula de Pressão <i>Diamond Anvil Cell</i> com membrana (Laboratório de Física de Materiais e Altas Pressões - UFC).....	52
Figura 28. Representação esquemática do princípio de funcionamento de uma célula de pressão: (1) bigornas de diamantes, (2) gaxeta metálica, (3) amostra (4) fluido hidrostático.	53
Figura 29. Cristais de OLH: (a) antes da recristalização; (b) após duas recristalizações.....	54
Figura 30. Padrão de Difração de Raios X à temperatura ambiente refinado pelo método de Rietveld do cristal e OLH com os dos parâmetros de refinamento R_{wp} , R_p e S	55
Figura 31. Curvas TG/DTG-DTA simultâneas do cristal OLH.	57
Figura 32. Curva DSC simultâneas do cristal OLH.	58
Figura 33. Comparação entre o aminoácido L-histidina, o ácido oxálico e o cristal oxalato de L-histidina. (a) região dos modos de rede de 40 a 200 cm^{-1} ; (b) região dos modos internos de 450 a 1050 cm^{-1} ; (c) região dos modos internos de 1100 a 1800 cm^{-1} ; (d) região dos modos internos de 2900 a 3200 cm^{-1}	59
Figura 34. Espectro Raman do cristal OLH à temperatura e pressão ambiente na região de 25 a 450 cm^{-1}	60
Figura 35. Espectro Raman do cristal OLH à temperatura e pressão ambiente na região de 450 a 1030 cm^{-1}	61
Figura 36. Espectro Raman do cristal OLH à temperatura e pressão ambiente na região de 1030 a 1800 cm^{-1}	62

- Figura 37.** Espectro Raman do cristal OLH à temperatura e pressão ambiente na região de 2920 a 3180 cm^{-1} 63
- Figura 38.** (a) Espectros Raman do cristal OLH a altas temperaturas na região de 50 a 300 cm^{-1} ; (b) Comportamento da frequência com a temperatura para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 50 e 300 cm^{-1} 66
- Figura 39.** (a) Espectros Raman do cristal OLH a altas temperaturas na região de 780 a 1200 cm^{-1} ; (b) Comportamento da frequência com a temperatura para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 780 e 1200 cm^{-1} 68
- Figura 40.** (a) Espectros Raman do cristal OLH a altas temperaturas na região de 1200 a 1600 cm^{-1} ; (b) Comportamento da frequência com a temperatura para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 1200 e 1600 cm^{-1} 70
- Figura 41.** (a) Espectros Raman do cristal OLH a altas temperaturas na região de 2900 a 3200 cm^{-1} ; (b) Comportamento da frequência com a temperatura para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 2900 e 3200 cm^{-1} 72
- Figura 42.** (a) Espectros Raman do cristal OLH a baixas temperaturas na região de 28 a 600 cm^{-1} ; (b) Comportamento da frequência com a temperatura para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 28 e 600 cm^{-1} 74
- Figura 43.** (a) Espectros Raman do cristal OLH a baixas temperaturas na região de 600 a 1117 cm^{-1} ; (b) Comportamento da frequência com a temperatura para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 600 e 1117 cm^{-1} 75
- Figura 44.** (a) Espectros Raman do cristal OLH a baixas temperaturas na região de 1117 a 1595 cm^{-1} ; (b) Comportamento da frequência com a temperatura para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 1117 e 1595 cm^{-1} 77
- Figura 45.** (a) Espectros Raman do cristal OLH a baixas temperaturas na região de 1117 a 1595 cm^{-1} ; (b) Comportamento da frequência com a temperatura para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 2900 e 3200 cm^{-1} 79
- Figura 46.** - Espectros Raman de (a) compressão e (b) descompressão do cristal OLH a altas pressões na região de 30 a 300 cm^{-1} 81
- Figura 47.** - Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 30 e 300 cm^{-1} 84
- Figura 48.** - Espectros Raman de (a) compressão e (b) descompressão do cristal OLH a altas pressões na região de 450 a 950 cm^{-1} 86
- Figura 49.** Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 450 e 950 cm^{-1} 87
- Figura 50.** Espectros Raman de (a) compressão e (b) descompressão do cristal OLH a altas pressões na região de 950 a 1290 cm^{-1} 89

- Figura 51.** Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 950 e 1290 cm^{-1} 90
- Figura 52.** Espectros Raman de (a) compressão e (b) descompressão do cristal OLH a altas pressões na região de 2900 a 3200 cm^{-1} 92
- Figura 53.** Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de OLH na região de 2900 a 3200 cm^{-1} 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Geometrias de ligações de hidrogênio para o cristal OLH.	29
Tabela 2. Parâmetros de rede da célula unitária do cristal de OLH em comparação com os valores apresentados na literatura.	56
Tabela 3. Atribuições das bandas dos espectros Raman a temperatura e pressão ambiente do cristal Oxalato de L-Histidina.	64
Tabela 4. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da temperatura na região espectral entre 50 e 300 cm^{-1}	67
Tabela 5. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da temperatura na região espectral entre 780 e 1320 cm^{-1}	69
Tabela 6. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da temperatura na região espectral entre 1320 e 1800 cm^{-1}	70
Tabela 7. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da temperatura na região espectral entre 2900 e 3200 cm^{-1}	72
Tabela 8. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da temperatura na região espectral entre 28 e 600 cm^{-1}	74
Tabela 9. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da temperatura na região espectral entre 600 e 1117 cm^{-1}	76
Tabela 10. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da temperatura na região espectral entre 1117 e 1595 cm^{-1}	78
Tabela 11. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da temperatura na região espectral entre 2900 e 3200 cm^{-1}	79
Tabela 12. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da pressão na região espectral entre 30 e 300 cm^{-1}	85
Tabela 13. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da pressão na região espectral entre 450 e 950 cm^{-1}	88
Tabela 14. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da pressão na região espectral entre 950 e 1280 cm^{-1}	91
Tabela 15. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da pressão na região espectral entre 2900 e 3200 cm^{-1}	94

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1 Aminoácidos: características estruturais e químicas	21
2.1.1 Sais de L-Histidina	22
2.2 Ácidos Dicarboxílicos	24
2.2.1 Ácido Oxálico	25
2.3 Crescimento de Cristais	25
2.4 Cristal Oxalato de L-Histidina (OLH)	27
2.5 Caracterização Térmica: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	30
2.6 Difração de Raios X (DRX)	33
2.6.1 Método de Rietveld	35
2.7 Espectroscopia Raman	36
2.7.1 Modos normais de vibrações moleculares	42
2.8 Efeitos da variação de pressão e temperatura nos materiais	44
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46
3.1 Síntese do Cristal	46
3.2 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)	47
3.3 Caracterização Térmica: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	48
3.4 Caracterização por Espectroscopia Raman	49
3.4.1 Espectroscopia Raman a Temperatura e Pressão Ambiente	49
3.4.2 Espectroscopia Raman a Altas Temperaturas	50
3.4.3 Espectroscopia Raman a Baixas Temperaturas	50
3.4.4 Espectroscopia Raman a Altas Pressões Hidrostáticas	52

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 Crescimento do cristal OLH.....	54
4.2 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)	55
4.3 Caracterização Térmica: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	56
4.4 Caracterização por Espectroscopia Raman.....	58
4.4.1 <i>Espectroscopia Raman à Temperatura e Pressão Ambiente</i>	60
4.4.2 <i>Espectroscopia Raman a Altas Temperaturas</i>	65
4.4.3 <i>Espectroscopia Raman a Baixas Temperaturas</i>	72
4.4.4 <i>Espectroscopia Raman a Altas Pressões</i>	80
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	95
REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

Os cristais híbridos sintetizados a partir de sais de aminoácidos reúnem características orgânicas e/ou inorgânicas e têm despertado grande interesse em pesquisas, no que diz respeito à investigação das características estruturais sob diferentes condições de temperatura e pressão, configurando uma linha de pesquisa promissora com ampla aplicação tecnológica [1].

A partir da reação de um aminoácido com um ácido (orgânico ou inorgânico) são produzidos sais de aminoácidos a partir desta solução saturada destes sais, podem ser obtidos cristais, pela técnica de crescimento evaporação lenta do solvente. Os sais de aminoácidos são exemplos de materiais utilizados para a substituição de substâncias inorgânicas e orgânicas na síntese de cristais. A histidina é um aminoácido essencial de caráter básico, encontrado inicialmente em tecidos de plantas e contém um anel imidazol que pode ser protonado em reação com um ácido [2], como por exemplo, o ácido oxálico, que apresenta dois grupos carboxílicos (COOH) em sua estrutura, sendo classificado como ácido dicarboxílico. A presença do grupo COOH confere aos ácidos carboxílicos a característica de ácido fraco em meio aquoso e apresentam altos pontos de ebulição, uma vez que, os mesmos possuem facilidade em formar ligações de hidrogênio, que são interações intensas em relação às forças dipolo-dipolo e dipolo induzido [3].

Uma série de complexos de L-histidina tem sido estudada, como o cloridrato de L-histidina [4], o tetrafluoroborato de L-histidina [5] e o brometo de L-histidina [6], por exemplo. O dihidrato de hidróxido de L-histidina [7] e o nitrato de L-histidina [8] foram anteriormente referidos como materiais ópticos não lineares (ONL). O oxalato de L-histidina (OLH) é também referido como material ONL orgânico que possui qualidades significativas na eficiência de geração de segundo harmônico [9]. A estrutura do cristal oxalato de L-histidina foi proposta por Prabu et. al. [10] em 1996 e redeterminada por Dammak et. al. [11] e Ahmed et. al. [12], que também realizaram estudos vibracionais por espectroscopia Raman à temperatura e à pressão ambiente. A complexação de aminoácidos e ácidos dicarboxílicos tem sido alvo de pesquisas nos últimos anos e estudos destes materiais submetidos a temperaturas e pressões extremas têm demonstrado que tais compostos apresentam capacidade de regeneração estrutural, mesmo na ocorrência de transição de fase estrutural ou conformacional [13,14].

Além das propriedades ópticas apresentadas por esta classe de materiais, o estudo da estabilidade estrutural dos mesmos, quando expostos à variação de pressão e/ou temperatura tornou-se um importante modelo para a compreensão da flexibilidade molecular aliada à influência das ligações de hidrogênio, que, geralmente, são as responsáveis pela estabilidade

destes cristais. O oxalato de bis(DL-serina) dihidratado, por exemplo, sofre uma transição de fase reversível quando submetido à pressão da ordem de 7 GPa (a transição ocorre em torno da pressão de 4 GPa) [13]. Exemplos similares de formação de estrutura, mas que ainda não foram explorados quanto ao comportamento vibracional em função da pressão e da temperatura, são outros complexos como os sais de ácido maleico de DL-norvalina nas proporções de 1:1 e 2:1, maleatos de L-leucina, L-isoleucina e L-norvalina [15,16].

Diante disso constatou-se que não há pesquisas sobre o estudo do comportamento vibracional por espectroscopia Raman do oxalato de L-histidina submetido à variação de pressão e temperatura. Com isto, neste trabalho o cristal de OLH foi sintetizado pelo método de evaporação lenta do solvente, caracterizado estruturalmente por Difração de Raios X (DRX), análises térmicas por Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e; o estudo vibracional dos modos externos (modos de rede) e internos foi realizado a partir da técnica de Espectroscopia Raman sob Altas Pressões (0,0 a 7,3 GPa), Baixas Temperaturas (300 a 8 K) e Altas Temperaturas (303 a 483 K). As propriedades do cristal foram estudadas e comparadas com outros cristais de complexos de aminoácidos com ácidos dicarboxílicos na tentativa de se esclarecer o comportamento estrutural deste tipo de material em condições extremas de temperatura e pressão.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste tópico é apresentado a fundamentação teórica que servirá de base para a compreensão dos resultados obtidos experimentalmente neste estudo científico.

2.1 Aminoácidos: características estruturais e químicas

Os aminoácidos são substâncias orgânicas que possuem, para uma molécula isolada, um grupo amina (NH_2) e um grupo carboxílico (COOH) ligados a um carbono assimétrico (C_α), como ilustra a Figura 1, e se diferem pelo radical (R) ligado ao carbono α [17]. Existem vinte aminoácidos essenciais para a formação de proteínas e peptídeos e a grande maioria apresenta estereoisomeria, com exceção da glicina – que não possui centro quiral [17,18]. Os estereoisômeros (neste caso, da classe de enantiômeros) dos aminoácidos essenciais são classificados como levógiro (L) e dextrógiro (D), ou seja, apresentam atividade óptica em que a luz polarizada pode se direcionar para esquerda ou para a direita, respectivamente. Quando um aminoácido apresenta quantidades iguais de moléculas enantioméricas é denominado racemato (DL), que não é opticamente ativo, pois ambos os enantiômeros estão presentes e o efeito óptico é cancelado [2].

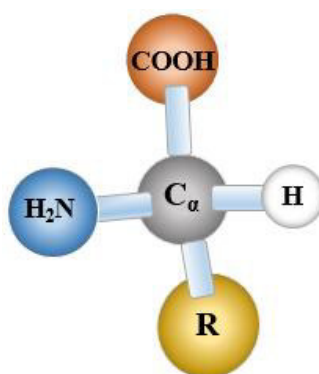


Figura 1. Estrutura geral de um aminoácido.
Fonte: Adaptado [17]

Quanto às propriedades ácido-base alguns fatores são importantes, como o potencial hidrogeniônico (pH) do meio aquoso no qual se encontra o aminoácido e a ionização do grupo amina e do grupo carboxílico, pois estão intimamente ligados ao caráter anfótero dos aminoácidos, isto é, em solução aquosa, aminoácidos podem comportar-se como ácido (libera íons H^+ ou H_3O^+) ou como base (libera íons OH^-). A molécula também pode se apresentar neutra quando o grupo amina está protonado e o grupo carboxílico desprotonado, a qual é denominada de forma de íon dipolar *zwitterion* [2,19]. Quando o aminoácido está na forma

zwitterion, ou seja, no pH onde as cargas elétricas se igualam e se anulam, diz-se que o aminoácido atingiu o ponto isoelétrico (pI) [17]. Cada aminoácido apresenta um pI, isto é, o pH em que cátions e íons se equilibram. É possível obter o ponto isoelétrico dos aminoácidos a partir da média aritmética dos valores de acidez logarítmica (pKa), que podem apresentar pH com caráter ácido pKa₁ e pH com caráter alcalino pKa₂ [2,17,20]. Para um aminoácido com cadeia lateral não ionizável, como a alanina, seu pI será obtido pela média entre pKa₁ e pKa₂, mas para um aminoácido com cadeia lateral ionizável, como a histidina, o pI será calculado pela média entre os valores de pKa dos grupos que são similarmente ionizantes.

A Figura 2 apresenta um esquema prático da influência do pH no comportamento dos aminoácidos.

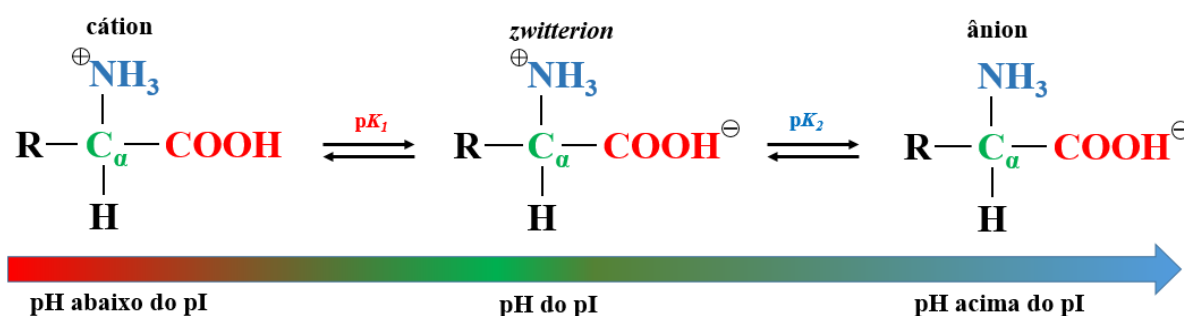


Figura 2. Esquema de demonstração do caráter anfótero dos aminoácidos.

Fonte: Adaptado [17]

Um aminoácido terá com sua carga líquida positiva (cátion) quando o pH da solução estiver abaixo do pI do aminoácido, pois existe maior concentração de íons H⁺. Com a diminuição da concentração de íons H⁺ na solução, a carga líquida do aminoácido será negativa (ânion) e o pH da solução estará acima do pI do aminoácido. Quando o pH da solução for igual ao pI do aminoácido, não há carga líquida, pois as cargas positivas e negativas do aminoácido se igualam (*zwitterion*).

2.1.1 Sais de L-Histidina

A L-histidina é considerada um aminoácido essencial de caráter básico, devido à presença de um grupo amina adicional ionizável [2] (Figura 3). O grupo amina adicional está presente em um anel imidazol constituinte da histidina, capaz de ser protonado quando em presença de um ácido, formando sais, que podem conter cátions de histidina²⁺ com os grupos α amina e imidazol protonado.

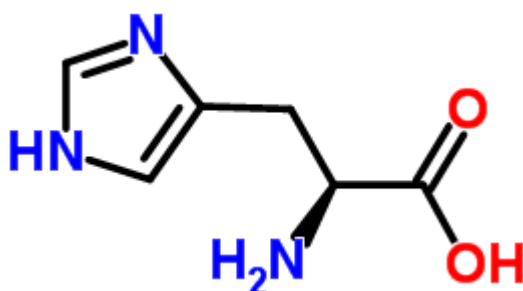


Figura 3. Estrutura da L-histidina.
Fonte: Adaptado [2]

O anel imidazol constituinte da estrutura da histidina tem pKa igual a 6,04, o grupo α amina apresenta pKa igual a 9,17 e o grupo carboxílico tem pKa igual a 1,80 [17], como a histidina possui uma cadeia lateral ionizável (anel imidazol), o valor do pI é obtido pela média entre os valores de pKa do anel imidazol e do grupo α amina. O pI da histidina é 7,60.

A histidina pode existir em diferentes formas dependendo do pH do meio aquoso a qual esteja inserida, como ilustra a Figura 4.

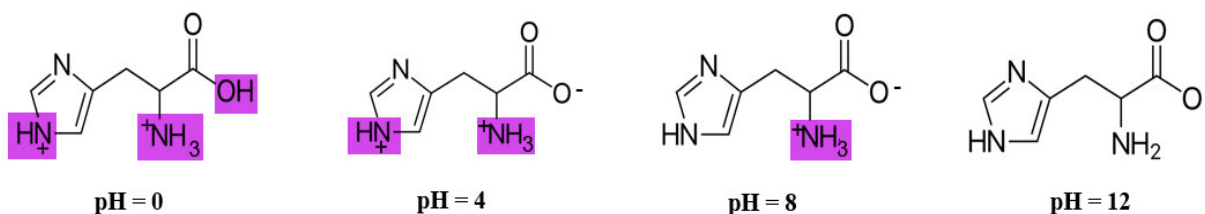


Figura 4. Formas da histidina em função do pH.
Fonte: Adaptado [17]

Esta variedade de formas em função do pH ocorre devido à ionização dos três grupos da histidina, que possuem valores de pKa diferentes, uma vez que o grupo carboxílico ($-\text{COOH}$) é completamente ionizado antes do grupo imidazol protonado começar a dissociar um próton, e este se ioniza totalmente antes do grupo amina ($-\text{NH}_3$) dissociar seu próton [18]. Ou seja, a medida em que um grupo é ionizado, a histidina apresenta uma forma diferente.

A L-histidina é um importante aminoácido que tem sido utilizado para a formação de sais com diferentes ácidos orgânicos, como por exemplo, malonato de L-histidina (2,5:1) [21], glutarato de L-histidina monohidratada (1:1) [22], maleato de L-histidina (1:1) [23], succinato de L-histidina (3:1) [24], oxalato de L-histidina (1:1) [10], entre outros sais. São reportados, na literatura, aproximadamente, cinquenta sais de L-histidina com ânions orgânicos.

Alguns cristais de L-histidina foram estudados em função da pressão e da temperatura, como o cristal cloridrato de L-histidina monohidratado, que foi estudado por espectroscopia Raman em função da temperatura (40 a 295 K), onde duas transições de fases foram observadas

entre 140 e 110 K e entre 80 e 60 K [1]. Este mesmo cristal também foi submetido a altas pressões, e através do espalhamento Raman, observou-se transição de fase reversível nos intervalos de 2,7 e 3,1 GPa [25]. Cristais puros de L-histidina também foram estudados a baixas temperaturas (30-285 K), para os quais, os espectros Raman apresentaram descontinuidade em 165 K, relativos às modificações nos modos de NH_3^+ e CO_2^- , que indicam uma transição de fase conformacional alterando as ligações intermoleculares [26].

2.2 Ácidos Dicarboxílicos

Os ácidos dicarboxílicos são solúveis em água, apresentam baixa volatilidade e são encontrados comumente na fase particulada, assim como os ácidos graxos [27,28]. São ácidos orgânicos que possuem dois grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) em sua estrutura molecular ligados por um radical (R), geralmente do grupo alceno, alceno ou alcino, (Figura 5).

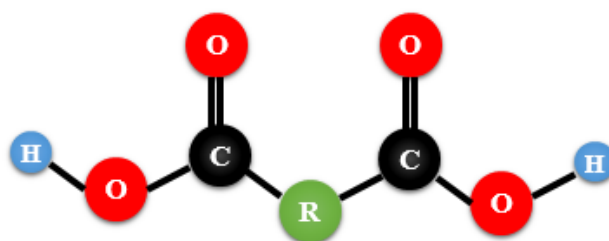


Figura 5. Estrutura geral de um ácido dicarboxílico.

Fonte: Adaptado [27]

O grupo COOH proporciona aos ácidos carboxílicos serem fracos em meio aquoso e apresentarem pontos de ebulição relativamente elevados, devido a facilidade para formar ligações de hidrogênio [3]. As forças das ligações de hidrogênio são superiores às forças das interações dipolo-dipolo ou van der Waals. Isto é, para que um ácido atinja seu ponto ebulição é necessário maior quantidade de energia para romper as ligações de hidrogênio do que a energia necessária para romper as interações van der Waals do hexano, por exemplo.

Um estudo realizado por Perrin et. al. [29], com o intuito de distinguir ligações intramoleculares do tipo ligações de hidrogênio simétricas e assimétricas em ácidos dicarboxílicos em solução, constatou que ocorre uma quebra de simetria em solução aquosa, pois as carboxilas não solvatam-se simultaneamente (de maneira idêntica), devido à desordem das moléculas de água, resultando em uma ligação de hidrogênio assimétrica [30].

2.2.1 Ácido Oxálico

O ácido oxálico (etanodioico) é o mais simples dos dicarboxílicos, sendo formado por uma ligação covalente simples entre os carbonos dos dois grupos carboxílicos (Figura 6), possui pK_{a1} igual a 1,25 e pK_{a2} igual a 4,28, para os respectivos grupos carboxílicos [31]. O primeiro pK_a é reduzido pelo efeito indutivo do segundo grupo carboxílico, que retira elétrons [32].

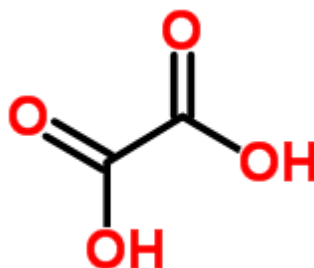


Figura 6. Estrutura do ácido oxálico.

Fonte: Adaptado [27]

O ácido oxálico pode ser encontrado em folhas, raízes e sementes de muitas plantas, e também em microorganismos, solos e rochas [33]. Ele possui importante capacidade para formar complexos, principalmente com metais [33] e esta propriedade é devido à base conjugada $[C_2O_4]^{-2}$ quelante para cátions de cálcio, ferro, magnésio, zinco, entre outros, originando diferentes oxalatos [34].

Em uma investigação sobre métodos de obtenção de um potencial isotrópico de repulsão átomo-átomo a partir da sobreposição de carga de pequenas moléculas, Nobeli e Price [35] desenvolveram um modelo de potencial intermolecular para o ácido oxálico, uma vez que, nesta molécula não se atribui que a dispersão-repulsão é a mesma para oxigênios da hidroxila e da carbonila ou que o átomo de carbono é o mesmo como em outros compostos orgânicos. Isto é, o átomo de carbono do ácido oxálico se difere daquele nos demais ácidos carboxílicos porque é incapaz de ganhar densidade eletrônica no restante da molécula.

2.3 Crescimento de Cristais

A cristalização é um processo de formação de um sólido a partir de uma solução aquosa ou por fusão, originando um material sólido de faces planas com arranjo interno ordenado de átomos ou moléculas [36]. O processo de cristalização é um método de separação muito importante para purificação de substâncias [37]. O cristal formado é constituído por uma rede sólida e regular de átomos, íons ou moléculas, formada pela repetição de uma célula unitária [38].

Os cristais são formados no curso de uma transformação de fase, como a mudança da fase líquida para a fase sólida numa solução, por exemplo. Uma das técnicas mais usadas para o crescimento de cristais orgânicos é a de crescimento por evaporação lenta do solvente. O mecanismo de crescimento de cristais por solução passa pelas etapas de nucleação e crescimento [39].

A nucleação consiste na união de dezenas ou centenas de átomos ou moléculas, que se unem em uma rede tridimensional em uma solução supersaturada (instável), onde ocorre uma mudança da energia livre do sistema e posterior formação de embriões (ou *clusters*) em fase estável da solução, ocasionando a formação de um cristal macroscópico [36,40]. A nucleação pode ser primária ou secundária. A nucleação primária ocorre em solução isenta de partículas sólidas, envolvendo a formação de embriões (*clusters*) que se organizam para formar núcleos estáveis. O embrião é instável até atingir um tamanho crítico (raio crítico), uma vez que atinge este tamanho, torna-se estável e não se dissolve na solução supersaturada e continua a crescer sendo denominado núcleo. Como a concentração de partícula pode ocorrer em qualquer ponto, a taxa de nucleação é termodinamicamente medida pela Equação 1 [41,42]:

$$J = A \exp\left(-\frac{\beta \sigma^3 \Omega^2}{k^3 T^3 (\ln S)^2}\right), \quad (1)$$

em que J (núcleos/s/vol) indica a taxa de nucleação, σ é a tensão superficial, S é a razão de supersaturação entre a concentração (c) e concentração em equilíbrio (c^*), $S = c/c^*$; T é a temperatura, A é constante, β é o fator de forma, Ω é o volume molecular e k é a constante de Boltzman. Teoricamente, esta equação é aplicada para o monitoramento da formação de partículas sólidas idealizadas em fase líquida [40,43], isto é, o número de núcleos formados por unidade de tempo por unidade de volume em uma solução.

Quanto à nucleação primária heterogênea, ocorre em sítios favoráveis como contorno de grão e partículas de poeira, que atuam como agentes nucleadores, acelerando o processo de nucleação [44]. O embrião é formado sobre a superfície de uma impureza e atinge o raio crítico com menores quantidades de átomos e menor mudança da energia livre, em comparação com a nucleação primária homogênea [45]. Dependendo da afinidade entre a impureza e a solução, a aceleração no processo de crescimento ocorrerá. Até mesmo uma deformação no béquer pode antecipar o processo de crescimento. Evidentemente, é necessário se ater ao excesso de impureza no cristal formado e se tal excesso prejudicará o que se intenciona estudar.

A nucleação secundária sucede em soluções supersaturadas, na presença de cristais, as sementes. Os núcleos são formados a partir dos fragmentos que são desprendidos das sementes

de cristais por forças, como o atrito [46,47]. Com isto, a supersaturação na nucleação secundária é inferior à da nucleação primária, diminuindo a taxa de nucleação.

O processo de crescimento de cristais por solução é separado pelas etapas de transporte de material e a sua adesão na superfície. Os átomos estão em constante agitação térmica bombardeiam os núcleos, em posições favoráveis e correspondentes ao potencial de interação, fixando-se às suas faces [48]. Um fator importante no crescimento de cristais é a solubilidade do soluto no solvente, a Figura 7 apresenta a curva de solubilidade que relaciona duas variáveis que favorecem a supersaturação, a concentração do soluto e a temperatura.

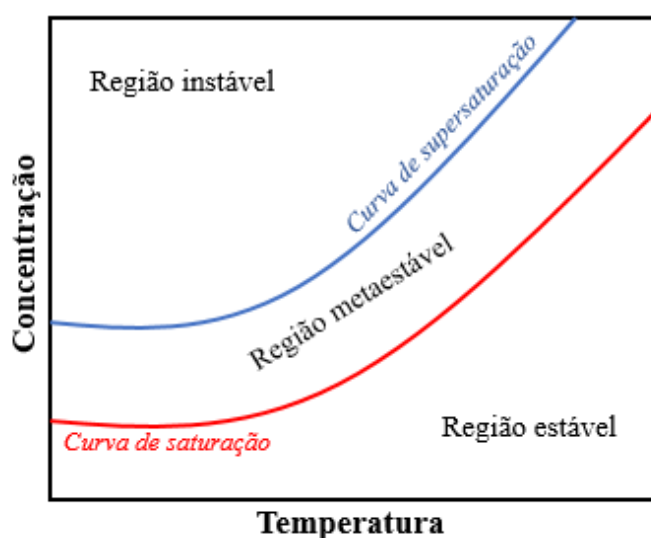


Figura 7. Curva de solubilidade.
Fonte: Adaptado [36,49]

Três estados são possíveis em uma solução: região instável, região metaestável e região estável. Na região instável supersaturada, delimitada pela curva de supersaturação, é onde ocorre a junção dos átomos e posterior nucleação. Entre as curvas de supersaturação e saturação existe a região metaestável, na qual ocorre o crescimento de cristais sem a formação de novos núcleos, uma vez que os embriões formados na região metaestável atingiram o tamanho crítico e atravessaram a curva de supersaturação sem se dissolverem. Na região estável a solução está insaturada e apresenta uma única fase [36,49].

2.4 Cristal Oxalato de L-Histidina (OLH)

O cristal Oxalato de L-Histidina – OLH, ($C_8H_{11}N_3O_6$), teve sua estrutura determinada em 1996 por Prabu et. al. [10] e redeterminada por Dammak et. al. [11] em 2007 e Ahmed et. al. [50] em 2011. O material cristaliza-se no grupo espacial $P2_12_12_1$, sistema cristalino

ortorrômbico, com quatro moléculas por célula unitária ($Z=4$), com parâmetros de rede $a= 5,525 \text{ \AA}$, $b= 6,801 \text{ \AA}$ e $c= 26,807 \text{ \AA}$. O volume da célula é de $1007,22 \text{ \AA}^3$, com massa molecular igual a $245,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e densidade calculada de $1,513 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$ (valores obtidos experimentalmente neste trabalho). A Figura 8 apresenta a numeração dos átomos constituintes da célula unitária do cristal OLH.

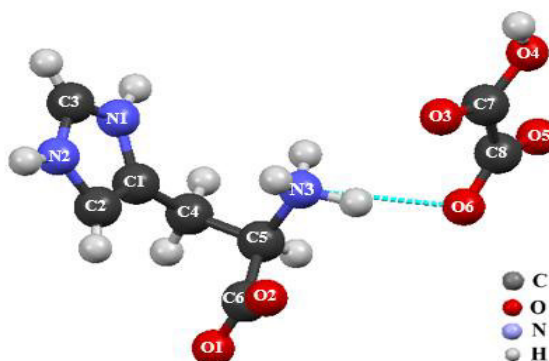


Figura 8. Esquema de numeração dos átomos do cristal oxalato de L-histidina.
Fonte: Adaptado [11]

Esta unidade assimétrica é formada por um cátion L-histidina e um ânion oxalato. O cátion L-histidina adota a forma *zwitterion*, devido a protonação adicional de N1 e N2 do anel imidazol e o ácido oxálico tem um grupo carboxílico ionizado (COO^-) [11]. Isto é, analisando a estrutura da L-histidina, tem-se que a sua ramificação está forma *zwitterion*, pois as cargas do grupo carboxílico (ânion) e grupo amina (cátion) se anulam e a presença de uma cadeia lateral adicional em sua estrutura, o anel imidazol, possibilita à histidina uma protonação do grupo amina existente no anel. O aminoácido apresenta-se como cátion, mesmo com sua ramificação na forma *zwitterion* [2].

Os ânions do ácido oxálico interagem-se através de duas ligações de hidrogênio $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, podendo formar cadeias infinitas e os cátions de L-histidina são unidos por três ligações de hidrogênio $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ [50]. As ligações de hidrogênio formadas pelos cátions e ânions estabilizam a estrutura cristalina do material (Figura 9).

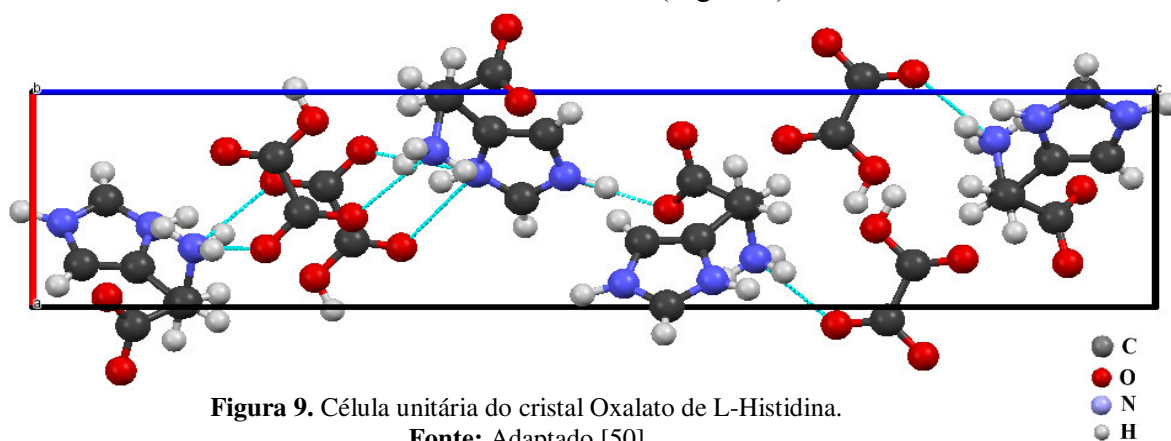


Figura 9. Célula unitária do cristal Oxalato de L-Histidina.
Fonte: Adaptado [50]

A literatura revela que um grupo oxalato é ligado a dois outros ânions oxalatos e três cátions de L-histidina, enquanto que o cátion de L-histidina (devido a protonação do anel imidazol) é ligado a três ânions de oxalato e a quatro cátions de L-histidina [11,50], através das ligações de hidrogênio. O H2 ligado ao N1 do anel imidazol da histidina liga-se com os átomos O1 e O2 dos íons carboxílicos adjacentes, originando duas ligações de hidrogênio, N1–H2···O1 e N1–H2···O2, com comprimento de 2,622 e 3,255 Å e ângulos de 169,93° e 120,34°, respectivamente. O H4 ligado ao N2 do anel imidazol, participa de uma ligação de hidrogênio com O3 do ácido oxálico (N2–H4···O3) e apresenta comprimento de 2,911 Å e ângulo de ligação de 137,58°. Um átomo H12 ligado covalentemente ao N2 do anel da histidina liga-se através de ligação de hidrogênio com o átomo O6 de um dos grupos carboxílicos do ácido oxálico, originando a ligação N2–H12···O6, de comprimento de 2,991 Å e ângulo de ligação de 143,84°. O átomo H8 ligado ao N3 do grupo NH₃⁺ do aminoácido faz uma ligação de hidrogênio com o átomo O2 adjacente (N3–H8···O2) e apresenta comprimento de 2,947 Å com ângulo de 152,79°. Ainda no grupo amina, três ligações de hidrogênio são formadas: N3–H7···O5, N3–H7···O4 e N3–H9···O6; sendo que as duas primeiras são formadas pelo mesmo átomo de hidrogênio ligados covalentemente ao N3 e eletrostaticamente aos átomos O5 e O4 do ácido oxálico, com comprimento de 2,802 e 3,149 Å e ângulos de 158,26° e 126,70°, respectivamente; enquanto que a terceira ligação é formada pelo H9 ligado covalentemente ao N3 e por ligação de hidrogênio ao O6 do ácido oxálico com comprimento de 2,912 Å e ângulo de 162,94°. Por fim, o átomo H11 ligado de forma covalente ao O4 do ácido oxálico realiza duas ligações de hidrogênio com os átomos O6 e O5 adjacentes, O4–H11···O6 e O4–H11···O5, apresentando 2,516 e 3,194 Å de comprimento e ângulos iguais a 177,40 e 120,52°, respectivamente. Os parâmetros das ligações de hidrogênio X–H, como os comprimentos e ângulos são exibidos na Tabela 1, onde X = N ou O.

Tabela 1. Geometrias de ligações de hidrogênio para o cristal OLH.

X–H···Y	X–H (Å)	H···Y (Å)	X···Y (Å)	X–H···Y (°)
N1–H2···O1	1,035	1,597	2,622	169,93
N1–H2···O2	1,035	2,608	3,255	120,34
N2–H4···O3	0,919	2,166	2,911	137,58
N2–H12···O6	0,919	2,199	2,991	143,84
N3–H8···O2	0,911	2,108	2,947	152,79
N3–H7···O5	0,892	1,953	2,802	158,26
N3–H7···O4	0,892	2,533	3,149	126,70
N3–H9···O6	1,028	1,924	2,912	162,94
O4–H11···O6	0,935	1,581	2,516	177,40
O4–H11···O5	0,935	2,615	3,194	120,52

Fonte: Adaptado [50]

A existência de várias ligações de hidrogênio (interações intermoleculares fortes), o empilhamento paralelo de moléculas e a distância pequena entre os arranjos paralelos são os fatores que contribuem para a eficiência de geração de segundo harmônico neste material [9]. O cristal de OLH é um material promissor na geração de segundo harmônico, com base no estudo feito por Dhas et. al. [9], que verificou um segundo sinal harmônico de 330 mV/pulso para o cristal OLH, enquanto que para o cristal padrão de dihidrogenofosfato de potássio (*potassium dihydrogenphosphate* - KDP) o sinal de saída foi de 530 mV/pulso para a mesma energia de entrada.

2.5 Caracterização Térmica: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica é um conjunto de técnicas que medem a variação em uma propriedade física ou química de um material em função da temperatura ou do tempo, quando é exposto a uma programação controlada de temperatura. As principais vantagens são a utilização de pequena quantidade de amostra sem a necessidade de preparo prévio e os vários resultados que podem ser expostos em um único gráfico, no entanto, é uma técnica destrutiva que requer equipamentos de alto custo [51]. As técnicas termoanalíticas mais utilizadas são: Termogravimetria (TG)/Termogravimetria derivada (DTG); Análise Térmica Diferencial (DTA) e; Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A Termogravimetria (TG) é uma técnica que acompanha a variação de massa da amostra quando esta é aquecida ou resfriada.[52], isto é, esta técnica mede a perda ou ganho de massa da amostra em função do temperatura e/ou da tempo em atmosfera específica. As curvas TG apresentam informações sobre a estabilidade térmica e composição da amostra original e de algum composto intermediário formado e também composição de resíduos. Para melhorar as etapas dos eventos térmicos da curva TG, o traçado termogravimétrico DTG pode ser esboçado no gráfico, em que a curva permite a determinação rápida da temperatura em que a velocidade de perda de massa apresenta um máximo [53]. A relação entre as curvas TG e DTG é ilustrada na Figura 10(a).

Existem fatores instrumentais e característicos da amostra que podem influenciar a aparência das curvas TG. Os fatores instrumentais são a razão de aquecimento do forno, geometria de suporte de amostra e o forno. E quanto às características condizentes com a amostra, compreendem o tamanho de partículas, quantidade da amostra, solubilidade dos gases

liberados na amostra, calor de reação, compactação da amostra, natureza da amostra, condutividade térmica [54].

Em 1958, F. Paulik desenvolveu um instrumento multifuncional capaz de registrar simultaneamente as curvas TG, DTG e DTA denominado *Derivatograph*. Outro marco histórico no desenvolvimento da termogravimetria, foi em 1964, com a criação do sistema termoanalisador *Mettler* que registrava as curvas TG, DTG, DTA, $T \times t$ simultâneas em atmosferas estáticas, dinâmicas ou sob vácuo.[54]

A Análise Térmica Diferencial (DTA) mede a diferença de temperatura e a amostra referência, monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto que a temperatura da amostra é programada em atmosfera específica. A curva DTA geralmente é um gráfico da diferença de temperatura (ΔT) no eixo das ordenadas e a temperatura T (pode ser o tempo) no eixo das abcissas (Figura 10(b)). Um evento endotérmico é caracterizado por um pico descendente [53].

As curvas DTA podem sofrer alterações no momento da análise, devido a dependência das curvas pela razão de aquecimento do forno, natureza do suporte das amostras, profundidade do cadinho onde a amostra é colocada, origem e dimensões dos termopares, natureza da substância inerte (referência), compactação da amostra e referência nos cadinhos, tampa da cadinho e a influência da atmosfera do forno [54].

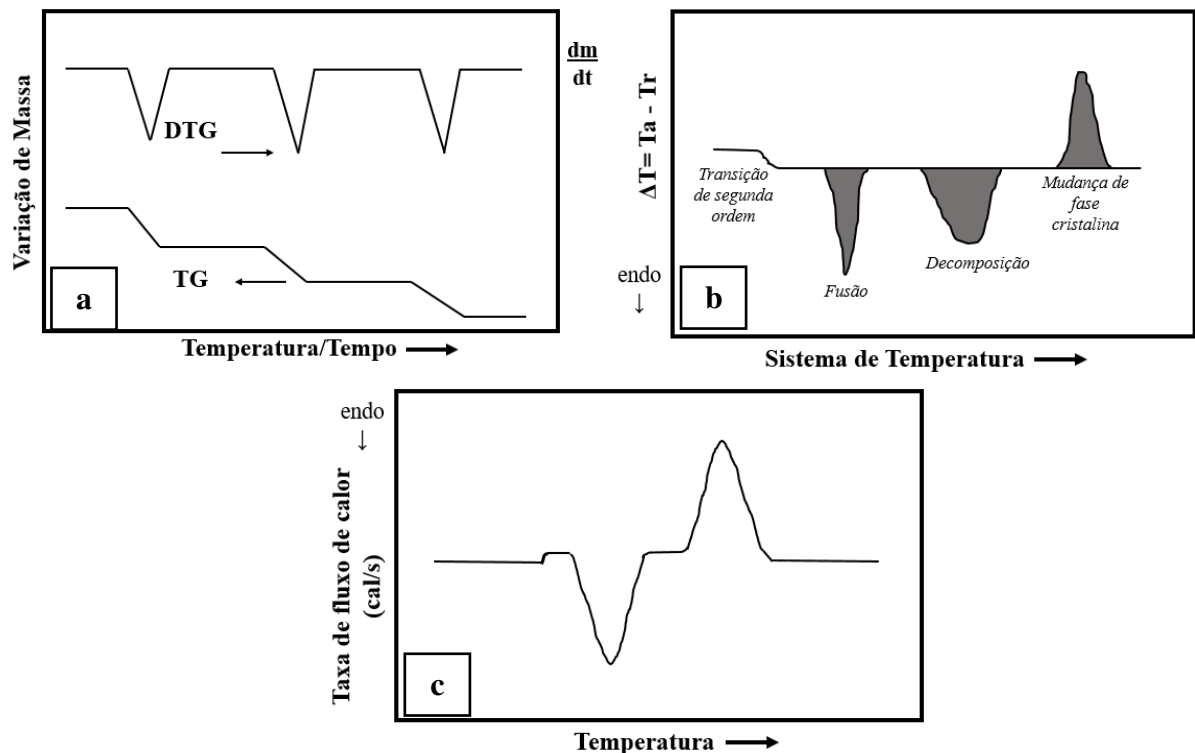


Figura 10. Curvas típicas (a) TG/DTG, (b) DTA e (c) DSC.
Fonte: Adaptado [51]

Outra técnica de análise térmica bastante utilizada é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), que consiste no monitoramento da diferença na taxa de fluxo de energia na forma de calor para a amostra e a referência em função do tempo, onde são expostas a um programa controlado de temperatura [51]. As diferenças de energia permitem localizar e medir as transições de fase da amostra quantitativamente, observando a temperatura em que estas mudanças acontecem, e com isto, caracterizar um material para processos de fusão, medição de transição vítrea entre outros eventos térmicos [54].

A curva DSC é semelhante à curva DTA, no entanto, o eixo das ordenadas apresenta o fluxo de calor ao invés de diferença de temperatura, respectivamente. A Figura 10(c) apresenta uma curva típica DSC, em que o pico endotérmico indica aumento de entalpia e o pico de sentido oposto é um pico exotérmico. A mudança da linha de base está relacionada a uma mudança de fase, como uma transição vítrea do material [51].

2.6 Difração de Raios X (DRX)

Em 1895, o físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen com o intuito de detectar a radiação eletromagnética de alta frequência, anteriormente prevista por Heinrich Hertz, utilizou o experimento dos raios catódicos com a ampola de *Crookes* [55]. Ele observou que a radiação que descobriu apresentava propriedades luminescentes, afetava chapas fotográficas, não aparentava sofrer refração ou reflexão, tampouco polarização e era invisível ao olho humano. Por ser invisível, ele constatou que não se tratava de luz branca, além do mais, a radiação descoberta atravessava madeira e papel de grande espessura e, por apresentar este caráter de penetração e não sofrer desvio com imãs, a radiação não poderia ser raios catódicos, raios ultravioleta ou infravermelho [56].

A nova radiação ganhou o nome de raios X devido Roentgen não saber a origem dos raios. Muitas hipóteses foram levantadas para explicar a origem da radiação, como por exemplo, de que os raios X se tratavam de ondas eletromagnéticas transversais de pequeno comprimento de onda semelhantes aos raios ultravioletas e/ou que eram raios de natureza corpuscular, produzidos por raios catódicos [57,58]. Após experimentos, a primeira hipótese foi aceita.

Dez anos depois, em 1905, a partir da ideia de fóton de energia (proposta por Albert Einstein) foi calculado o comprimento de onda dos raios X e, somente na década seguinte, os experimentos evidenciaram o caráter corpuscular dos raios. Max Von Laue e seus alunos Walter Friedrich e Paul Knipping observaram, em 1912, a ocorrência da difração dos raios X nos cristais de sulfato de cobre hidratado, afirmando a característica ondulatória da radiação. Neste experimento, Laue notou que a periodicidade da rede cristalina permite a observação de átomos em um cristal com alta resolução e precisão através da difração de raios X [59].

Cerca de um ano depois desta descoberta, William Henry Bragg apresentou um estudo explicando sucintamente os feixes de raios X difratados por um cristal. No seu estudo, Bragg considerou que as ondas eletromagnéticas incidentes são refletidas de modo especular por planos paralelos de átomos de uma estrutura cristalina, onde cada plano reflete apenas uma fração mínima da radiação. A formação dos feixes difratados é a partir da interferência construtiva produzida pelas reflexões oriundas dos planos paralelos de átomos. Uma interferência construtiva é a soma das amplitudes de duas ondas e quando a soma das amplitudes de duas ondas é igual a zero, a interferência é do tipo destrutiva [56,57,60].

Para que ocorra difração de raios X há uma dependência da diferença de caminho percorrida pelos raios em dois ou mais planos de uma estrutura cristalina e também, do

comprimento de onda da radiação incidente, Bragg expressa essa situação a partir da equação seguinte [61,62]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (2)$$

na qual d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina, θ é o ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos), n corresponde a ordem de difração (um número inteiro) e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Para melhor compreensão da Lei de Bragg, a Figura 11 demonstra a ocorrência da difração de raios X.

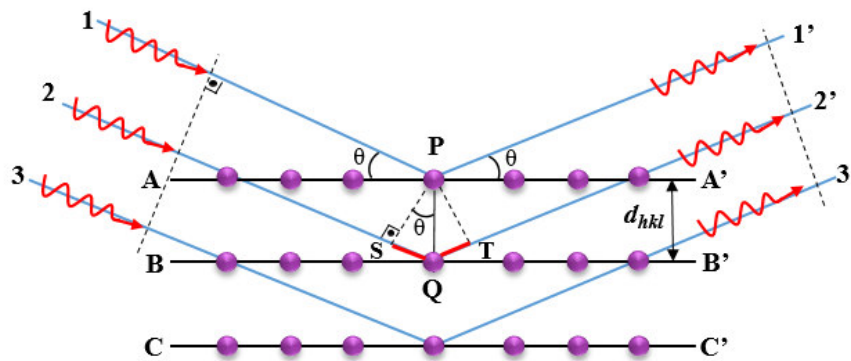


Figura 11. Difração de raios X, Lei de Bragg.
Fonte: Adaptado[63]

Quando uma onda eletromagnética encontra uma série de obstáculos regularmente espaçados, capazes de espalhar a onda e com espaçamentos da mesma magnitude do comprimento desta onda, ocorre o fenômeno da difração de raios X. A difração é o resultado da interferência em fase de duas ou mais ondas espalhadas pelos obstáculos. [63]

É possível determinar propriedades fundamentais de materiais cristalinos, como simetria, o grupo espacial a qual pertence o cristal e os parâmetros de rede, a partir da direção de espalhamento dos feixes difratados [61]. Em amostras policristalinas, é utilizada a caracterização por difração de raios X, onde o feixe de raios X incide na amostra pulverizada e é difratado pelos cristalitos, que estão orientados difratando o feixe incidente. O ângulo θ é formado pelo feixe incidente com os planos atômicos difratantes e 2θ com o detector, o que satisfaz a lei de Bragg [64]. As intensidades difratadas coletadas pelo detector são registradas em *software* dando origem a um difratogramas de raios X, que apresentam informações estruturais de materiais cristalinos. A análise dos difratogramas é feita a partir do método proposto por Hugo Rietveld [65].

2.6.1 Método de Rietveld

O Método de Rietveld, desenvolvido por Hugo Rietveld [65], admite conseguir o refinamento de célula unitária, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial, através de modelagem matemática, que permite qualificar e quantificar fases presentes em um material, a partir da comparação do difratogramas experimental e teórico padrão [62,66]. O método de Rietveld tem sido utilizado nos últimos anos como uma ferramenta de grande potencial na análise quantitativa de fases de materiais [67].

As informações estruturais possíveis de se obter através do refinamento pelo método de Rietveld são as coordenadas atômicas, parâmetros de rede, volume da célula, sistema cristalino, estequiometria da amostra analisada, densidade entre outros [68]. Os parâmetros são refinados através da minimização da soma de quadrados (método de mínimos quadrados) até obter a melhor ajuste entre as intensidades do difratograma padrão com o difratograma experimental. A quantidade minimizada no refinamento (resíduo), S_y , é descrita como [65,69]:

$$S_y = \sum_i \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs} - y_{calc})^2, \quad (3)$$

na qual, y_{obs} = intensidade observada no i-ésimo passo e y_{calc} = intensidade calculada no i-ésimo passo. Para minimizar a diferença entre as intensidades observada e calculada, o valor de S_y deve diminuir a medida em que os parâmetros são ajustados.

Um bom refinamento é obtido quando as intensidades do difratograma calculado sobrepõem consideravelmente as intensidades do difratograma experimental, tal que a diferença entre elas seja mínima e observada no gráfico como o mais próximo de uma linha reta. A qualidade do refinamento é monitorada pelos seguintes parâmetros:

$$R_{perfil} = R_p = \frac{\sum |y_{obs} - y_{calc}|}{\sum y_{obs}}, \quad (4)$$

$$R_{ponderado} = R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs} - y_{calc})^2}{\sum \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs})^2}}, \quad (5)$$

$$R_{esperado} = R_{esp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs})^2}}, \quad (6)$$

em que N = número de pontos experimentais e P = número de parâmetros ajustados. O R_p (R-perfil) é o parâmetro correspondente a qualidade do modelo estrutural refinado. O R_{wp} (R-ponderado) calcula a diferença percentual de intensidade ponto a ponto, valores entre 10 e 20% são considerados aceitáveis no refinamento estrutural. E o R_{esp} (R-esperado) calcula o valor esperado para R_{wp} . [66]

A relação dos parâmetros R_{wp} e R_{esp} é outro parâmetro de qualidade de importância, que dá se pela divisão:

$$Goodness\ of\ fit = S = \frac{R_{wp}}{R_{esp}}. \quad (7)$$

O valor de S (*goodness of fit*) deve ser o mais próximo de 1,0, no entanto, valores até 5,0 são considerados aceitáveis para um bom refinamento [65,66].

2.7 Espectroscopia Raman

As técnicas espectroscópicas, em geral, revelam detalhes sobre os níveis energéticos das espécies estudadas. Em particular, a espectroscopia vibracional proporciona grande vantagem para observar os pequenos detalhes que representam a “impressão digital” das moléculas, já na espectroscopia eletrônica, os espectros obtidos apresentam bandas largas sem muitos detalhes [70].

Uma técnica espectroscópica vibracional de destaque é a espectroscopia Raman, que é observada através do espalhamento inelástico de fótons de um feixe monocromático de luz sobre um objeto, que permite a identificação de estados vibracionais de moléculas [71]. A técnica recebe este nome em homenagem ao físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman (Figura 12), que realizou o experimento da técnica, anteriormente teorizada em 1923 por Adolf Smekal, físico austríaco. Em 1928, C. V. Raman, juntamente com seu aluno Kariamanickam Srinivasa Krishnan, realizaram uma extensa pesquisa no âmbito da dispersão de luz molecular [72] e, curiosamente, tiveram a ideia de utilizar um espectroscópio de bolso, a luz do sol como fonte de excitação e o olho humano como detector para constatar a teoria do espalhamento

inelástico de luz sobre moléculas [73] e os espectros foram gravados em placas fotográficas [74].



Figura 12. Físico indiano C. V. Raman juntamente com o aparato experimental utilizado para a constatação do efeito Raman.

Fonte: Cortesia do Instituto de Pesquisa Raman, Bangalore – Índia [73]

O físico brasileiro Sérgio Porto teve importante contribuição no desenvolvimento e destaque da espectroscopia Raman no que diz respeito à aplicação de lasers na técnica. Com o intuito minimizar o tempo de resposta e possibilitar maior eficácia de efeitos físicos, Sérgio Porto, juntamente com D. L. Wood, resolve utilizar a radiação *maser*. Os experimentos com o espalhamento da radiação tiveram grande sucesso, alcançando uma rapidez inédita para tais experimentos: o tempo de análise diminuiu de setenta e duas horas para aproximadamente quinze minutos [75]. A descoberta de S. Porto foi publicada em 1962 no artigo intitulado como *Ruby Optical Maser as a Raman Source* [76]. Esta pesquisa possibilitou o estudo da estrutura interna de materiais com maior precisão e rapidez, aumentando o interesse pela espectroscopia Raman.

O fenômeno de espalhamento de luz consiste na interação de uma radiação eletromagnética monocromática (*laser*), de frequência inicial ν_0 , com um material através do seu campo elétrico, transportando-a para um estado virtual de energia (que não corresponde a um autoestado da molécula) [70,77]. O estado virtual tem sua energia relaxada de duas formas: a molécula retorna ao estado vibracional fundamental – espalhamento Rayleigh; ou a molécula retorna para um estado de energia diferente – espalhamento Raman (Figura 13). Com base na lei de conservação da energia, a frequência da radiação espalhada (ν_e) é equivalente à frequência da radiação incidente (ν_0) mais ou menos a frequência da molécula (ν_m) [71], como é observado na equação abaixo:

$$h\nu_e = h\nu_0 \pm h\nu_m \quad \text{ou} \quad \nu_e = \nu_0 \pm \nu_m, \quad (8)$$

no qual, h é a constante de proporcionalidade, denominada Constante de *Planck* ($h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s.)

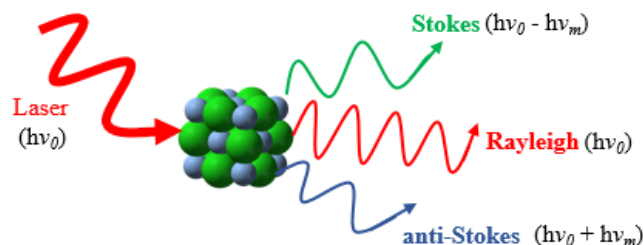


Figura 13. Representação esquemática do espalhamento de radiação eletromagnética (*laser*).

Fonte: Adaptado[71]

O espalhamento *Rayleigh* é um estado muito instável, pois o íon é excitado por um fóton e transita para um estado virtual e imediatamente retorna para o estado original de energia [78]. Este tipo de dispersão de luz ocorre de forma elástica, onde a energia do fóton emitido é igual à energia do fóton incidente, $h\nu_e = h\nu_0$ [79,80]. No espalhamento Raman, a radiação incidente é espalhada de forma inelástica resultando em um fóton de menor ou maior energia, $h\nu_e = h\nu_0 \pm h\nu_m$, isto é, o estado inicial de energia é diferente do estado final e esta diferença de energia é correspondente a um *quantum* vibracional da molécula [70], podendo ser do tipo *Stokes* ou *anti-Stokes* [81]:

- *Stokes*: o fóton incide sobre a molécula, que está no estado vibracional fundamental, e esta, ganha energia e salta para um estado vibracional excitado, $h\nu_e = h\nu_0 - h\nu_m$. A diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado é a energia necessária para excitar o nível vibracional;
- *Anti-Stokes*: neste caso, o fóton espalhado possui maior energia que o fóton incidente, $h\nu_e = h\nu_0 + h\nu_m$, uma vez que, em condições normais de temperatura e pressão, algumas moléculas já estão vibracionalmente excitadas, e quando voltam para o estado fundamental, a partir de um estado virtual, o fóton incidente perde energia e o fóton espalhado recebe.

De acordo com a interpretação quântica, o efeito Raman é descrito como o espalhamento inelástico de um fóton de uma ligação molecular. A Figura 14 apresenta o Diagrama de *Jablonski* [82], que ilustra o comportamento do fóton incidente com a molécula em um estado virtual de energia para o espalhamento Raman e Rayleigh.

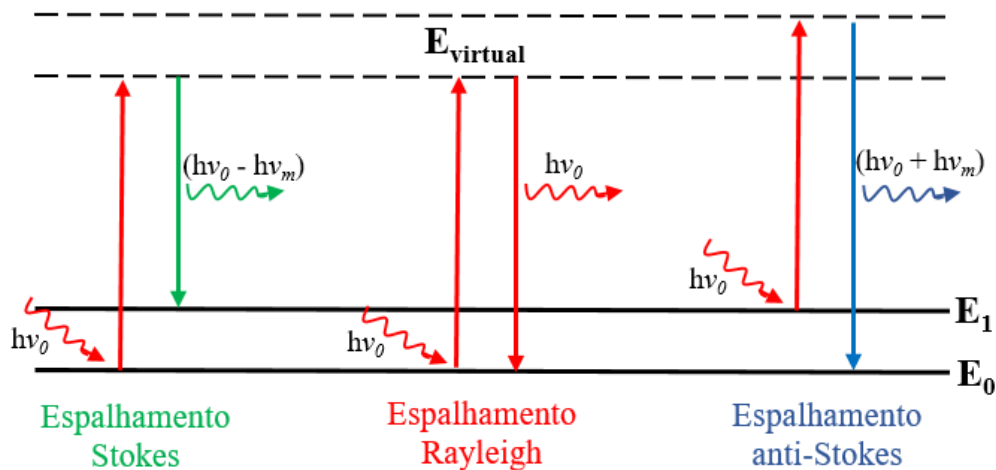


Figura 14. Diagrama de *Jablonski* representando transições de energia quântica para o espalhamento *Rayleigh* e Raman (*Stokes* e *anti-Stokes*).

Fonte: Adaptado [83]

Os espectros registrados nas regiões *Stokes* e *anti-Stokes*, além de diferença de energia, também apresentam significativas diferenças de intensidade. O espalhamento *anti-Stokes* é o de menor intensidade e menor probabilidade de ocorrer, pois a maioria das moléculas encontram-se presentes na natureza no seu estado fundamental de energia (E_0) e não no estado excitado (E_1), facilitando maior ocorrência de espalhamento *Stokes* [84], que tem intensidade mais elevada. O espalhamento *Rayleigh* tem alta intensidade. A Figura 15 apresenta a diferença de intensidades existente entre os espalhamentos de luz [85].

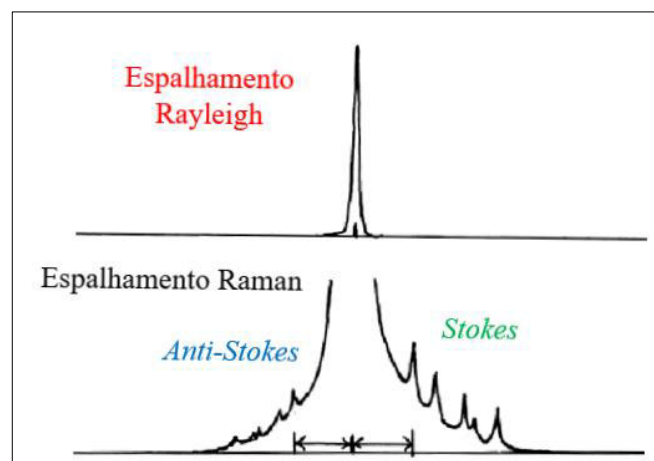


Figura 15. Representação esquemática da diferença de intensidade dos espectros dos espalhamentos *Rayleigh* e Raman (*Stokes* e *anti-Stokes*).

Fonte: Adaptado[85]

A intensidade de uma banda espectral depende da eficiência em que a energia do fóton é transferida para a molécula. Se uma molécula é inserida no campo elétrico da radiação eletromagnética, os elétrons e os prótons “sentem” forças dirigidas de forma oposta exercidas

pelo campo elétrico. Em consequência, os elétrons deslocados em relação aos prótons e a molécula polarizada possui um momento de dipolo induzido causado pelo campo externo [84,86]. O momento dipolo induzido, μ , pode ser escrito em função da polarizabilidade e do campo da radiação como α :

$$\mu = \alpha E. \quad (9)$$

A polarizabilidade é a deformação da nuvem eletrônica da molécula pelo campo elétrico. Para que uma vibração seja Raman ativa é necessário que esta vibração apresente variação na polarizabilidade da molécula. O campo elétrico da radiação eletromagnética E próximo à molécula varia com o tempo t , de modo que [84]:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t, \quad (10)$$

em que E_0 é constante da amplitude da onda e ν é a frequência da radiação incidente. O campo elétrico oscilante induz um momento dipolar oscilante μ na molécula, no qual a frequência será a mesma que a do campo elétrico externo:

$$\mu = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t. \quad (11)$$

É o momento dipolar oscilante que emitirá radiação secundária e transformará a partícula em um centro de espalhamento. Ou seja, a partir da teoria clássica, entende-se que o momento dipolar oscilante emite radiação em todas as direções com frequências iguais à sua e da radiação excitante, apresentando intensidade de radiação emitida proporcional ao quadrado do valor máximo do momento dipolar oscilante, $\alpha^2 E_0^2$. [84]

A polarizabilidade não apresenta valor constante em moléculas, pois algumas vibrações e rotações podem provocar variação em α . Isto acontece durante a vibração de uma molécula diatômica que tem sua estrutura comprimida ou estirada assimetricamente [87]. Portanto, a configuração da nuvem eletrônica em equilíbrio não é a mesma para os estados de vibração, resultando na mudança de polarizabilidade [88]. Uma série de *Taylor* [89,90] pode simular os pequenos deslocamentos possíveis para a expansão da polarizabilidade:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q + \dots, \quad (12)$$

na qual, α_0 é a polarizabilidade de equilíbrio, Q é uma coordenada normal ($r - r_e$, diatômico) e $\frac{\partial\alpha}{\partial Q}$ é a taxa de variação da polarizabilidade em relação a Q verificada na configuração de

equilíbrio [83]. Os termos de ordem superior são omitidos na aproximação harmônica [87,91]. A coordenada normal Q varia com periodicidade:

$$Q = Q_0 \cos 2\pi\nu_v t, \quad (13)$$

ν_v é a frequência de vibração da coordenada normal, Q_0 é uma constante do valor máximo de Q .

Relacionando os deslocamentos possíveis para a expansão da polarizabilidade com a variação periódica da coordenada normal, temos que a variação do momento dipolo induzido μ varia com três frequências diferentes: ν , $\nu - \nu_v$ e $\nu + \nu_v$, produzindo espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes, respectivamente [83,84,92]:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} [\cos 2\pi(\nu - \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu + \nu_v)t]. \quad (14)$$

A dedução clássica para frequências é correspondente ao resultado *quantum*-mecânico para transições Raman, quando a variação da frequência é mais ou menos um, $\Delta\nu = \pm 1$. Caso as vibrações não ocasionem variação da polarizabilidade, $\frac{\partial\alpha}{\partial Q} = 0$, então as frequências dos componentes Raman do momento dipolo induzido, apresentam amplitudes zero e, conseqüentemente não é produzida nenhuma radiação com frequência Raman, somente Rayleigh [83,84,92]. O resultado obtido matematicamente do efeito Raman é ilustrado na Figura 16.

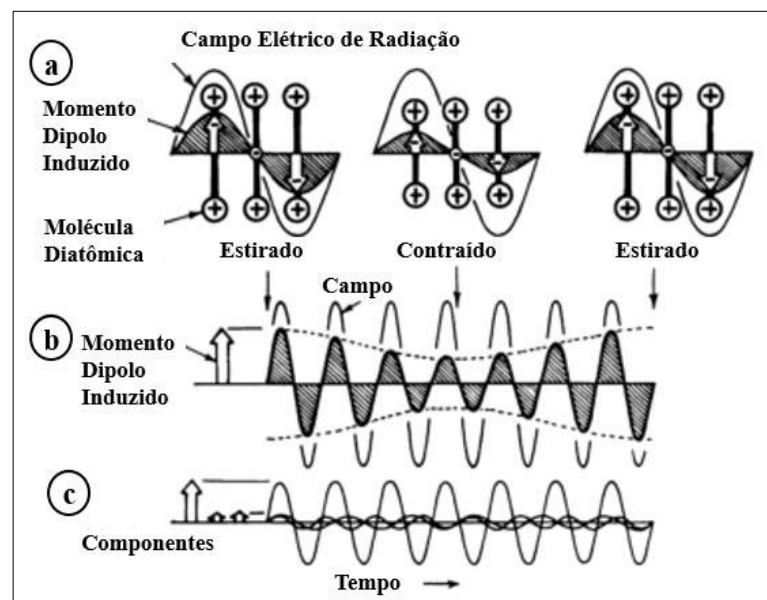


Figura 16. Teoria Clássica para a origem do Efeito Raman.
Fonte: Adaptado[85]

O momento dipolo induzido pelo campo elétrico oscilante da radiação está em função do tempo, para uma molécula que está vibrando e alterando a polarizabilidade. Observa-se em “a” uma molécula diatômica, na qual, seus elétrons são deslocados pelo campo externo e é gerado um momento dipolo induzido que muda à medida em que o comprimento da ligação muda com a vibração molecular. O momento de dipolo induzido é apresentado em “b” como uma onda com amplitude modulada com componentes de amplitude estável (em “c”) a partir do qual a radiação espalhada é gerada [84]. Se não ocorressem mudanças vibracionais na polarização, não aconteceria modulação de amplitude na oscilação do momento do dipolo induzido, e os componentes da frequência Raman teriam zero amplitudes [93].

Com base na teoria clássica, a intensidade da radiação espalhada é proporcional à quarta potência da frequência de vibração e também ao quadrado do valor máximo do campo elétrico de excitação E_0^2 . A intensidade da radiação espalhada Rayleigh é proporcional a α_0^2 e a intensidade da radiação espalhada Raman é proporcional a $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)^2$. A relação de intensidade entre as bandas espectrais anti-Stokes e Stokes é [84] :

$$\frac{\text{Intensidade anti-Stokes}}{\text{Intensidade Stokes}} = \frac{(\nu + \nu_v)^4}{(\nu - \nu_v)^4} e^{-(h\nu_v/kT)}, \quad (15)$$

o termo exponencial $e^{-(h\nu_v/kT)}$ emerge de argumentos mecânicos quânticos.

2.7.1 Modos normais de vibrações moleculares

A vibração da rede de um cristal compreende os modos internos (dentro do grupamento molecular) e os modos externos (movimentos de translação e rotação de íons ou moléculas). A interação entre as vibrações da rede e a radiação eletromagnética incidente ocorre quando as vibrações da rede apresentam comprimento de onda comparável ao da radiação. [94]

A análise dos movimentos internos de um cristal está relacionada com as propriedades de simetria do mesmo, que são tratadas através da teoria de grupo [95]. Em cada modo normal de vibração, todos os átomos da molécula vibram na mesma frequência e todos os átomos passam por suas posições de equilíbrio simultaneamente [84]. Há $3N-5$ vibrações normais em uma molécula linear e $3N-6$ em uma molécula não linear, em que N é o número de átomos na molécula.

Uma molécula com N átomos, não linear, possui $3N-6$ modos normais de vibração, isto é, cada átomo tem três graus de liberdade devido à necessidade de especificar três coordenadas

(x, y ou z) para definir a posição de cada uma. Três dos $3N-6$ graus de liberdade representam a translação da molécula ao longo do eixo x, y ou z e os outros três representam a rotação da molécula em relação a cada um desses eixos. Os últimos $3N-6$ graus de liberdade representam movimentos dos núcleos relativos um ao outro, que são as vibrações. Para uma molécula linear existem $3N-5$ modos normais de vibração devido à não existência de um grau de liberdade correspondente à rotação sobre o eixo internuclear: não há momento de inércia sobre esse eixo, ocorrendo vibração apenas em torno de dois eixos.[83,93]

Consideramos uma molécula não linear e os seus possíveis tipos de vibração na Figura 17. Os movimentos de vibração podem ocorrer de duas formas: estiramentos e deformações (ou dobramentos).

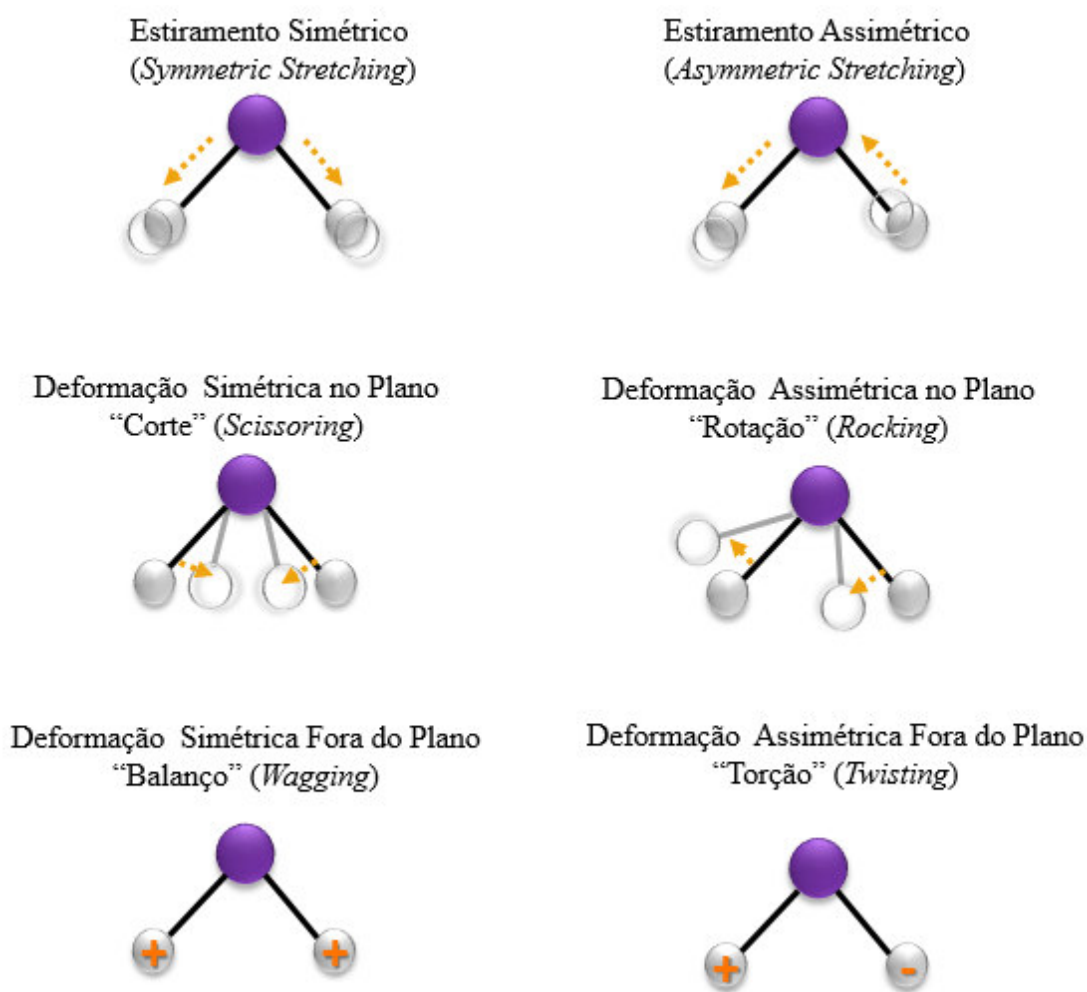


Figura 17. Modos normais de vibração para uma molécula não linear.

Fonte: Adaptado [96]

O estiramento (*stretching*) é um movimento de vibração periódica de alongamento e relaxamento entre átomos, que pode ser classificado como simétrico e assimétrico [96]:

- Estiramento simétrico (*symmetric stretching*): os átomos das extremidades realizam movimentos em fase para dentro e para fora no plano da molécula;
- Estiramento assimétrico (*asymmetric stretching*): os átomos das extremidades realizam movimentos alternados para dentro e para fora no plano da molécula.

As deformações ou dobramentos (*bending*) são movimentos vibracionais que ocorrem de forma perpendicular à ligação entre os átomos da molécula, podendo ocorrer de quatro formas [96]:

- Corte (*scissoring*): é uma deformação simétrica que ocorre no plano molecular havendo mudança de ângulo;
- Rotação (*rocking*): deformação que ocorre de forma simétrica, em que os átomos extremos oscilam no mesmo plano, estando em fase;
- Balanço (*wagging*): caracterizada pelo movimento dos átomos extremos para baixo e para cima do plano de forma simétrica, sem mudança angular. Esta deformação ocorre fora do plano;
- Torção (*twisting*): é uma deformação assimétrica fora do plano que corresponde ao giro dos átomos extremos da molécula. (+) entrando no plano; (-) saindo do plano.

2.8 Efeitos da variação de pressão e temperatura nos materiais

Para o estudo da estabilidade de uma estrutura cristalina, variações de pressão e temperatura podem ser empregadas. Quando um cristal é submetido à variação de temperatura, geralmente sofrem alterações em suas moléculas. Nestas mudanças moleculares, novas interações surgem, havendo variação nas distâncias intermoleculares da célula unitária e, conseqüentemente, a intensidade das forças entre elas [26,97–99].

Quando estabilizadas, após o processo de cristalização, as interações entre moléculas orgânicas, que se dão principalmente através de ligações de hidrogênio, sofrem mudanças nas distâncias N-H...O com a variação da temperatura, e eventualmente, a célula unitária terá uma nova simetria com a quebra de uma ou mais ligações de hidrogênio [97,100].

Diversos fenômenos físicos e químicos são provocados quando altas pressões são aplicadas sobre a matéria. A redução das distâncias interatômicas causada pela aplicação da pressão aumenta a densidade do material comprimido, favorecendo mudanças de empacotamento, alterações significativas nos estados eletrônicos e nas ligações químicas, ocasionando o surgimento de novas fases e propriedades que antes não eram observadas em condições à pressão ambiente [13,101–103].

Os primeiros estudos de espectroscopia Raman com variação de pressão em aminoácidos com propriedades ópticas não lineares no Brasil ocorreu em 1997 na Universidade Federal do Ceará, a partir de uma pesquisa sobre a transição de fase em cristais L-asparagina monohidratada submetidos a pressões de até 2,0 GPa e no ano de 2000, cristais de L-alanina também foram estudados por espectroscopia Raman em função de pressões de até 43 kbar. Ambos cristais apresentaram transições de fase na região dos modos externos, relacionadas às ligações de hidrogênio, ocasionando modificações estruturais nas moléculas [104,105].

Além da ocorrência de transições de fase do tipo sólido-sólido, a aplicação de altas pressões pode induzir até o surgimento de fases amorfas. Esse efeito é conhecido como amorfização induzida por pressão [106,107].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este tópico apresenta a metodologia da síntese da amostra cristalina e as técnicas de caracterização utilizadas.

A síntese do cristal e as análises de Difração de Raios (DRX), Espectroscopia Raman a Temperatura e Pressão Ambiente, Espectroscopia Raman à Altas Temperaturas (303 a 483 K), Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas nas dependências da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) – *Campus* Imperatriz II/ Unidade Avançada. As medidas de Espectroscopia Raman a Baixas Temperaturas (300 a 8 K) foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (UFPA) – *Campus* Belém. E as medidas de Espectroscopia Raman a Altas Pressões Hidrostáticas (0,0 a 7,3 GPa) foram realizadas no Laboratório de Física de Materiais e Altas Pressões da Universidade Federal do Ceará (UFC) – *Campus* do Pici.

3.1 Síntese do Cristal

O cristal de oxalato de L-histidina (OLH) foi obtido a partir do método de evaporação lenta do solvente. Em proporção equimolar, os reagentes L-histidina (*SIGMA-ALDRICH* $\geq 99\%$) e ácido oxálico (*SIGMA-ALDRICH* $\geq 99\%$) foram solubilizados em água deionizada sob temperatura de 45 °C e agitação de 300 rpm utilizando um agitador-aquecedor magnético digital. Após total solubilização (aproximadamente duas horas), a solução saturada foi resfriada vagarosamente até atingir a temperatura de 35 °C, em constante agitação, a fim de garantir a homogeneidade. A solução foi filtrada com papel de filtro quantitativo faixa branca para reter possíveis impurezas sólidas. O pH da solução foi aferido utilizando um pHmetro de mesa modelo HI 2221 da marca *Hanna Instruments*.

O armazenamento da solução filtrada foi em béquer de vidro coberto com filme plástico. Foram feitos pequenos furos no plástico para a evaporação lenta do solvente. A solução foi acondicionada em estufa (Figura 18) com temperatura controlada de 34°C (variação de ± 2 °C) durante as etapas de nucleação e crescimento do cristal.

Após o período de dez dias houve crescimento de policristais. Com o intuito de obter monocristais de alta pureza com melhor qualidade morfológica foram realizadas duas recristalizações utilizando o método de evaporação lenta do solvente. Na primeira

recristalização, os policristais pulverizados foram redissolvidos em água deionizada e após trinta dias foram obtidos monocristais, no entanto, não apresentaram características de cristais de qualidade. Visando o aperfeiçoamento destes monocristais, a segunda recristalização foi realizada com a presença de cristal (semente) na solução saturada. O tempo de crescimento para a obtenção cristais com formato mais definido e aparência translúcida foi de vinte e cinco dias.



Figura 18. Estufa de aquecimento utilizada para crescimento de cristais por solução (Laboratório de Espectroscopia Raman - UFMA).

3.2 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

A análise por Difração de Raios X foi realizada na amostra de OLH pulverizada em almofariz e pistilo de ágata, devidamente comportada em porta amostra de vidro. O difratograma da amostra cristalina foi obtido a partir do difratômetro *Rigaku Modelo Miniflex II* (Figura 19), no passo angular de $0,02^\circ$, com tempo de aquisição de 2s por passo, numa faixa angular de 5° a 60° (2θ), operando com a radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).



Figura 19. Difratômetro *Rigaku Modelo Miniflex II* (Laboratório de Difração de Raios X - UFMA).

Posteriormente, a célula unitária do OLH (código de referência: RARXOX01) foi obtida do banco de dados cristalográficos da Cambridge (CSD, do inglês *Cambridge Structural Database*) para comparação e posterior confirmação da estrutura cristalina desejada através do refinamento pelo Método de Rietveld, utilizando o *software GSAS*.

3.3 Caracterização Térmica: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG-DTA) foram realizadas simultaneamente utilizando um analisador térmico modelo DTG-60, marca *Shimadzu Instruments* (Figura 20(a)), equipado com uma balança do tipo “*top plan*” de guia diferencial paralela. Para a execução das medidas utilizou-se um cadinho de alumina comportando 4,631 mg da amostra cristalina pulverizada, sob atmosfera de nitrogênio ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), na faixa de temperatura de 20 a 800°C , com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada utilizando o analisador térmico DSC-60 *Shimadzu Instruments* (Figura 20(b)) de fluxo de calor, em que 2,840 mg de cristal OLH pulverizado foi colocada em um cadinho de alumínio, sob atmosfera de nitrogênio ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), na faixa de temperatura de 20 a 220°C , com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

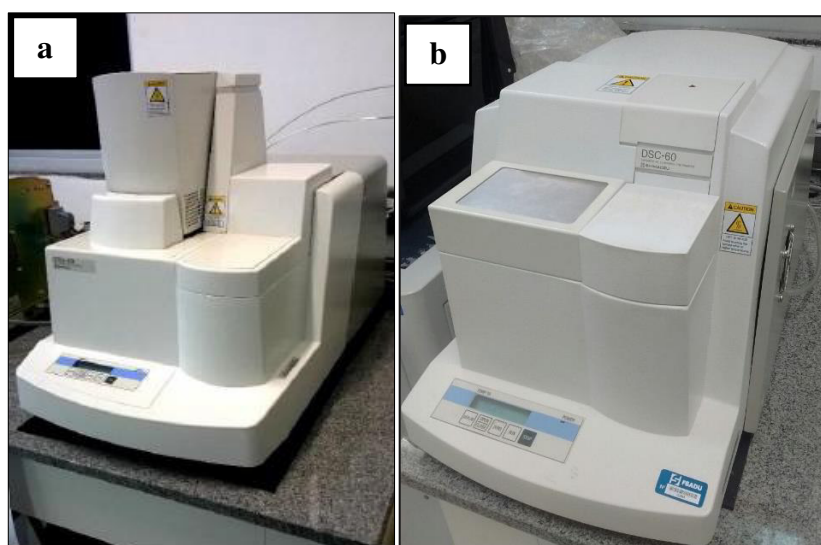


Figura 20. (a) Analisador térmico DTG-60 *Shimadzu Instruments*; (b) Analisador térmico DSC-60 *Shimadzu Instruments* (Laboratório de Análises Térmicas - UFMA).

3.4 Caracterização por Espectroscopia Raman

3.4.1 Espectroscopia Raman a Temperatura e Pressão Ambiente

As medidas de espectroscopia Raman a temperatura e pressão ambiente foram realizadas utilizando um espectrômetro triplo modelo *Trivista 557* da *Princeton Instruments* (Figura 21), equipado com um dispositivo de carga acoplada (*charge-coupled device* – CCD) resfriado termoelectricamente pelo efeito Peltier. A análise consiste na incidência de um laser de íons Hélio/Neônio, operando na linha de 632,8 nm, no monocristal devidamente comportado em um porta-amostra de vidro com formato cilíndrico, utilizando uma geometria de espalhamento coletada a 90°. As fendas foram ajustadas a fim de obter resolução espectral de 2 cm^{-1} .



Figura 21. Espectrômetro triplo *Trivista 557* da *Princeton Instruments* (Laboratório de Espectroscopia Raman - UFMA).

O espectrômetro possui um sistema com três estágios que possibilitam a otimização da luz espalhada no material, contribuindo para que uma radiação de melhor qualidade chegue ao detector. O equipamento também possui capacidade de rejeição da luz difusa, sendo possível a obtenção de espectros com números de onda próximos de 10 cm^{-1} (espalhamento *Rayleigh*), viabilizando maior faixa espectral dos modos da rede cristalina, em comparação a outros espectrômetros comercializados. A Figura 22 demonstra o esquema de funcionamento do espectrômetro triplo *Trivista 557*.

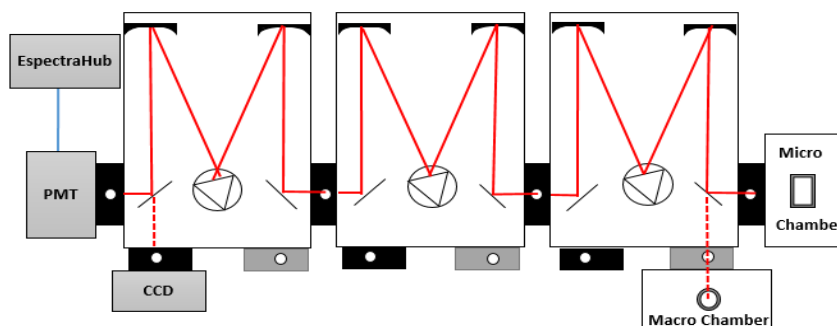


Figura 22. Representação esquemática do funcionamento do espectrômetro triplo *Trivista 557* da *Princeton Instruments*.

Os espectros a temperatura e pressão ambiente foram obtidos na região espectral total de 25 a 3180 cm^{-1} , com 4 acumulações de 60 segundos cada, evidenciando os modos externos e os modos internos vibracionais do cristal de OLH.

3.4.2 Espectroscopia Raman a Altas Temperaturas

As medidas de espectroscopia Raman a altas temperaturas também foram realizadas no espectrômetro triplo modelo *Trivista 557* da *Princeton Instruments* (Figura 20) na faixa de temperatura de 303 a 483 K, com a mesma linha de laser, 632,8 nm. A amostra pulverizada do cristal de OLH foi comportada em um porta-amostra cilíndrico de vidro posicionado dentro de um mini forno de alumínio conectado a um controlador de temperatura da marca *Lakeshore* Modelo 335 (Figura 23) através de um termopar, com uma termorresistência Pt-100, suportando até 200 °C.



Figura 23. Mini forno de alumínio e controlador de temperatura marca *Lakeshore* Modelo 335 (Laboratório de Espectroscopia Raman - UFMA).

3.4.3 Espectroscopia Raman a Baixas Temperaturas

Para as medidas de espectroscopia Raman a baixas temperaturas (faixa: 300 a 8K), utilizou-se o cristal de OLH em pó em um sistema de refrigeração que foi montado e agregado ao espectrômetro *Horiba Jobin Yvon Triplemate 64000* (Figura 24). No sistema micro-Raman, utilizou-se o microscópio Olympus BH40 com a lente objetiva de 20x de ampliação. O ajuste das fendas foi feito para a obtenção de uma resolução espectral de 2 cm^{-1} . Foi utilizado como fonte de excitação um laser de Argônio/Criptônio resfriado a água por ressonador rápido, modelo *Innova 70C Spectrum* da *Coherent*, operando na linha de 514 nm coletado na geometria de retroespalhamento (*backscattering*). A potência do laser utilizada nas medidas foi de 30 mW.



Figura 24. Espectrômetro *Horiba Jobin Yvon Triplemate 64000* (Laboratório de Espectroscopia Vibracional - UFPA).

O sistema de refrigeração é constituído por um criostato Modelo 22 *Refrigerator CTI Cryogenics* (Figura 25(a)), uma bomba de vácuo (Figura 25(b)), um compressor de hélio (Figura 25(c)) e um controlador de temperatura (Figura 23).

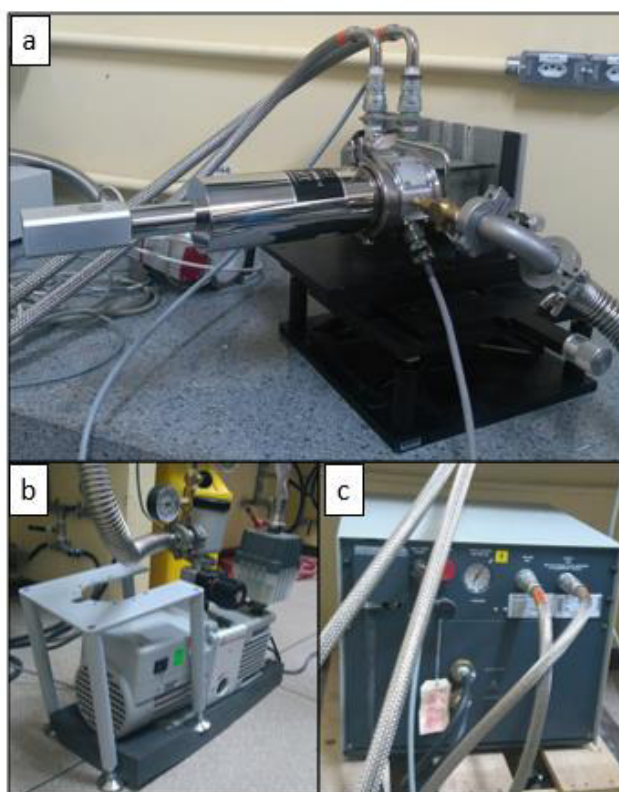


Figura 25. Equipamentos do sistema de refrigeração das medidas de espectroscopia Raman a baixas temperaturas: a) criostato Modelo 22 *Refrigerator CTI Cryogenics*; b) bomba de vácuo; c) compressor de hélio. (Laboratório de Espectroscopia Vibracional - UFPA).

3.4.4 Espectroscopia Raman a Altas Pressões Hidrostáticas

As medidas de espectroscopia Raman a altas pressões foram realizadas com fragmentos de OLH na forma de monocristal, na faixa de 0,0-7,3 GPa, utilizando o espectrômetro *Horiba Jobin Yvon LabRam HR* equipado com CCD resfriada por nitrogênio líquido (Figura 26). O equipamento possui um sistema micro-Raman com um microscópio óptico padrão *Olympus BH40* equipado com uma lente objetiva de 20x de capacidade de ampliação. O ajuste das fendas foi feito para a obtenção de uma resolução espectral de 2 cm^{-1} . Foi utilizado como fonte de excitação um laser de íons Hélio/Neônio interno montado em um chassi estendido na parte traseira do sistema, operando na linha de 633 nm coletado na geometria de retroespalhamento (*backscattering*).

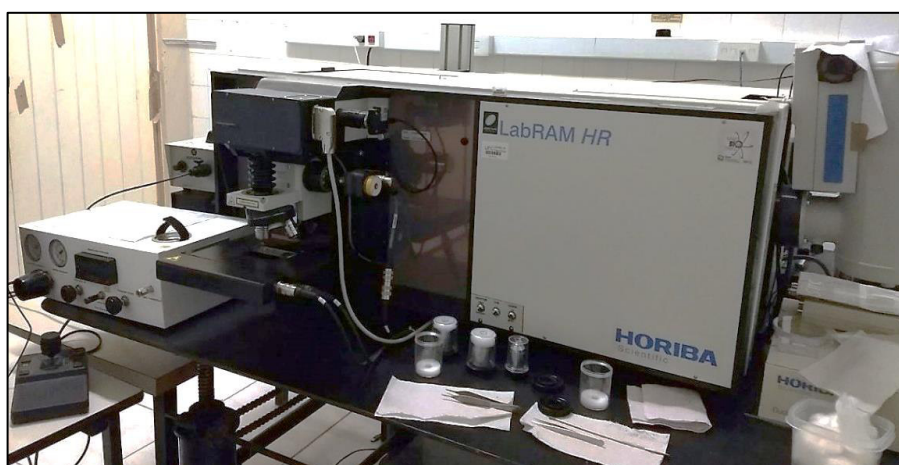


Figura 26. Espectrômetro *Horiba Jobin Yvon LabRam HR* (Laboratório de Física de Materiais e Altas Pressões - UFC).

Uma célula de pressão com bigornas de diamante *Diamond Anvil Cell* do tipo membrana (MDAC) (Figura 27) foi utilizada para as medidas a altas pressões. Este tipo de célula é o ideal para ser usado nos experimentos nos quais a geometria é de retroespalhamento. Para aplicar a pressão, a célula é conectada a um compressor de gás argônio que pressiona um pistão posicionado sob o corpo da célula. O rubi é utilizado como calibrante de pressão no interior da célula, onde a focalização é feita com uma câmera de luz branca.



Figura 27. Célula de Pressão *Diamond Anvil Cell* com membrana (Laboratório de Física de Materiais e Altas Pressões - UFC).

O carregamento da célula consiste em indentar uma gaxeta de aço inoxidável de 10 mm de diâmetro nas extremidades do diamante para demarcar o local a ser feito um furo de 100 μm no centro da gaxeta utilizando uma furadeira por eletro-erosão. Em seguida, a gaxeta foi acomodada dentro da célula e a amostra cristalina OLH foi cuidadosamente inserida no interior da célula, juntamente com o rubi e o fluido hidrostático. O óleo mineral da marca Nujol foi utilizado como meio transmissor de pressão, pois é uma substância inerte à amostra e mantém sua hidrostaticidade até aproximadamente 5 GPa [108]. A Figura 28 contém uma representação esquemática do interior de uma célula de pressão e seus respectivos componentes.

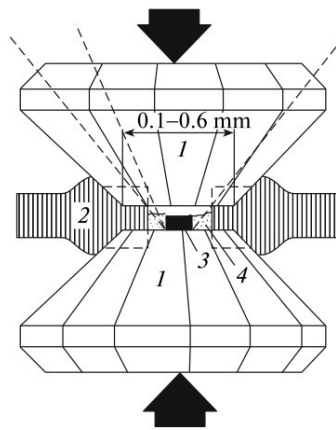


Figura 28. Representação esquemática do princípio de funcionamento de uma célula de pressão: (1) bigornas de diamantes, (2) gaxeta metálica, (3) amostra (4) fluido hidrostático.

Fonte: Adaptado[109]

As superfícies de pressão compreendem duas faces paralelas de dois diamantes com área variando de 0,1-0,6 mm fixadas na célula. A aproximação dos diamantes é feita por bombeamento de gás em células de membrana (célula utilizada neste experimento).

Os valores de pressão foram calculados na unidade de Giga Pascal (GPa) em função do deslocamento padrão das linhas de luminescência do rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_3^+$) [110,111]:

$$P(\omega) = \frac{\omega_{Ri} - \omega_{Ri}^0}{7,535}, \quad (16)$$

ω_{Ri} é o número de onda correspondente às linhas R1 ou R2 do rubi em cm^{-1} à uma pressão P e ω_{Ri}^0 é o número de onda da respectiva linha do rubi à pressão ambiente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico, são apresentados os resultados das caracterizações por difração de raios X, análises térmicas e espectroscopia Raman em função da temperatura e da pressão. A discussão é voltada ao comportamento vibracional do cristal de OLH quando o mesmo é submetido a diferentes condições de temperatura e pressão.

4.1 Crescimento do cristal OLH

Cristais de OLH foram crescidos pelo método de evaporação lenta do solvente. Em meio aquoso, a L-histidina apresenta forma catiônica e sua ramificação está na forma *zwitterion* [112]. Ou seja, a forma catiônica da L-histidina é evidenciada devido à protonação adicional do anel imidazol, enquanto que o ácido oxálico tem um grupo carboxílico ionizado. A interação entre o aminoácido e o ácido dicarboxílico ocorre por ligações de hidrogênio entre o cátion de L-histidina e o ânion oxalato, formando o sal oxalato de L-histidina [11]. Como observado na Figura 4, a histidina pode apresentar-se em diferentes formas dependendo do pH do meio aquoso ao qual está inserida. Neste caso, a solução apresenta pH igual a 2,54, neste pH intermediário entre 0 e 4,0, a formação mais provável é aquela onde os dois grupos amins da L-histidina estão protonados (semelhante à sua forma em pH 4,0) e tendem a interagir com o ânion oxalato. A equação abaixo representa a reação ocorrida em meio aquoso entre a L-histidina e o ácido oxálico, em proporção equimolar:



Desta reação, foram obtidos policristais, sendo necessárias duas recristalizações utilizando o mesmo método de crescimento visando melhorar a morfologia e aumentar a pureza do cristal [9,113]. A Figura 29 ilustra os cristais OLH antes e depois das recristalizações.

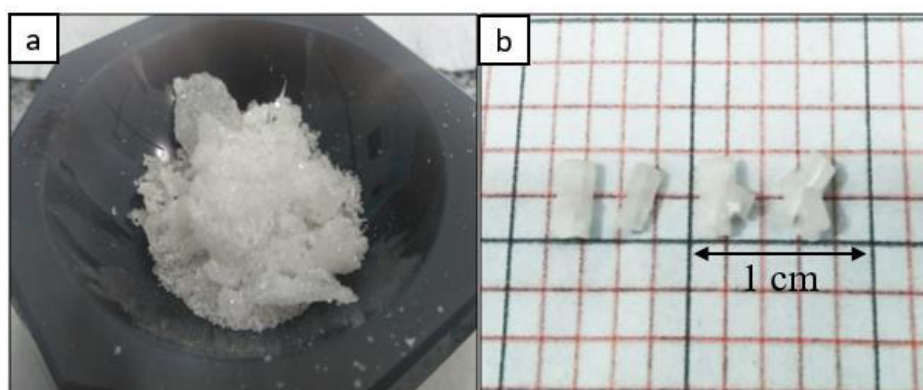


Figura 29. Cristais de OLH: (a) antes da recristalização; (b) após duas recristalizações.

Na primeira cristalização, os policristais pulverizados foram redissolvidos em água deionizada, no entanto, os cristais crescidos apresentaram muitos defeitos, sendo necessária outra recristalização. A segunda recristalização foi realizada com a imersão de uma semente, ou seja, um minúsculo monocristal (obtido da primeira recristalização sem defeitos macroscópicos visíveis). A semente do monocristal foi selecionada para servir de agente nucleador em solução saturada, sendo cuidadosamente colocada no fundo do béquer da solução saturada [113].

4.2 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

A partir da análise de Difração de Raios X à temperatura ambiente e do refinamento do difratograma pelo método de Rietveld, foi possível confirmar a formação do cristal desejado. A Figura 30 apresenta o padrão de difração e o refinamento da amostra cristalina sintetizada.

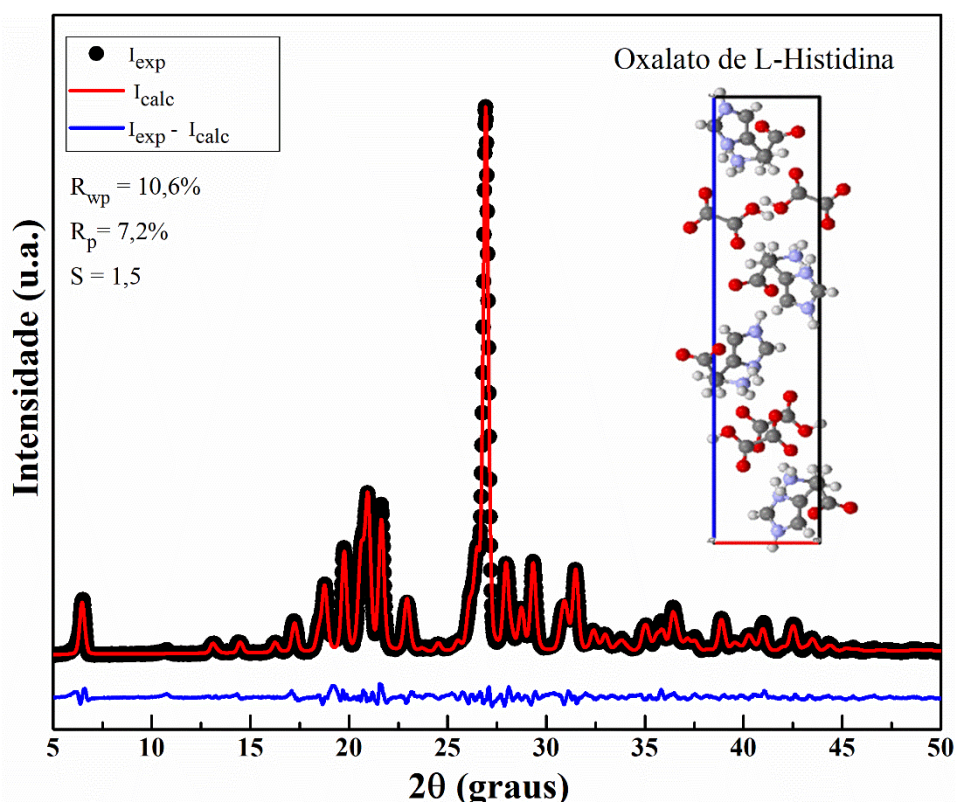


Figura 30. Padrão de Difração de Raios X à temperatura ambiente refinado pelo método de Rietveld do cristal e OLH com os dois parâmetros de refinamento R_{wp} , R_p e S .

O refinamento da estrutura cristalina, realizado a partir de modelagens matemáticas utilizando o *software* GSAS [114], mostra que o cristal OLH cristaliza-se com quatro moléculas por célula unitária ($Z=4$), sistema cristalino ortorrômbico, com grupo espacial $P2_12_12_1$. Os

parâmetros de confiança obtidos no refinamento foram $R_{wp}= 10,6\%$, $R_p= 7,2\%$ e $S= 1,5$. Estes valores mostram que o refinamento está de acordo com os padrões de confiabilidade estabelecidos pelo método de Rietveld [65]. Além disso, nota-se que as intensidades calculadas pelo método de Rietveld (em vermelho) concordam com as intensidades observadas nos picos do difratograma experimental (em preto) e a linha em azul, apresenta os resíduos encontrados na diferença das intensidades observada e calculada.

Os parâmetros de rede do cristal OLH obtidos no refinamento Rietveld são apresentados na Tabela em comparação com os valores da literatura [10].

Tabela 2. Parâmetros de rede da célula unitária do cristal de OLH em comparação com os valores apresentados na literatura.

Parâmetros	Literatura[10]	Experimental
a (Å)	5,530	5,525 (9)
b (Å)	6,799	6,801 (1)
c (Å)	26,863	26,807 (5)
V (Å ³)	1010,01	1007,22 (5)
$\alpha=\beta=\gamma$	90°	90°

Os valores obtidos experimentalmente estão bem próximos aos valores dispostos na literatura, apresentando diferença percentual de 0,09% para “a”, 0,02% para “b”, 0,21% para “c” e 0,27% para “V”. Nota-se também que $a \neq b \neq c$ e que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, isto comprova que o sistema cristalino é ortorrômbico, pois a partir da relação entre estes seis parâmetros é possível definir qual é a geometria da célula unitária [115].

4.3 Caracterização Térmica: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 31 apresenta as curvas de TG/DTG-DTA que ilustram os processos perda de massa e decomposição do cristal OLH. Na curva de DTA (em cor azul) observa-se um pico endotérmico estreito e de grande amplitude em 498 K que corresponde a uma grande perda de massa do cristal OLH, que pode estar associada à fusão do material [51], ocorrendo simultânea à decomposição. Na curva TG (ou TGA) (em cor rosa) verifica-se o processo de decomposição das moléculas que ocorre em três estágios: (I) duas moléculas de CO₂ do ácido oxálico foram liberadas, segundo a referência [9], resultando em 40,34% de perda de massa (1,868 mg) entre

484 e 508 K; (II) uma molécula de CO₂ da L-histidina [9] é liberada lentamente entre 508 e 697 K, com perda de massa de 19,15% (0,923 mg); (III) todas as moléculas restantes são liberadas simultaneamente antes de 888 °C sem resíduos [9] (38,98% = 1,805 mg). O pico endotérmico largo na curva DTA evidenciado em 795 K corresponde às reações de decomposição. As curvas TG-DTG mostram que a substância analisada é termicamente estável até o início da sua decomposição.

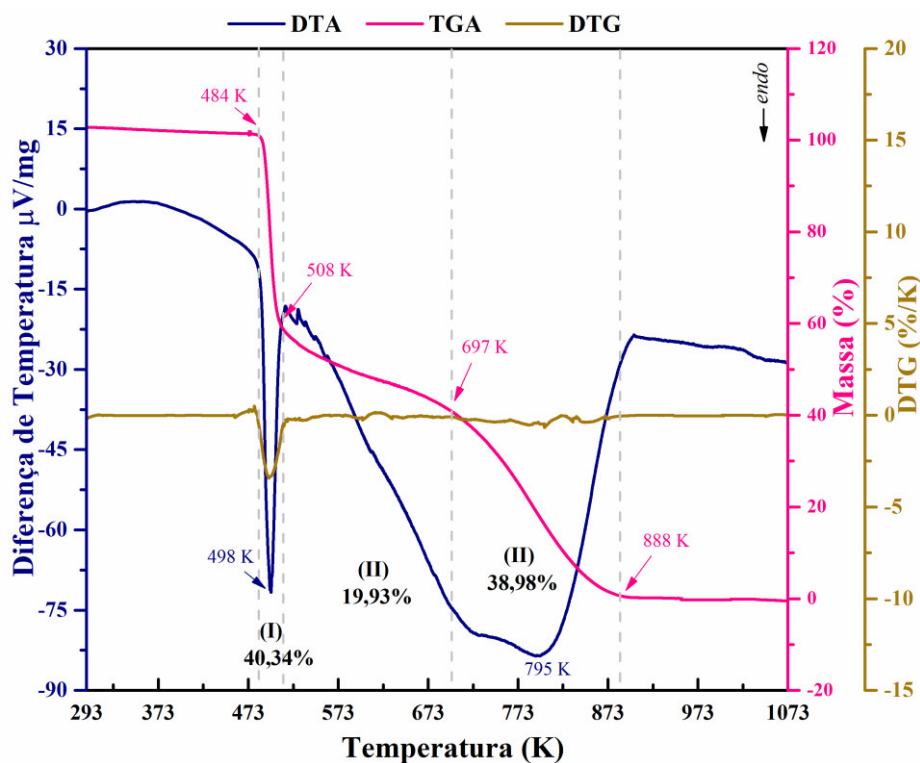


Figura 31. Curvas TG/DTG-DTA simultâneas do cristal OLH.

A técnica mais adequada para se constatar o ponto de fusão de materiais, como os cristais, é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), pois é possível acompanhar os efeitos do calor associados às mudanças físicas e químicas da amostra. A Figura 32 apresenta a medida DSC realizada para o cristal OLH.

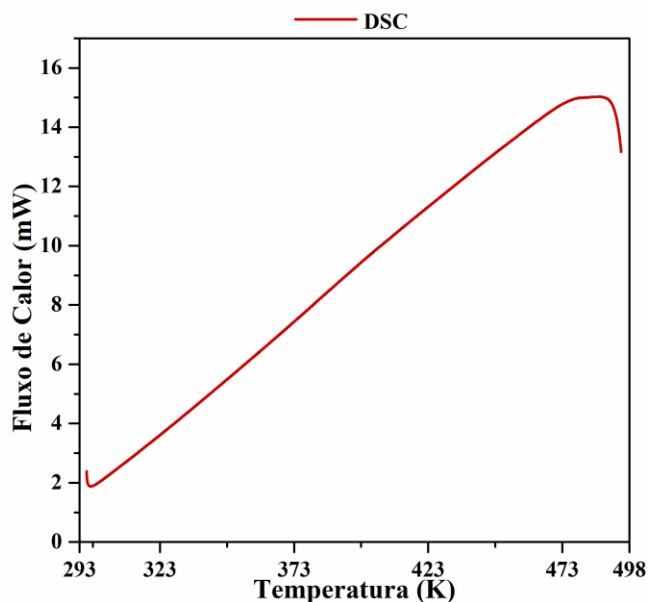


Figura 32. Curva DSC simultâneas do cristal OLH.

A curva DSC apresentada não indica nenhum evento térmico até 493 K, no entanto, não é possível constatar a fusão do cristal OLH até esta temperatura analisada, pois, por precaução, as medidas DSC não foram realizadas até a decomposição do material, para evitar possíveis danos ao equipamento.

4.4 Caracterização por Espectroscopia Raman

Como já visto, o cristal oxalato de L-histidina (OLH) é formado pelo aminoácido L-histidina e pelo ácido dicarboxílico oxálico ligados por ligações de hidrogênio. O comportamento vibracional destas substâncias constituintes do cristal OLH são imprescindíveis para se compreender a origem de modos vibracionais do cristal. Com o objetivo de tentar identificar a contribuição vibracional de cada constituinte no cristal de OLH, a Figura 33 é apresentada como um comparativo entre os espectros Raman (temperatura e pressão ambiente) das regiões dos modos externos e internos dos reagentes L-histidina e ácido oxálico e do cristal oxalato de L-histidina. Os asteriscos posicionados nas bandas dos espectros do cristal OLH correspondem à origem da banda, se o asterisco está na cor azul (*), esta banda é proveniente, provavelmente, da L-histidina, se o asterisco estiver apresentar cor vermelho bordô (*), a banda é oriunda do ácido oxálico e se a banda apresentar asteriscos de ambas as colorações (**), esta banda está presente tanto na L-histidina como no ácido oxálico. Evidentemente, tais correspondências passam a ser mais precisas para os modos internos das moléculas.

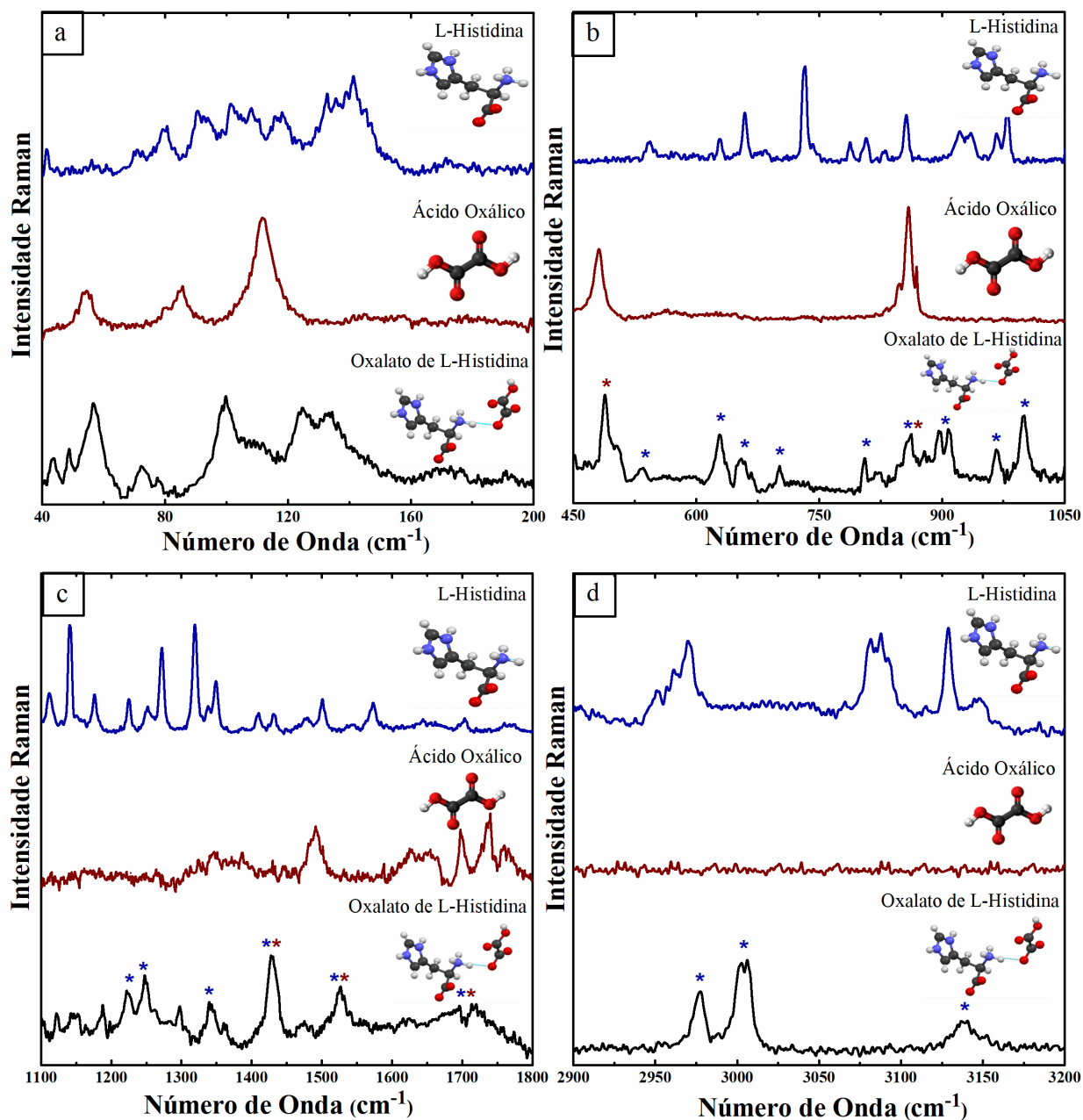


Figura 33. Comparação entre o aminoácido L-histidina, o ácido oxálico e o cristal oxalato de L-histidina. (a) região dos modos de rede de 40 a 200 cm^{-1} ; (b) região dos modos internos de 450 a 1050 cm^{-1} ; (c) região dos modos internos de 1100 a 1800 cm^{-1} ; (d) região dos modos internos de 2900 a 3200 cm^{-1} .

As bandas do cristal oxalato de L-histidina, a seguir, foram atribuídas (Tabela 3) com base nas classificações reportadas pela literatura, com exceção dos modos de rede, que não haviam sido identificados até o presente trabalho. Neste ponto é importante observar que a região referente aos modos de rede do cristal de OLH possui perfil bem diferente daqueles exibidos pelos espectros dos constituintes. Isto ajuda a comprovar a formação do complexo cristalino em uma única fase. Além disso, para as outras regiões não há a permanência de todas

as bandas dos constituintes para o complexo cristalino. Um outro aspecto importante, diz respeito à falta de bandas no espectro do ácido oxálico na região espectral $2900\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, confirmando a inexistência de modos de estiramento CH, bem como, a forte contribuição da interação entre os constituintes, para esta mesma região espectral, com relação ao cristal de OLH, já que o perfil espectral deste último é bem diferente daquele referente ao cristal de L-histidina.

4.4.1 Espectroscopia Raman à Temperatura e Pressão Ambiente

4.4.1.1 Região espectral entre $25\text{ e }450\text{ cm}^{-1}$

A Figura 34 exibe o espectro Raman do cristal de oxalato de L-histidina (OLH) na região de $25\text{ a }450\text{ cm}^{-1}$, com onze bandas identificadas.

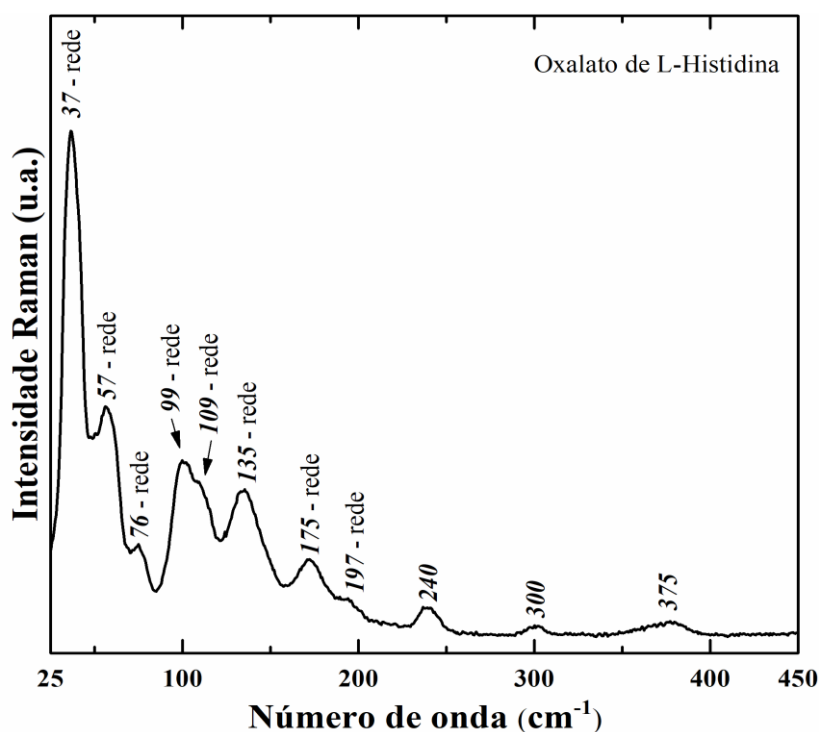


Figura 34. Espectro Raman do cristal OLH à temperatura e pressão ambiente na região de $25\text{ a }450\text{ cm}^{-1}$.

As bandas com números de onda abaixo de 200 cm^{-1} são definidas como modos externos ou modos de rede, centradas em $37, 57, 76, 99, 109, 135, 175$ e 197 cm^{-1} . Estas bandas dizem respeito às vibrações que envolvem a rede, e portanto, incluem as ligações de hidrogênio. Logo, tais vibrações designam movimentos coletivos de moléculas na rede cristalina, isto é, são fônons que descrevem a fase relativa aos deslocamentos atômicos em células unitárias [100]. Os modos associados à esta região espectral são, assim, de grande importância para a

identificação de transições de fase estruturais de materiais submetidos à variação de pressão e temperatura. As bandas em 240, 300 e 375 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação do esqueleto [$\delta(\text{esqueleto})$] com base nas atribuições relatadas pela literatura [102,116].

4.4.1.2 Região espectral entre 450 e 1030 cm^{-1}

A Figura 35 ilustra o espectro Raman referente aos modos internos de vibração molecular (números de onda acima de 200 cm^{-1}) referentes à região de 450 a 1030 cm^{-1} , onde foram identificadas quatorze bandas. A banda de alta intensidade em 483 cm^{-1} é atribuída à deformação da ligação C–C [$\delta(\text{C-C})$]. Em 494 cm^{-1} há uma banda com baixíssima intensidade que indica uma deformação em O–H [$\delta(\text{O-H})$]. A banda em 525 cm^{-1} , com intensidade baixa, foi atribuída à deformação das ligações C–N e C–C–O [$\delta(\text{C-N})$ e $\delta(\text{C-C-O})$]. A banda em 622 cm^{-1} de intensidade alta representa uma deformação do anel imidazol da L-histidina [$\delta(\text{anel})$] [9,11,50].

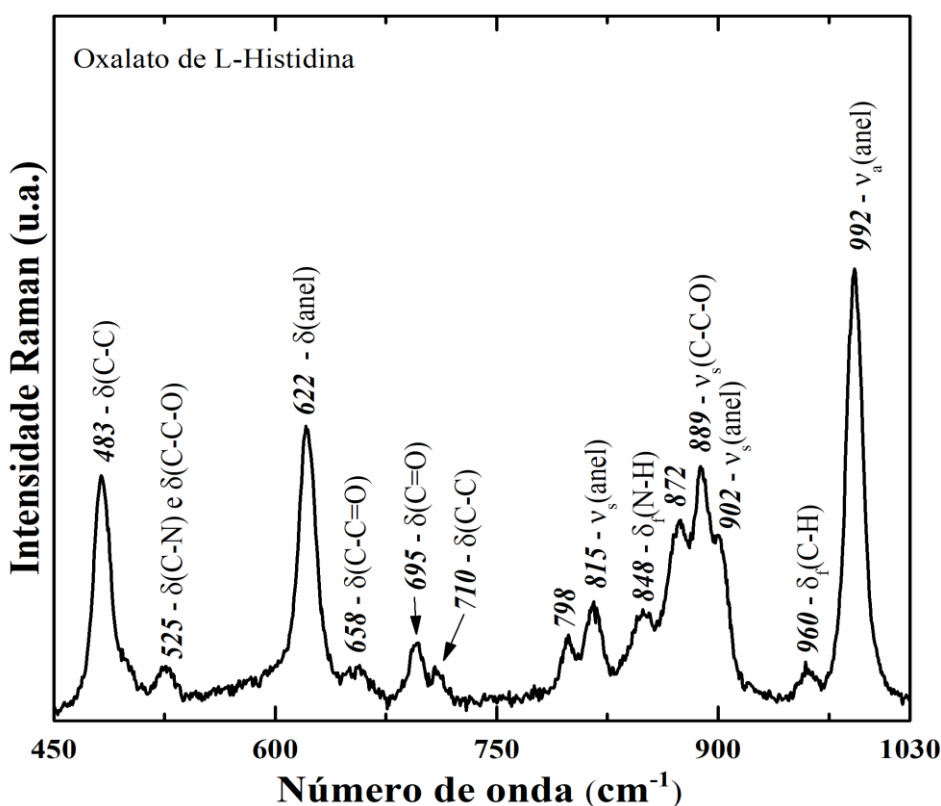


Figura 35. Espectro Raman do cristal OLH à temperatura e pressão ambiente na região de 450 a 1030 cm^{-1} .

Em 658 cm^{-1} a banda com intensidade baixa é atribuída à deformação de C–C=O [$\delta(\text{C-C=O})$]. A banda em 695 cm^{-1} é atribuída à deformação da carbonila [$\delta(\text{C=O})$] e a banda posterior, em 710 cm^{-1} representa a deformação da ligação C–C [$\delta(\text{C-C})$]. O anel imidazol sofre

estiramento (*stretching*) simétrico em 815 e 902 cm^{-1} [$\nu_s(\text{ring})$] e estiramento assimétrico em 992 cm^{-1} , onde está centrada a banda mais intensa do espectro. Em 848 cm^{-1} há uma deformação fora do plano da ligação N–H [$\delta_f(\text{N–H})$]. A banda em 889 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico de C–C–O [$\nu_s(\text{C–C–O})$]. Em 960 cm^{-1} , ocorre uma deformação fora do plano na ligação C–H [$\delta_f(\text{C–H})$] [9,11,50].

4.4.1.3 Região espectral entre 1030 a 1800 cm^{-1}

O espectro da região entre 1030 a 1800 cm^{-1} é ilustrado na Figura 36, e apresenta dezessete bandas. As bandas de baixa intensidade localizadas em 1051 e 1124 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação C–N [$\nu(\text{C–N})$]. A banda em 1092 representa uma deformação dentro do plano de O–H...O [$\delta_p(\text{O–H...O})$], assim como a banda em 1145 cm^{-1} , que também apresenta uma deformação dentro do plano, mas da ligação C–H [$\delta_p(\text{C–H})$] [9,11,50].

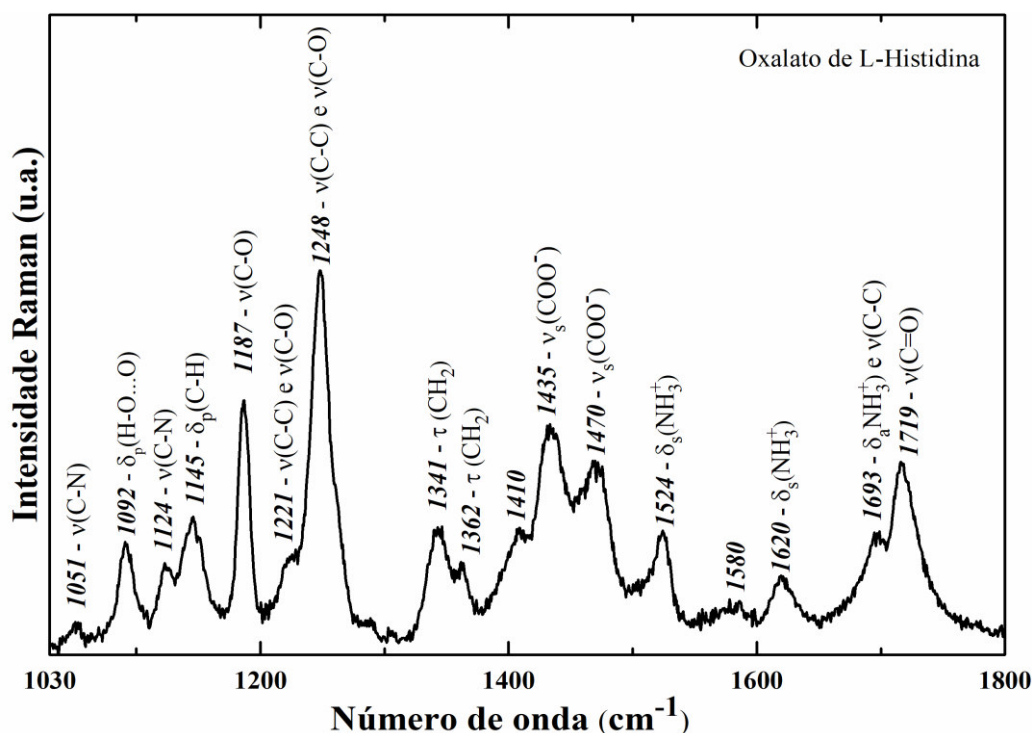


Figura 36. Espectro Raman do cristal OLH à temperatura e pressão ambiente na região de 1030 a 1800 cm^{-1} .

A banda intensa centrada em 1187 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C–O [$\nu(\text{C–O})$]. Em 1221 e 1248 cm^{-1} ocorre estiramento das ligações C–C e C–O simultaneamente [$\nu(\text{C–C})$ e $\nu(\text{C–O})$]. Uma torção (*twisting*) de CH_2 é atribuída à banda localizada em 1341 cm^{-1} e também à banda em 1362 cm^{-1} . As bandas em 1435 e 1410 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico do ânion COO^- [$\nu_s(\text{COO}^-)$]. A deformação simétrica do cátion NH_3^+ ocorre em 1524

e 1620 cm^{-1} [$\delta_s(\text{NH}_3^+)$]. Em 1693 cm^{-1} , a banda com baixa intensidade representa uma deformação assimétrica do NH_3^+ e estiramento de C–C [$\delta_a(\text{NH}_3^+)$ e $\nu(\text{C–C})$]. A última banda do espectro centrada em 1719 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de C=O [$\nu(\text{C=O})$] [9,11,50].

4.4.1.4 Região espectral entre 2920 a 3180 cm^{-1}

A Figura 37 apresenta o último espectro Raman à temperatura e pressão ambiente do cristal OLH. A região compreende os números de onda de 2920 a 3180 cm^{-1} , com três bandas intensas identificadas. A banda em 2972 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico do CH_2 e ao estiramento de C–H [$\nu_a(\text{CH}_2)$ e $\nu(\text{C–H})$]. A banda de maior intensidade do espectro, em 2999 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação $\text{O–H}\cdots\text{O}$ [$\nu(\text{O–H}\cdots\text{O})$] e a última banda, menos intensa, em 3134 cm^{-1} , representa o estiramento assimétrico de NH_3^+ [$\nu_a(\text{NH}_3^+)$] [9,11,50].

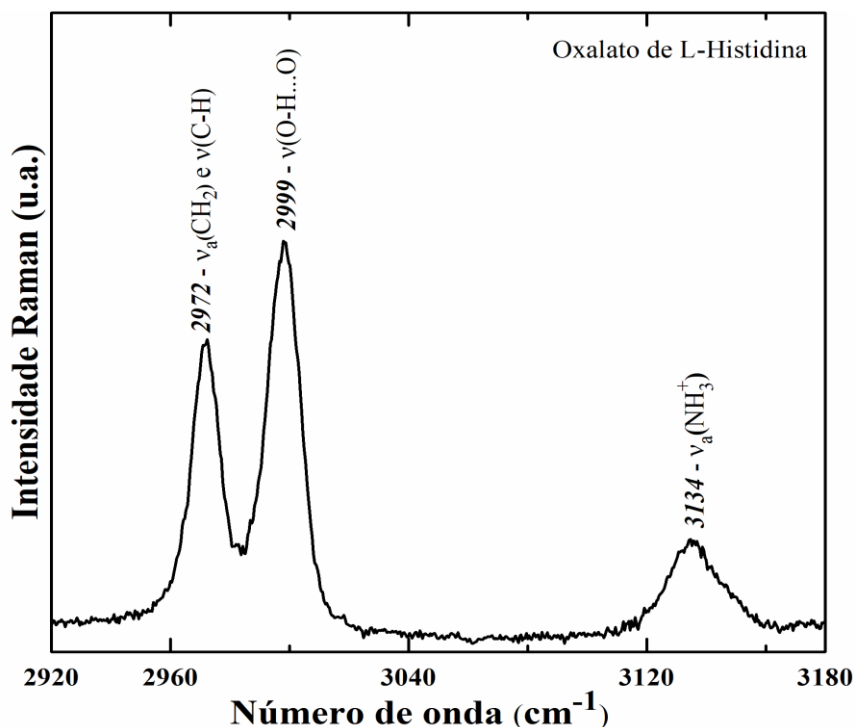


Figura 37. Espectro Raman do cristal OLH à temperatura e pressão ambiente na região de 2920 a 3180 cm^{-1} .

Tabela 3. Atribuições das bandas dos espectros Raman a temperatura e pressão ambiente do cristal Oxalato de L-Histidina.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Ref.	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Ref.
37	Rede	[100]	902	ν_s (anel)	[9,11,50]
57	Rede	[100]	960	δ_f (C-H)	[9,11,50]
76	Rede	[100]	992	ν_a (anel)	[9,11,50]
99	Rede	[100]	1051	ν (C-N)	[9,11,50]
109	Rede	[100]	1092	δ_p (O-H...O)	[9,11,50]
135	Rede	[100]	1124	ν (C-N)	[9,11,50]
175	Rede	[100]	1145	δ_p (C-H)	[9,11,50]
197	Rede	[100]	1187	ν (C-O)	[9,11,50]
240	δ (esqueleto)	[102,116]	1221	ν (C-C) e ν (C-O)	[9,11,50]
300	δ (esqueleto)	[102,116]	1248	ν (C-C) e ν (C-O)	[9,11,50]
375	δ (esqueleto)	[102,116]	1341	τ (CH ₂)	[9,11,50]
483	δ (C-C)	[9,11,50]	1362	τ (CH ₂)	[9,11,50]
494	δ (O-H)	[9,11,50]	1410	--	
525	δ (C-N) e δ (C-C-O)	[9,11,50]	1435	ν_s (COO ⁻)	[9,11,50]
622	δ (anel)	[9,11,50]	1470	ν_s (COO ⁻)	[9,11,50]
658	δ (C-C=O)	[9,11,50]	1524	δ_s (NH ₃ ⁺)	[9,11,50]
695	δ (C=O)	[9,11,50]	1580	--	
710	δ (C-C)	[9,11,50]	1620	δ_s (NH ₃ ⁺)	[9,11,50]
798	--		1693	δ_a (NH ₃ ⁺) e ν (C-C)	[9,11,50]
815	ν_s (anel)	[9,11,50]	1719	ν (C=O)	[9,11,50]
848	δ_f (N-H)	[9,11,50]	2972	ν_a (CH ₂) e ν (C-H)	[9,11,50]
872	--		2999	ν (O-H...O)	[9,11,50]
889	ν_s (C-C-O)	[9,11,50]	3134	ν_a (NH ₃ ⁺)	[9,11,50]

τ = torção; δ = deformação; δ_f = deformação fora do plano; δ_p = deformação no plano; δ_a = deformação assimétrico; δ_s = deformação simétrico; ν = estiramento; ν_a = estiramento assimétrico; ν_s = estiramento simétrico.

4.4.2 Espectroscopia Raman a Altas Temperaturas

Algumas pequenas modificações nos modos internos e externos são esperadas com o acréscimo da temperatura, como por exemplo, a diminuição da intensidade e o alargamento das bandas, além de deslocamentos das bandas, geralmente para menores números de onda (*downshift*) sem que tenha ocorrido transição de fase. No entanto, o surgimento e desaparecimento de bandas, bem como, descontinuidades no comportamento $d\omega/dT$, geralmente caracteriza a ocorrência de transições de fase. As posições das bandas, principalmente aquelas associadas aos modos externos, e a sua dependência com a temperatura estão correlacionadas internamente com as ligações de hidrogênio; uma vez que as ligações de hidrogênio estão diretamente relacionadas à expansão térmica, à condutividade térmica e aos efeitos harmônicos [97,100].

Neste tópico são apresentados os espectros Raman do cristal OLH em função da temperatura, variando de 303 a 483 K, compreendendo quatro regiões espectrais. O comportamento dos modos vibracionais com a temperatura é discutido e os ajustes lineares da frequência com a temperatura são também expostos.

4.4.2.1 Região espectral entre 50 e 300 cm^{-1}

A Figura 38(a) apresenta a primeira região estudada, que compreende a região espectral entre 50 e 300 cm^{-1} para a faixa de temperatura de 303 a 483 K. A Figura 38(b) mostra o comportamento da frequência com a temperatura dos modos de rede apresentando os pontos experimentais e o ajuste linear para os mesmos.

A região espectral em estudo, Figura 38(a), apresenta nove bandas na temperatura inicial (303K) que permanecem até a temperatura final (483 K). As bandas atribuídas aos modos externos estão relacionadas às ligações de hidrogênio. Estas ligações são importantes, pois são as principais responsáveis pela estabilidade do cristal [97].

A maioria das bandas podem deslocar-se e os valor para os número de onda depende de uma série de constantes de força e parâmetros geométricos [117]. Com o aumento da temperatura observa-se que as bandas deslocam-se sutilmente para menores números de onda (*downshift*), perdem intensidade e tem largura de linha levemente aumentada. Em 403 K observa-se que as bandas “F” e “G” se fundem devido à tendência de alargamento das bandas, tal efeito é recorrente entre dubletos com o aumento da temperatura. Nenhuma mudança digna de ressalva foi observada até 483 K. O comportamento da frequência com a temperatura

ilustrado na Figura 38(b) evidencia a linearidade existente nos modos, ocorrendo pequena variação do número de onda, que pode ser confirmada com os coeficientes dos ajustes lineares apresentados na Tabela 4.

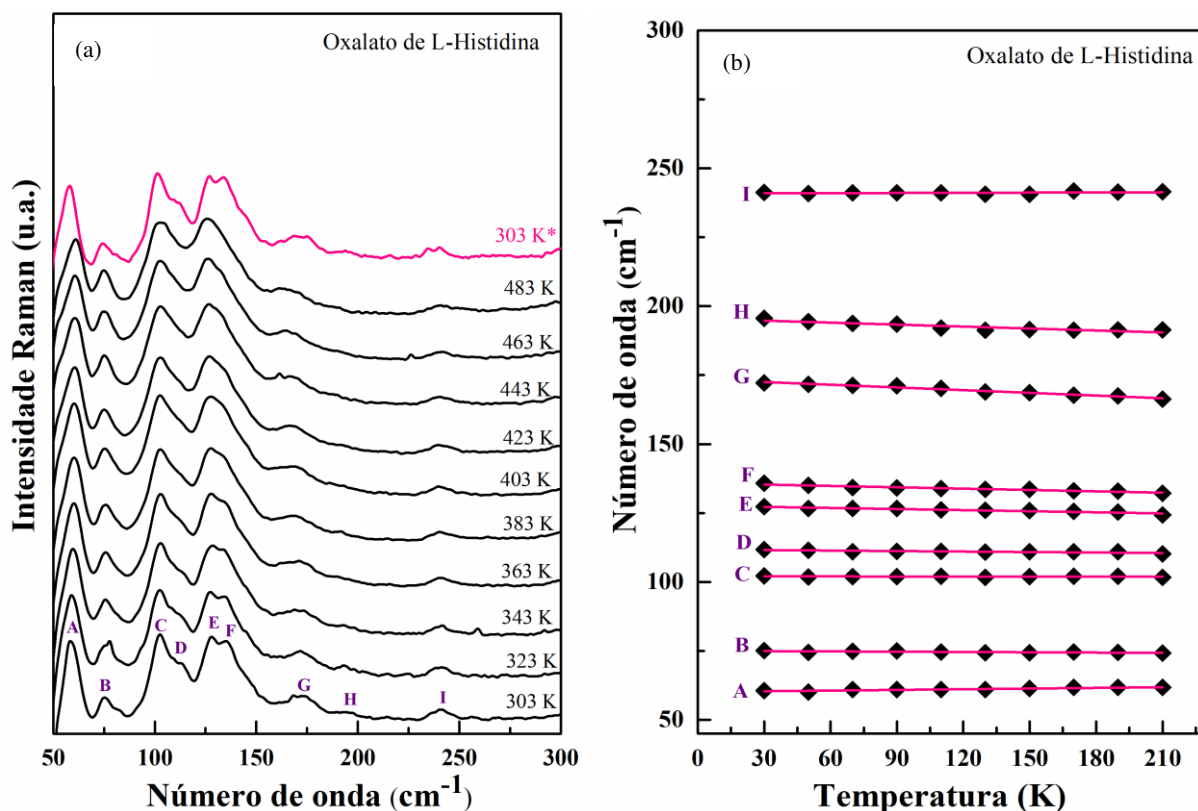


Figura 38. (a) Espectros Raman do cristal OLH a altas temperaturas na região de 50 a 300 cm⁻¹; (b) Comportamento da frequência com a temperatura para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 50 e 300 cm⁻¹.

A Tabela 4 exhibe os números de onda dos espectros Raman do cristal OLH e os parâmetros de ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha T$ apresentados na Tabela 4, onde ω é a frequência do modo observado na temperatura inicial, ω_0 é a frequência relativa ao ajuste no ponto de interseção ao eixo vertical, ou seja, em $T = 0$ K; α é o coeficiente de ajuste linear e T a temperatura analisada.

Tabela 4. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da temperatura na região espectral entre 50 e 300 cm^{-1}

Bandas	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)
A [rede]	60	60,131	0,008
B [rede]	75	75,042	-0,004
C [rede]	102	102,061	-0,0008
D [rede]	112	111,748	-0,006
E [rede]	127	127,631	-0,013
F [rede]	136	135,811	-0,016
G [rede]	172	173,484	-0,033
H [rede]	196	195,457	-0,024
I [δ (esqueleto)]	241	240,856	0,002

O *downshift* observado para todas as bandas reflete o enfraquecimento das ligações de hidrogênio à medida que a temperatura é aumentada. Para esta região espectral, não foi observada qualquer transição de fase estrutural baseada nestes resultados. A modificação ainda perceptível no perfil do espectro está relacionada com a fusão das bandas “F” e “G”. No entanto, este comportamento representa uma leve modificação, significando, por exemplo, algum ajuste na rede relativo somente a este modo.

4.4.2.2 Região espectral entre 780 e 1200 cm^{-1}

Os espectros Raman do cristal OLH referentes à região de 780 a 1200 cm^{-1} são apresentados na Figura 39(a). São identificadas onze bandas nesta região, que são modos relativos às vibrações internas da molécula. Observa-se que a intensidade das bandas diminui à medida em que a temperatura aumenta, assim como o alargamento destas bandas. Entre 443 e 483 K ocorre fusão das bandas “D” e “E”, atribuídas ao estiramento simétrico da ligação C–C–O e do anel aromático, respectivamente. A proximidade à temperatura de fusão do material pode estar provocando esta fusão de bandas.

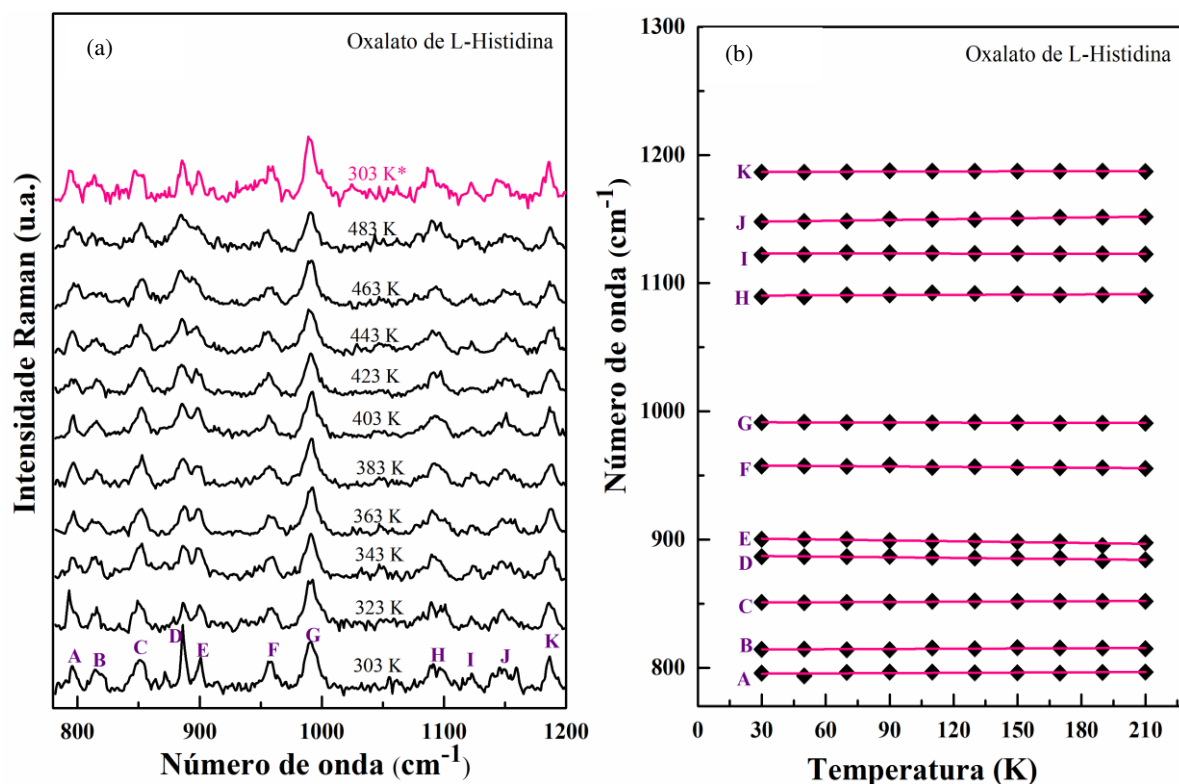


Figura 39. (a) Espectros Raman do cristal OLH a altas temperaturas na região de 780 a 1200 cm⁻¹; (b) Comportamento da frequência com a temperatura para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 780 e 1200 cm⁻¹.

A Figura 39(b) apresenta o ajuste linear para o comportamento das bandas em função da temperatura, visto que à medida em que a temperatura muda, alguns cristais de aminoácidos sofrem transições de fase conformacionais ou, eventualmente, estruturais e a descontinuidade no comportamento $d\omega/dT$ ajuda substancialmente nestes casos [1]. As bandas apresentam comportamento linear para todos a faixa de temperatura do experimento.

A Tabela 5 contém os valores dos coeficientes de ajustes lineares relativos à dependência da frequência com a temperatura.

Os valores de ω e ω_0 são semelhantes e o coeficiente de ajuste linear (α) apresenta valores baixíssimos (e alguns negativos). Vê-se claramente que as bandas sofrem pouquíssimo deslocamento com a variação da temperatura, confirmando o comportamento linear observado. De modo similar à região anterior, não foi observada nenhuma transição de fase, que tenha sido exposta por esta região, no cristal de OLH.

Tabela 5. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da temperatura na região espectral entre 780 e 1320 cm^{-1}

Bandas	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)
A [--]	796	795,262	0,007
B [v_s (anel)]	814	814,140	0,006
C [δ_f (N–H)]	851	850,773	0,007
D [v_s (C–C–O)]	887	887,686	–0,016
E [v_s (anel)]	900	901,361	–0,022
F [δ_f (C–H)]	957	958,057	–0,011
G [v_a (anel)]	991	991,619	–0,003
H [δ_p (O–H \cdot · · O)]	1090	190,224	0,006
I [v (C–N)]	1122	1123,140	–0,0005
J [δ_p (C–H)]	1148	1147,391	0,021
K [v (C–O)]	1187	1186,691	0,004

4.4.2.3 Região espectral entre 1200 e 1600 cm^{-1}

A Figura 40(a) ilustra os espectros do cristal OLH para oito diferentes temperaturas referentes à região de 1200 a 1600 cm^{-1} . Foram identificados oito modos vibracionais característicos de ligações de materiais orgânicos. Em cristais que contém grupos de ácidos carboxílicos bem como grupos NH_3^+ , as bandas nesta região são muito úteis para avaliar o comportamento destes tipos de sistema sob diferentes condições de temperatura e pressão [118], já que estas unidades, geralmente, participam das ligações de hidrogênio. À medida em que a temperatura é aumentada observa-se alargamento das bandas e também diminuição da intensidade de algumas, como a banda “G” em 443 K. O espectro de retorno foi medido após vinte e quatro horas, mostrando que as bandas apresentam o mesmo perfil inicial, no entanto o espectro é mais ruidoso. Para todas Figuras envolvendo altas temperaturas, o espectro de retorno está destacado em rosa.

A Figura 40(b) apresenta o ajuste linear do comportamento das frequências em função da temperatura, que seguem a linearidade e os parâmetros do ajuste linear são dispostos na Tabela 6.

Pequenos eventos foram observados nesta região, no entanto não configuram transição de fase. Até a temperatura de 483 K a queda de intensidade das bandas é baixa, significando

que o material, no mínimo, ainda permite o acesso da luz do laser, garantindo sua atividade ótica.

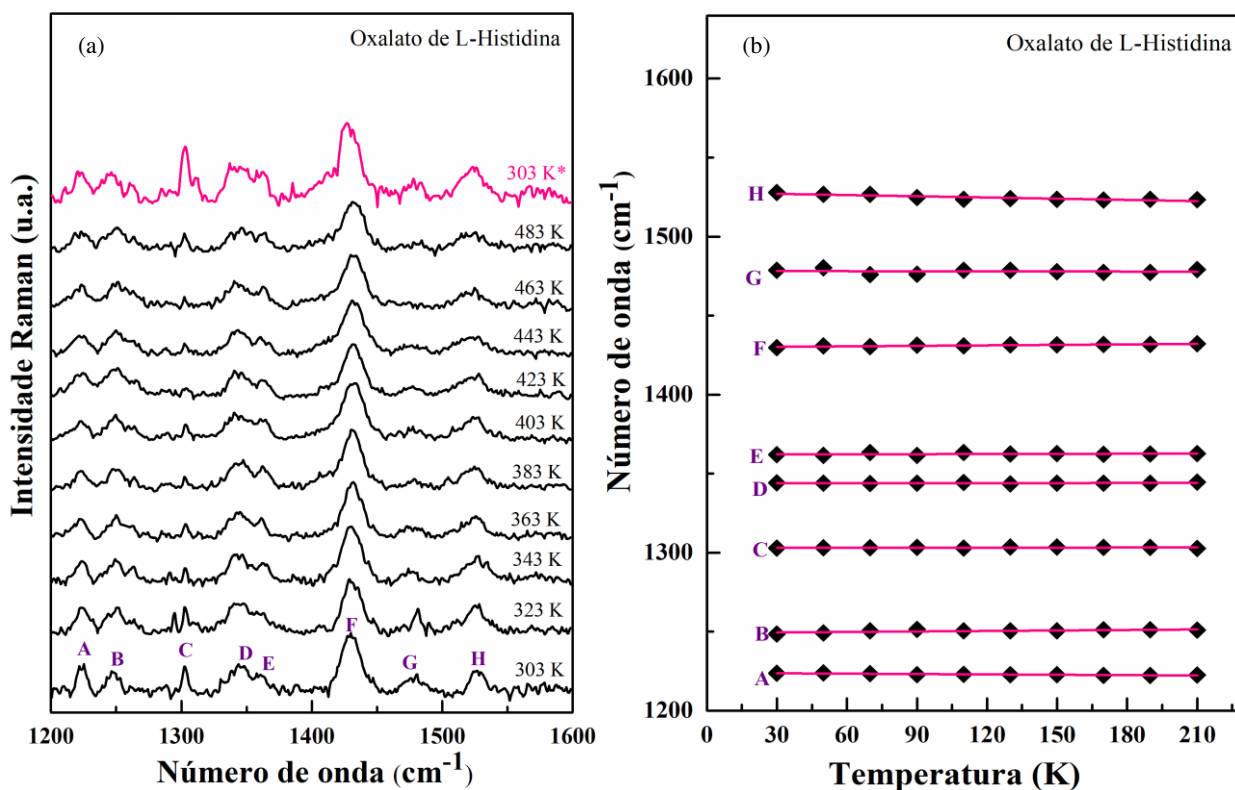


Figura 40. (a) Espectros Raman do cristal OLH a altas temperaturas na região de 1200 a 1600 cm⁻¹; (b) Comportamento da frequência com a temperatura para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 1200 e 1600 cm⁻¹.

Tabela 6. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da temperatura na região espectral entre 1320 e 1800 cm⁻¹

Bandas	ω (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /K)
A [$\nu(\text{C}-\text{C})$ e $\nu(\text{C}-\text{O})$]	1224	1223,843	-0,008
B [$\nu(\text{C}-\text{C})$ e $\nu(\text{C}-\text{O})$]	1248	1249,165	0,010
C [--]	1303	1303,094	-0,0006
D [$\tau(\text{CH}_2)$]	1344	1343,909	-0,0009
E [$\tau(\text{CH}_2)$]	1362	1362,035	0,003
F [$\nu_s(\text{COO}^-)$]	1430	1429,933	0,010
G [$\nu_s(\text{COO}^-)$]	1479	1478,235	-0,002
H [$\delta_s(\text{NH}_3^+)$]	1528	1527,828	-0,025

4.4.2.4 Região espectral entre 2900 e 3200 cm^{-1}

Os espectros do cristal OLH referentes à região espectral 2900-3200 cm^{-1} estão dispostos na Figura 41(a). A região apresenta quatro bandas, que se mantém por todo o experimento.

Esta região corresponde aos estiramentos CH_2 , CH , NH_3^+ e $\text{O-H}\cdots\text{O}$. As mudanças após a variação de temperatura não são tão significativas, apenas observa-se alargamento de bandas na faixa de 343 a 383 K, e nas temperaturas mais altas as bandas perdem intensidade. Geralmente, grandes modificações nesta região podem estar associadas a alterações conformacionais das moléculas na célula unitária do cristal [119–121].

A Figura 41(b) mostra que as bandas apresentam comportamento linear, com pequeno deslocamento para menores números de onda. Os parâmetros de ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha T$ estão dispostos na Tabela 7.

O comportamento vibracional do cristal OLH foi estudado nesta seção através da espectroscopia Raman em função da temperatura, variando de 303 a 483 K, onde observou-se que o material apresenta resistência à temperaturas próximas do seu ponto de fusão, não apresentando nenhuma transição de fase, assim como é mostrado nas análises de TG/DTG-DTA. Nenhuma decomposição até o ponto de fusão garante que o material seja promissor em aplicações tecnológicas [122], que é relativamente alto, quando comparado aos complexos sintetizados recentemente [9]. Como o cristal de OLH apresenta eficiência similar à do KDP para a geração de segundo harmônico, tal estabilidade se torna importante para a sua aplicação. Mais uma vez é importante se chamar atenção ao fato de que o experimento, utilizando a espectroscopia Raman como sonda, garante o acesso da fonte de excitação, pelo menos, até 483 K (o laser possui comprimento de onda igual a 632,8 nm).

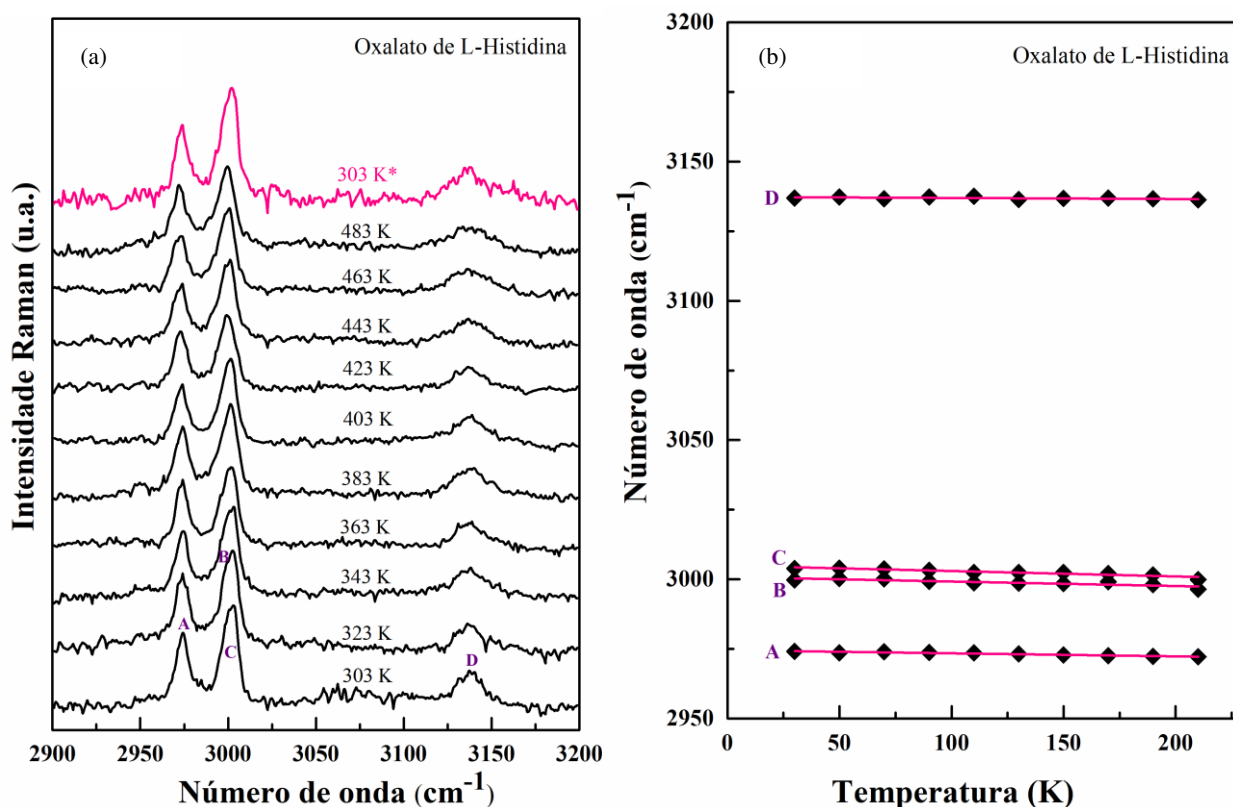


Figura 41. (a) Espectros Raman do cristal OLH a altas temperaturas na região de 2900 a 3200 cm^{-1} ; (b) Comportamento da frequência com a temperatura para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 2900 e 3200 cm^{-1} .

Tabela 7. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da temperatura na região espectral entre 2900 e 3200 cm^{-1} .

Bandas	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)
A [$\nu_a(\text{CH}_2)$ e $\nu(\text{C-H})$]	2974	2974,490	-0,011
B [$\nu(\text{O-H} \cdots \text{O})$]	3000	3000,778	-0,016
C [$\nu(\text{O-H} \cdots \text{O})$]	3004	3004,863	-0,019
D [$\nu_a(\text{NH}_3^+)$]	3137	3137,288	-0,004

4.4.3 Espectroscopia Raman a Baixas Temperaturas

O estudo das transições de fase estruturais em cristais de aminoácidos tem estado em crescente interesse e pouco se sabe sobre a estrutura destes cristais em condições extremas, como baixa temperatura ou alta pressão. Maior ainda é o desconhecimento do comportamento estrutural de complexo como o cristal de OLH. A transição de uma fase para outra, ocasiona diferentes mudanças de conformação. A estrutura dos cristais de aminoácidos, por exemplo, é criticamente dependente da distribuição das ligações de hidrogênio na rede cristalina [123].

O cristal OLH foi submetido a experimentos de espectroscopia Raman, sondando suas propriedades vibracionais até baixas temperaturas, na faixa de 300 a 8 K, compreendendo os modos externos e internos de vibração do cristal. O comportamento das bandas com a temperatura é apresentado, bem como os parâmetros de ajuste linear.

4.4.3.1 Região espectral entre 28 e 600 cm^{-1}

A primeira região espectral analisada apresenta dezesseis bandas na faixa de 28 a 600 cm^{-1} , Figura 42(a), que corresponde aos modos externos (até 200 cm^{-1}) e aos modos internos (acima de 200 cm^{-1}) de vibração da molécula. À medida em que a temperatura diminui, as bandas ganham intensidade. A banda “O” ganha intensidade à medida em que a temperatura sofre decréscimo e se iguala em intensidade à banda “N” à 8 K. Tais bandas são devidas ao estiramento da unidade COO^- e a deformação da unidade NH_3^+ . Observa-se também, que as bandas “F” e “G” tornam-se distinguíveis entre as temperaturas de 160 e 140 K e voltam a se fundir para temperaturas mais baixas. Em 280 K observa-se um *splitting* da banda “L”. A nova banda “M” (390 cm^{-1}), atribuída à torção da ligação C–C [11], que tem baixa intensidade, permanece no espectro até a temperatura de 60 K. Tal comportamento pode ser resultado de pequenas flutuações vibracionais ocorridas no decorrer do experimento. desta forma, tanto neste experimento quanto no experimento de altas temperaturas, a técnica de espalhamento Raman se mostra bastante sensível à, até mesmo, pequenas mudanças moleculares.

Na Figura 42(b) nota-se que todas as bandas do espectro apresentam comportamento linear em função da temperatura. Os parâmetros do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha T$ são mostrados na Tabela 8.

O cristal de cloridrato de L-histidina monohidratado apresenta transição de fase entre 140 e 110 K [1], em região de baixos números de onda, onde ocorre o surgimento de modos adicionais. Apesar das mudanças observadas acima para o cristal de OLH, as mesmas são insuficientes para inferir uma mudança nas suas propriedades óticas, caso tais cristais sejam submetidos à baixas temperaturas. Em cristais puros de L-histidina, constatou-se que a maioria dos modos é fracamente dependente da temperatura. Alguns exibem anomalias que tendem à uma mudança conformacional em aproximadamente 160 K [26]. As mudanças das ligações de hidrogênio no resfriamento podem estar relacionadas com a anisotropia da tensão da rede [124]. De qualquer forma, esta região espectral evidencia que não há transição de fase, e que o cristal é estável por um amplo espectro de temperaturas. A investigação se há alguma conformação molecular será feita através das próximas regiões espectrais.

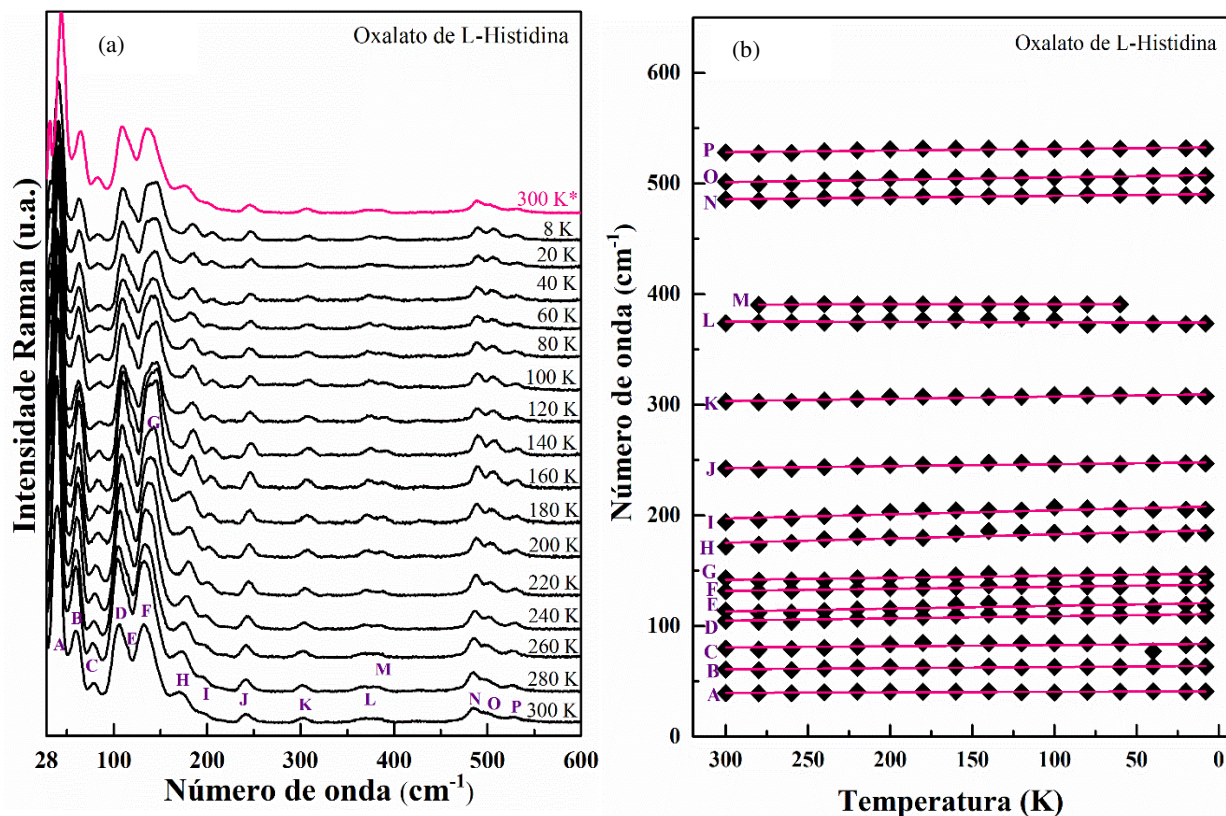


Figura 42. (a) Espectros Raman do cristal OLH a baixas temperaturas na região de 28 a 600 cm⁻¹; (b) Comportamento da frequência com a temperatura para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 28 e 600 cm⁻¹.

Tabela 8. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da temperatura na região espectral entre 28 e 600 cm⁻¹.

Bandas	ω (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /K)
A [rede]	39	40,870	-0,004
B [rede]	60	63,874	-0,010
C [rede]	79	83,711	-0,010
D [rede]	105	110,780	-0,020
E [rede]	114	120,698	-0,025
F [rede]	132	137,380	-0,019
G [rede]	143	147,261	-0,019
H [rede]	172	186,601	-0,038
I [rede]	194	208,161	-0,037
J [--]	242	247,902	-0,017
K [--]	303	309,408	-0,020
L [--]	373	374,053	0,004
M [τ (C-C)]	390	390,710	-0,0005
N [δ (C-C)]	485	490,315	-0,016
O [δ (O-H)]	501	507,592	-0,021
P [δ (C-N) e δ (C-C-O)]	528	532,536	-0,014

4.4.3.2 Região espectral entre 600 e 1117 cm^{-1}

A Figura 43(a) apresenta os espectros da região de 600 a 1117 cm^{-1} , referente aos modos internos de vibração do cristal OLH. Na temperatura inicial (300 K), o espectro apresenta quinze bandas. Em 260 K a banda “P” (1093 cm^{-1}) sofre um *splitting*, distinguindo-se a banda “Q” (1104 cm^{-1}), com baixa intensidade e à medida em que a temperatura diminui, a banda ganha melhor definição e intensidade razoável. Outra banda surge em 160 K, a banda de baixíssima intensidade em 667 cm^{-1} (“C”). No entanto, tais bandas são mais distinguíveis nos espectros de 160 e 140 K. Todas as bandas dos espectros seguem comportamento linear, como é ilustrado na Figura 43(b), onde temos os números de onda em função da temperatura.

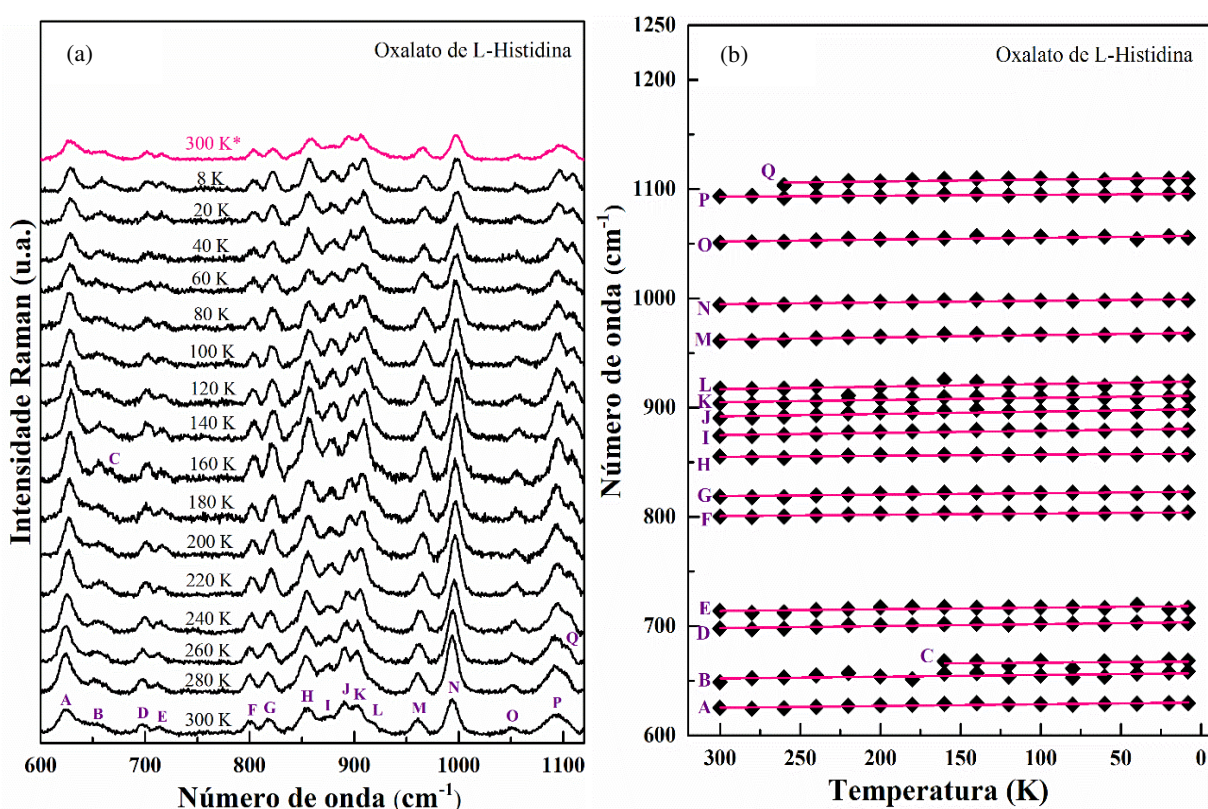


Figura 43. (a) Espectros Raman do cristal OLH a baixas temperaturas na região de 600 a 1117 cm^{-1} ; (b) Comportamento da frequência com a temperatura para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 600 e 1117 cm^{-1} .

A Tabela 9 apresenta os valores dos parâmetros de ajuste linear da dependência das frequências com a temperatura $\omega = \omega_0 + \alpha T$.

Tabela 9. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da temperatura na região espectral entre 600 e 1117 cm^{-1} .

Bandas	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)
A [$\delta(\text{ring})$]	635	630,024	-0,016
B [$\delta(\text{C-C=O})$]	649	656,856	-0,016
C [--]	668	667,539	-0,010
D [$\delta(\text{C=O})$]	698	703,535	0,018
E [$\delta(\text{C-C})$]	714	718,369	-0,015
F [--]	800	804,177	-0,012
G [$v_s(\text{ring})$]	818	822,977	-0,013
H [$\delta_f(\text{N-H})$]	855	857,849	-0,010
I [--]	874	880,607	-0,019
J [$v_s(\text{C-C-O})$]	890	898,544	-0,022
K [$v_s(\text{ring})$]	904	910,943	-0,020
L [--]	917	923,808	-0,023
M [$\delta_f(\text{C-H})$]	961	968,364	-0,021
N [$v_a(\text{ring})$]	994	999,234	-0,015
O [$v(\text{C-N})$]	1051	1057,120	-0,017
P [$\delta_p(\text{O-H}\cdots\text{O})$]	1093	1095,632	-0,008
Q [--]	1104	1110,296	-0,017

Observa-se que com a diminuição da temperatura há estreitamento das bandas e aumento de intensidade. O espectro referente ao retorno à temperatura inicial é indicado pela cor rosa e nota-se a semelhança com o primeiro espectro analisado, isto mostra que ocorreram suaves mudanças, mas que as mesmas são reversíveis. Não se pode decidir sobre a existência de uma transição de fase estrutural apenas observando pequenas mudanças em um modo interno, para isto é necessário estabelecer detalhes sobre a região de menores números de onda [125]. Outros materiais orgânicos também apresentaram comportamento parecido, não apresentando transição de fase notável, como cristais de β -alanina, que foram submetidos a faixa de temperatura de 300 a 180 K [126] e cristais de L-serina resfriados até 100 K [127].

4.4.3.3 Região espectral entre 1117 e 1595 cm^{-1}

Na Figura 44(a) estão dispostos os espectros Raman de OLH referentes à região de 1117 a 1595 cm^{-1} em diferentes temperaturas. São identificadas treze bandas, sendo que as bandas “G” e “H” não foram atribuídas nos espectros à temperatura ambiente e pressão ambiente

(item 4.4.1) bem como nos espectros a altas temperaturas (item 4.4.2), por apresentarem baixa intensidade. A banda “G” (1291 cm^{-1}) pode ser atribuída ao estiramento da ligação C–C [11] e a banda “H” (3007 cm^{-1}) é atribuída à torção do CH_2 e deformação de C–N [11]. O comportamento de todas as bandas é ilustrado na Figura 44(b) e os parâmetros do ajuste linear são exibidos na Tabela 10.

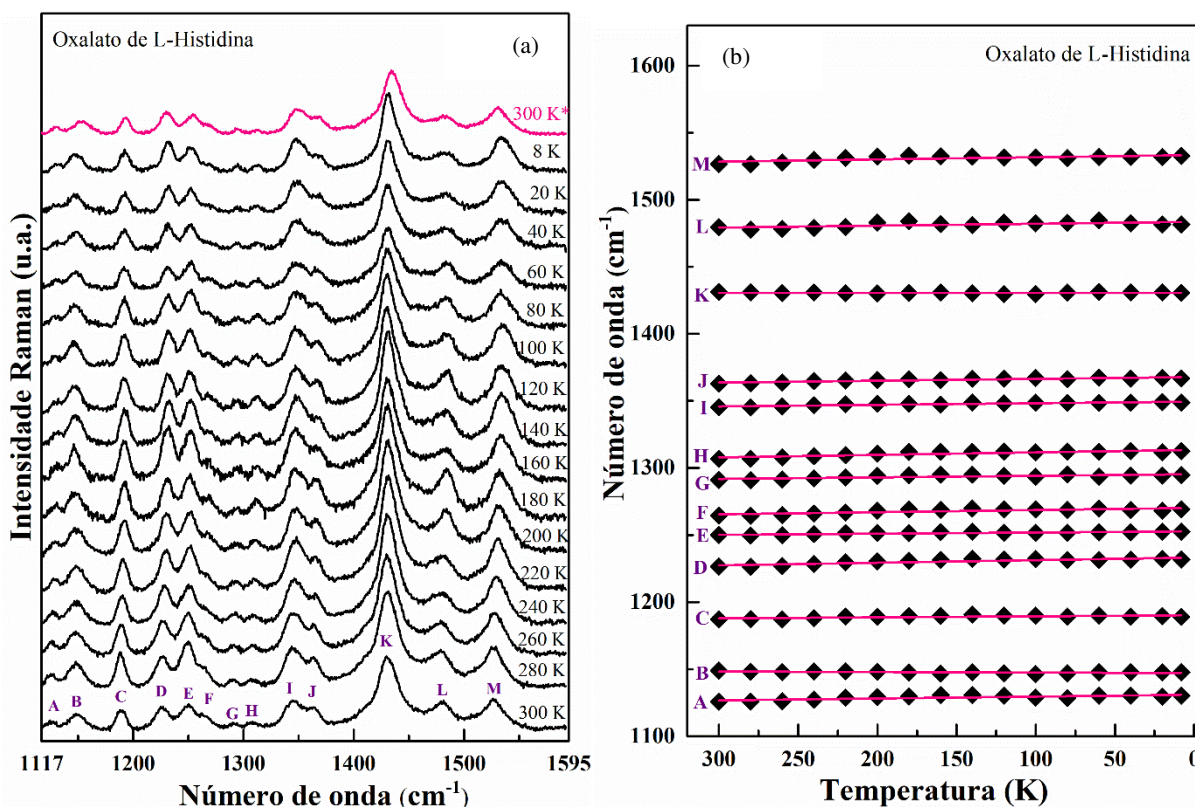


Figura 44. (a) Espectros Raman do cristal OLH a baixas temperaturas na região de 1117 a 1595 cm^{-1} ; (b) Comportamento da frequência com a temperatura para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 1117 e 1595 cm^{-1} .

As bandas seguem comportamento linear durante o resfriamento até 8K. A diminuição da temperatura favorece o aumento da intensidade evidenciando melhor as bandas do cristal OLH. É notável que o espectro que representa o retorno à temperatura inicial (300 K*) apresenta perfil semelhante ao primeiro espectro, no entanto apresenta um pequeno deslocamento para maiores números de onda (*upshift*). Ocorre inversão de intensidade relativa das bandas “D” e “E” em 140 K e em seguida em 8 K. Alguns mecanismos podem estar associados à inversão de intensidade, para o cristal de L-arginina hidrocloreídrica monohidratada submetido à variação de baixas temperaturas, a inversão de intensidade está associada a uma transição de fase que ocorre nos modos externos [128]. No entanto, as inversões apresentadas pelo cristal de OLH são muito sutis para se caracterizarem como transição de fase do material.

Tabela 10. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da temperatura na região espectral entre 1117 e 1595 cm^{-1} .

Bandas	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)
A [$\nu(\text{C-N})$]	1126	1130,960	-0,014
B [$\delta_p(\text{C-H})$]	1149	1147,114	0,004
C [$\nu(\text{C-O})$]	1187	1190,193	-0,007
D [$\nu(\text{C-C})$ e $\nu(\text{C-O})$]	1226	1233,248	-0,019
E [$\nu(\text{C-C})$ e $\nu(\text{C-O})$]	1250	1252,757	-0,009
F [--]	1265	1270,252	-0,016
G [$\nu(\text{C-C})$]	1291	1295,367	-0,012
H [$\tau(\text{CH}_2)$ e $\delta(\text{C-N})$]	1307	1313,530	-0,019
I [$\tau(\text{CH}_2)$]	1345	1349,503	-0,012
J [$\tau(\text{CH}_2)$]	1363	1367,831	-0,014
K [$\nu_s(\text{COO}^-)$]	1431	1430,612	-0,0002
L [$\nu_s(\text{COO}^-)$]	1480	1483,549	-0,014
M [$\delta_s(\text{NH}_3^+)$]	1527	1533,336	-0,016

4.4.3.4 Região espectral entre 2900 e 3200 cm^{-1}

Os espectros do cristal de OLH em função de baixas temperaturas são mostrados na Figura 45(a). Quatro bandas compõem a região entre 2900 e 3200 cm^{-1} . A banda “A” em 2949 cm^{-1} aparece no espectro, assim como foi notada no espectro em função de altas temperaturas, Figura 45(a). A banda “A” permanece e perde intensidade em 8 K e no retorno à 300 K* ela praticamente desaparece. Há um pequeno deslocamento para maiores números de onda (*upshift*), mas sem perder a linearidade, como pode-se constatar na Figura 45(b), que apresenta o ajuste linear do comportamento das frequências em função da temperatura. A Tabela 11 apresenta os valores dos parâmetros do ajuste linear da dependência das frequências do cristal de OLH com a diminuição da temperatura.

Diferente do comportamento observado no cristal de OLH, no cristal de L-alanina submetido a baixas temperaturas [129], as bandas associadas à torção de NH_3^+ começam a se alargar em aproximadamente 220K, região onde ocorrem transições dinâmicas em proteínas e seus complexos [130,131]. Estas vibrações torcionais do grupo NH_3^+ são de grande importância nas transições de cristais de aminoácidos no resfriamento [132,133] e com pressão crescente [134], pois estão diretamente relacionadas às interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio.

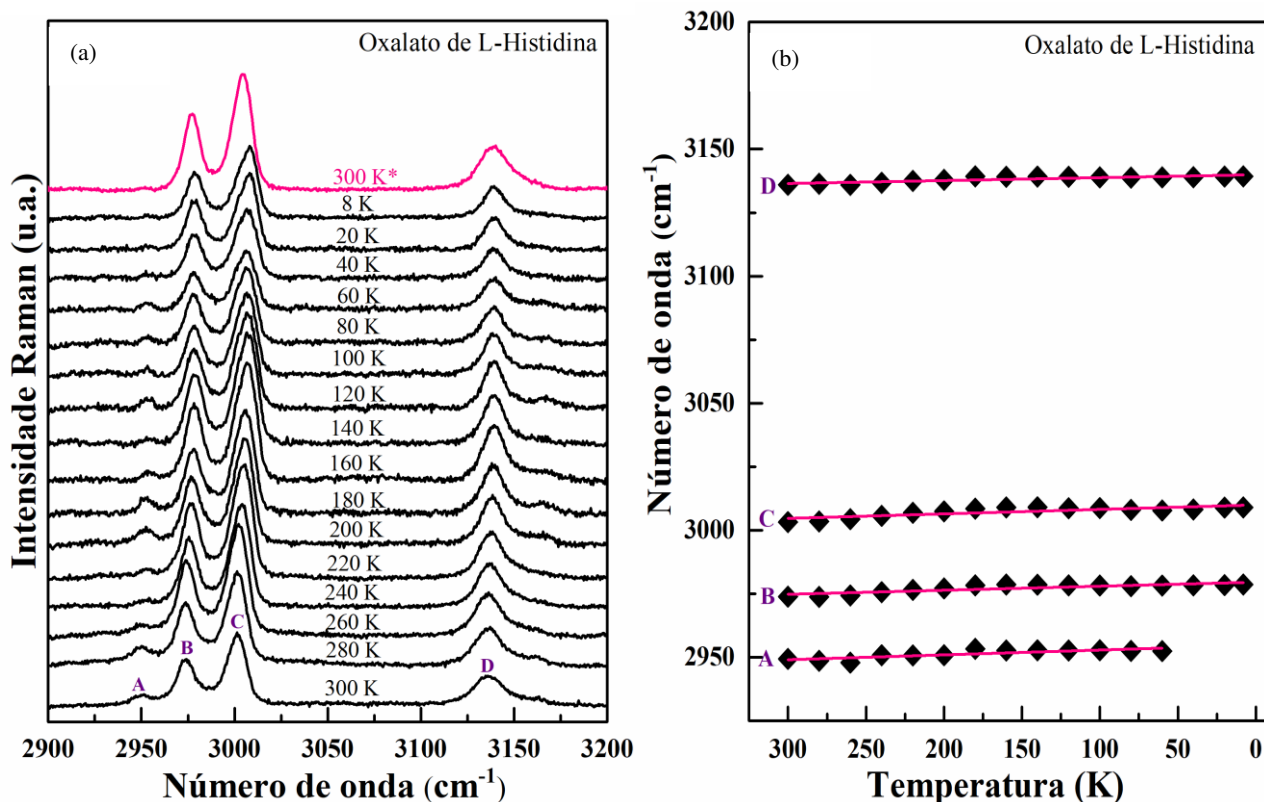


Figura 45. (a) Espectros Raman do cristal OLH a baixas temperaturas na região de 1117 a 1595 cm^{-1} ; (b) Comportamento da frequência com a temperatura para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 2900 e 3200 cm^{-1} .

Tabela 11. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da temperatura na região espectral entre 2900 e 3200 cm^{-1} .

Bandas	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)
A [--]	2949	2954,790	-0,019
B [$\nu_a(\text{CH}_2)$ e $\nu(\text{C-H})$]	2974	2979,593	-0,016
C [$\nu(\text{O-H}\cdots\text{O})$]	3003	3009,981	-0,017
D [$\nu_a(\text{NH}_3^+)$]	3136	3139,925	-0,011

O efeito da diminuição de temperatura pode aumentar as interações de empacotamento molecular, limitando a liberdade de rotação. Isto é, as barreiras de ativação que impedem a transições de fase em conjunto com as forças intermoleculares, dependendo de detalhes do empacotamento, das ligações de hidrogênio e das interações eletrostáticas [130]. A α -glicina é um exemplo de material que é muito estável em qualquer variação de temperatura, seja no resfriamento ou no aquecimento [135,136] e suporta pressões de até 23 GPa [137] sem transitar de fase. Os cristais de aminoácidos podem apresentar diferentes estabilidades estruturais em relação a variação de temperatura e pressão, dependendo das barreiras de ativação de cada um.

Através dos experimentos utilizando a espectroscopia Raman como sonda dos modos normais de vibração do cristal de OLH, foi possível inferir que o mesmo é estável em um amplo espectro de temperatura (300 a 483K, considerando baixas e altas temperaturas), mostrando, assim, que o cristal possivelmente pode ser empregado como dobrador de frequência, por exemplo, à uma vasta gama de condições externas de temperatura.

4.4.4 Espectroscopia Raman a Altas Pressões

A aplicação de altas pressões em monocristais de aminoácidos é de grande interesse para se observar a compressibilidade de diferentes estruturas cristalinas, a flexibilidade conformacional molecular e outras ligações estruturais, a estabilidade das estruturas em relação à ocorrência de transições de fase e os mecanismos de transição de fase [106,134].

Neste tópico são apresentados os resultados dos experimentos de espectroscopia Raman do cristal de OLH submetido à variação de pressão no intervalo de 0,0 a 7,3 GPa. Os resultados indicam a ocorrência de transições de fase e as medidas de descompressão mostram a reversibilidade das transições ocorridas.

4.4.4.1 Região espectral entre 30 e 300 cm^{-1}

A Figura 46(a) apresenta os espectros Raman referentes à região espectral de 30 a 300 cm^{-1} do cristal OLH. O espectro à 0,0 GPa é constituído por quatorze bandas de intensidades variadas.

As bandas com números de onda inferior a 200 cm^{-1} , como já citado anteriormente, representam os modos de rede que são relacionados às ligações de hidrogênio e deformações estruturais. Uma visão ampla da Figura 46(a) mostra que há deslocamento das bandas para maiores números de onda (*upshift*) com o aumento da pressão, exceto a banda “A” que sofre *downshift* entre 0,0 e 2,2 GPa, além de uma perda na intensidade a partir de 2,2 GPa. A partir de 1,5 GPa observam-se algumas mudanças importantes: o desaparecimento da banda “I” ($\sim 125 \text{ cm}^{-1}$) e *downshift* da banda “A” ($\sim 36 \text{ cm}^{-1}$), caracterizado como um modo *soft*. A banda localizada em $\sim 74 \text{ cm}^{-1}$, “E”, perde intensidade e desaparece entre 2,2 e 2,6 GPa e a banda “C” começa a ganhar intensidade. Nota-se também, que a banda “A” desaparece totalmente, ou, devido ao seu *downshift*, não é possível observá-la neste intervalo espectral. Também, a partir de 2,2 a 2,6 GPa, a banda “B” ganha intensidade e simetria até 4,7 GPa. Outro comportamento

em relação à intensidade das bandas é observado em 4,2 GPa, com aumento de intensidade das bandas “F” e “K”.

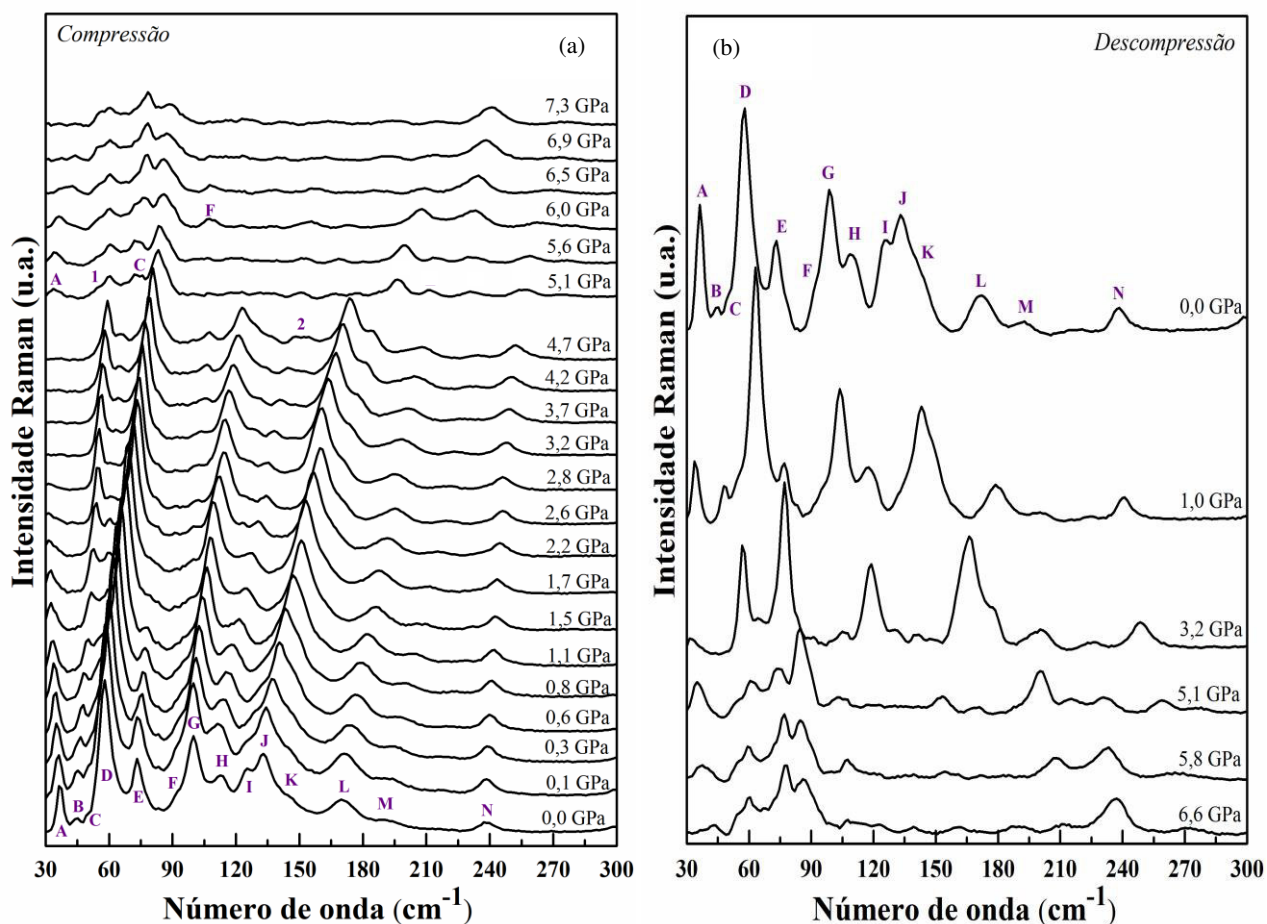


Figura 46. - Espectros Raman de (a) compressão e (b) descompressão do cristal OLH a altas pressões na região de 30 a 300 cm^{-1} .

O aparecimento ou desaparecimento de bandas na região dos modos de rede caracteriza uma transição de fase estrutural. A partir das mudanças descritas acima, é possível adiantar a ocorrência de mudanças ocorridas entre 1,5 e 2,2 GPa (principalmente devido à diminuição de intensidade da banda “E”, até o seu desaparecimento), que estão relacionadas a algum rearranjo estrutural. Apesar do desaparecimento da banda “E” e do *downshift* da banda “A”, como será mostrado para as outras regiões, há pouca correlação entre tais mudanças e a maioria dos modos internos nesta faixa de pressão, desde que as mudanças relacionadas aos modos internos foram sutis. Apesar das mudanças relacionadas aos modos internos (como será mostrado mais adiante) serem pequenas nesta faixa de pressão, o desaparecimento da banda E, e o comportamento das bandas A, B e I, nos indica alguma anomalia relacionada às ligações de hidrogênio, sem afetar fortemente as moléculas do cristal. Indicaremos então a possibilidade da ocorrência de uma fase II, entre as pressões em torno de 2,2 até 5,1 GPa. Por outro lado, uma mudança brusca ocorre

em 5,1 GPa, alterando totalmente o perfil do espectro, sendo caracterizado por bandas largas e de baixa intensidade, deslocadas, em sua maioria, para maiores números de onda. Também é observado o retorno da banda “A”, e aumento de intensidade da banda “C”. Sob a pressão de 6,0 GPa surge um novo modo localizado em aproximadamente 59 cm^{-1} , a intensidade das bandas “C” e “D” é igualada, as bandas “L” e “N” desaparecem e a banda “M” ganha intensidade e posterior definição em 6,9 GPa. Nesta pressão, a banda surgida em $\sim 59\text{ cm}^{-1}$ (6,0 GPa) desaparece, assim como as bandas “A” e “J”. Observa-se também que a banda “B” é alargada e supostamente há uma divisão (*splitting*) da mesma, e ainda, ocorre nova inversão de intensidade nas bandas “C” e “D” entre as pressões de 5,1 e 6,9 GPa. A partir de 6,9 GPa o perfil do espectro é o mesmo, representando uma definição da nova fase em torno desta pressão, considerando todos os pequenos ajustes estruturais ocorridos acima de 5,1 GPa. Esta região analisada é muito sensível às mudanças da simetria do cristal quando um parâmetro externo é modificado, assim, qualquer mudança estrutural está associada às vibrações dos modos de rede. Transições de fase sinalizadas pelos modos de rede, ocasionadas pelo aumento da pressão, também foram constatadas em outros cristais de aminoácidos [102,138,139]. A descompressão foi realizada com o intuito de se descobrir se tais transições apresentadas acima, no cristal de OLH com o aumento de pressão hidrostática são reversíveis ou não (Figura 46(b)).

Antes mesmo de analisar as outras regiões espectrais, é possível se inferir a ocorrência de uma transição de fase estrutural (provavelmente de primeira ordem, devido às grandes modificações observadas nos espectros) quando pressões em torno de 5,1 GPa são atingidas. O cristal então passa de sua fase II para uma nova fase III. A Figura 46(a) ainda evidencia, que, acima desta pressão ainda há acomodação da estrutura na nova célula unitária, mas a nova fase se estabiliza por volta de 6,9 GPa. Como será mostrado nas próximas seções, a transição da fase II para a fase III do cristal de OLH, afeta não somente o anel imidazol, pertencente à L-histidina, mas praticamente toda a molécula; além da observação de modificações na molécula de ácido oxálico. Há um exemplo recente de um estudo de altas pressões no nucleosídeo timidina, onde, uma forte transição também foi observada. A timidina também apresenta anéis na sua estrutura. A transição ocorre em torno de 3,0 GPa e envolve fortemente os anéis de açúcar e os da base da timina (além dos modos de rede). No entanto, o anel de açúcar apresenta uma maior parcela de tais mudanças. Isso pode estar associado à maior flexibilidade deste anel [140]. Evidentemente, não pretendemos associar transições de primeira ordem à existência de moléculas que contém anéis. A previsão da “intensidade” da transição para estes materiais torna-se realmente um desafio. No entanto, o estudo de diferentes cristais contribui para o entendimento dos mecanismos de transição sofrida pelos mesmos. Uma prova contrária ao

comportamento do cristal de OLH e do cristal de timidina se mostra em um outro trabalho publicado em 2018, que trata do estudo do cristal de hidrocloreto de L-tirosina, que também apresenta anel em sua molécula. O cloreto de L-tirosina foi submetido a uma gama de pressão, desde à atmosférica até 7,0 GPa, em que sofre uma transição conformacional envolvendo, principalmente, a torção da molécula de tirosina, e mudanças muito suaves associadas aos modos internos [103]. Portanto, é delicada a tentativa de se generalizar as rotas de transição de fase nestes cristais, compostos de intrincadas redes de ligação de hidrogênio. Particularmente, a segunda transição do cristal de OLH, demonstra um rearranjo estrutural, que deve envolver quebras e criações de ligações de hidrogênio, pois, o espectro em 7,3 GPa é bem diverso daquele apresentado à 1,0 atm, ou mesmo daquele associado à fase II do cristal.

Os espectros de descompressão (Figura 46(b)) mostram que à medida em que a pressão é diminuída, as bandas se reacomodam (indiretamente, as moléculas se reacomodam em suas posições iniciais) e, aos poucos, retornam à sua fase inicial (1,0 atm) nas mesmas posições de número de onda, pelo mesmo caminho. Este comportamento evidencia a reversibilidade das transições de fase ocorridas no cristal de OLH. A reversibilidade das transições é bem recorrente neste tipo de material. Como exemplo, pode-se citar o trabalho sobre cristal de L-metionina submetidos a pressões de até 5,0 GPa, que transita de fase e retorna à sua fase à pressão atmosférica com a ocorrência de histerese [121] e já o cristal de hidrocloreto de L-tirosina recupera sua rede tridimensional inicial sem apresentar efeito de histerese, uma vez que a ausência deste efeito implica que a transição não é classificada como forte, havendo apenas mudanças conformacionais da molécula submetida até 7,0 GPa [103]. Pelas medidas de retorno à pressão atmosférica, não é possível mostrar claramente a ocorrência de histerese para o cristal de OLH.

A Figura 47 apresenta o comportamento da frequência com a pressão, mostrando as mudanças ocorridas nos modos, havendo grandes variações do número de onda, sendo confirmado pelos coeficientes de ajustes lineares apresentados na Tabela 12, que exhibe os números de onda dos espectros Raman do cristal OLH e os parâmetros de ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha P$ apresentados na Figura 46(a), onde ω é a frequência do modo observado na pressão inicial, ω_0 é a frequência relativa ao ajuste no ponto de interseção ao eixo vertical, ou seja, em $P = 0$ GPa; α é o coeficiente de ajuste linear e P a pressão analisada. Vê-se claramente a descontinuidade no comportamento do número de onda em função da temperatura quando 5,1 GPa é atingido. Isto reforça a ocorrência da segunda transição sugerida acima.

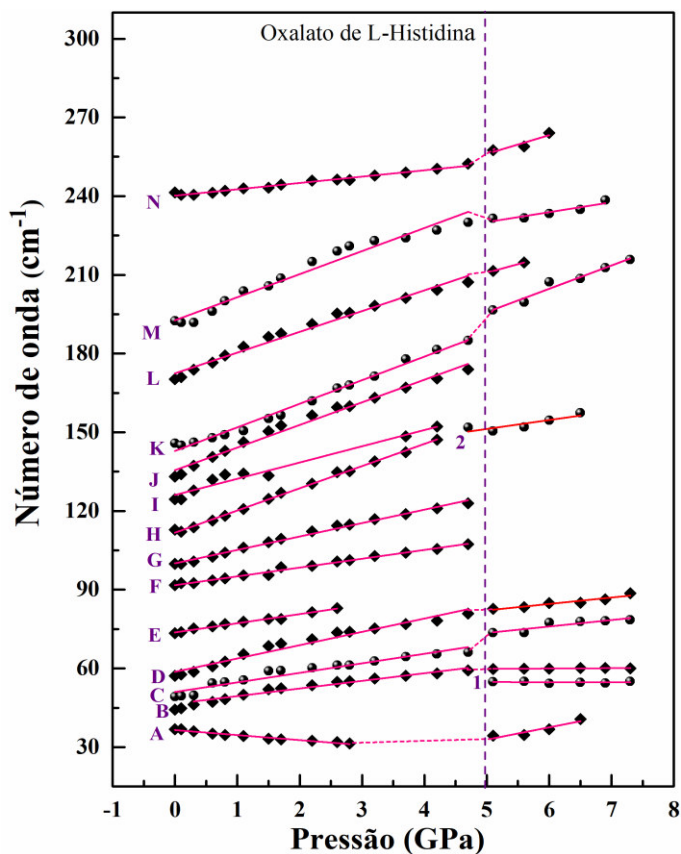


Figura 47. - Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 30 e 300 cm^{-1} .

Quanto à tendência da ocorrência de transição de fase, é possível que a composição da nova estrutura formada pela complexação entre a histidina e o ácido oxálico, por exemplo, possa tornar a estrutura do cristal mais propensa à transição de fase a altas pressões quando comparada ao cristal contendo moléculas de L-histidina pura, pois ao adicionar um segundo componente molecular, sintetizadores homomoleculares podem ser rompidos modificando radicalmente a estrutura do cristal [106], como, por exemplo, no cristal de semi-oxalato de DL-alanina monohidratado, que sofre transição em pressões entre 1,5 e 2,4 GPa [141] enquanto que o cristal de DL-alanina puro não apresenta transições em pressão crescente até 6,0 GPa [142]. Recentemente, C.A.A.S. dos Santos *et al* [103] apresentaram exemplos, em que pequenas mudanças no radical dos aminoácidos, ou a inserção de íons na rede cristalina, é o suficiente para que os mesmos apresentem propriedades diversas àquelas apresentadas quando na sua forma mais simples. A configuração das ligações de hidrogênio, ditada pela composição da solução que deu origem ao cristal, tem papel essencial na estabilidade das estruturas cristalinas constituídas por sais orgânicos. A compreensão dos mecanismos destas interações pode ajudar a dar luz, por exemplo, à certas interações biológicas.

Tabela 12. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da pressão na região espectral entre 30 e 300 cm^{-1} .

Bandas	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	Intervalo de pressão (GPa)
A [rede]	37	36,514	-1,910	0,0 a 2,8
-	34	9,485	4,667	5,1 a 6,5
1 [rede]	55	55,036	-0,044	5,1 a 7,3
B [rede]	44	46,542	2,908	0,0 a 4,7
-	60	59,173	0,133	5,1 a 7,3
C [rede]	49	51,050	3,634	0,0 a 4,7
-	74	61,191	2,466	5,1 a 7,3
D [rede]	57	58,709	5,079	0,0 a 4,7
-	83	72,821	1,933	5,1 a 7,3
E [rede]	73	73,731	3,490	0,0 a 2,6
F [rede]	92	91,730	3,360	0,0 a 4,7
G [rede]	100	100,051	5,116	0,0 a 4,7
H [rede]	113	111,743	8,460	0,0 a 4,2
2 [rede]	152	134,307	3,393	4,7 a 6,5
I [rede]	124	126,099	6,191	0,0 a 4,2
J [rede]	133	135,564	8,618	0,0 a 4,7
K [rede]	146	142,892	8,988	0,0 a 4,7
-	196	151,349	8,889	5,1 a 7,3
L [rede]	170	172,471	7,909	0,0 a 4,7
-	211	178,299	6,502	5,1 a 7,3
M [rede]	192	192,685	8,789	0,0 a 4,7
-	231	211,151	3,288	5,1 a 7,3
N [--]	241	240,180	2,417	0,0 a 4,7
-	257	220,478	7,126	5,1 a 7,3

4.4.4.2 Região espectral entre 450 e 950 cm^{-1}

Os espectros Raman do cristal OLH da região referente aos números de onda entre 450 a 950 cm^{-1} são expostos na Figura 48(a). As medidas foram realizadas em função de altas pressões, na faixa de 0,0 a 7,3 GPa. Foram identificadas quatorze bandas que são atribuídas aos modos internos de vibração da molécula.

Em 2,6 GPa a banda “D” (620 cm^{-1}) atribuída à uma deformação do anel imidazol da L-histidina começa a se dividir (*splitting*) e finalmente, em 5,1 GPa, um dubleto é formado. Verifica-se neste ponto, um indício de que o anel imidazol sofre grande modificação. Também é observado em 2,6 GPa, a inversão de intensidade das bandas “M” (889 cm^{-1}) e “N”

(901 cm^{-1}), referentes aos estiramentos simétricos da ligação C–C–O e do anel, respectivamente.

Em concordância com os espectros da região dos modos de rede, em 5,1 GPa ocorre uma transição de fase caracterizada principalmente pela diminuição da intensidade relativa das bandas e fusão de “M” e “N” se completando em 6,9 GPa. Em 6,0 GPa, a que foi formada pela fusão de “B” e “C” em torno de 1,7 GPa sofre *splitting*; a banda “D”, que se dividiu em 5,1 GPa, inicia um processo de fusão que se completa em 6,9 GPa. As bandas “I” e “J” parecem ser representadas somente por uma banda quando 5,1 GPa é atingida. Apesar de não identificarmos a banda “I”, a banda “J” é atribuída ao estiramento do anel imidazol.

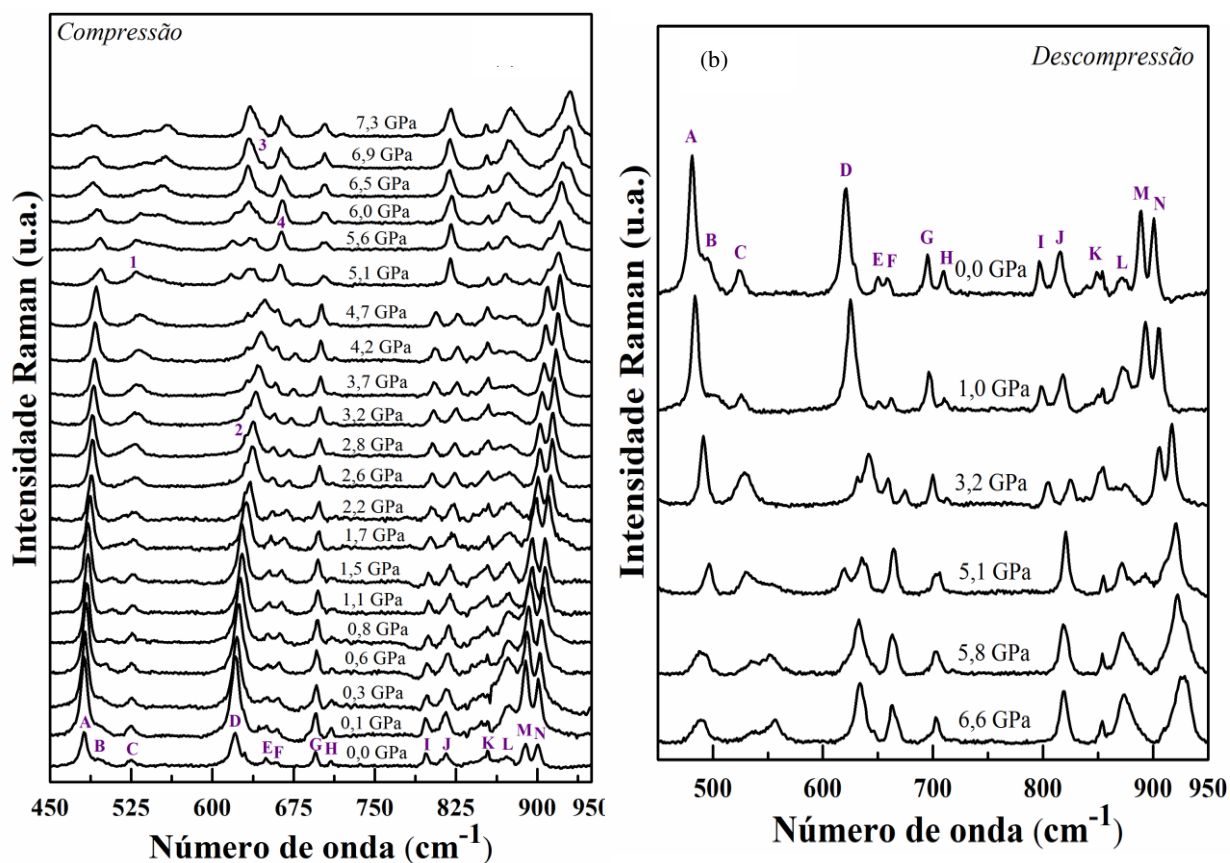


Figura 48. - Espectros Raman de (a) compressão e (b) decompressão do cristal OLH a altas pressões na região de 450 a 950 cm^{-1} .

Os resultados expostos na Figura 48(a), confirmam as modificações conformacionais e a transição estrutural, como discutidas inicialmente a partir da Figura 46(a). O rearranjo das ligações de hidrogênio, à exemplo da região dos modos de rede, foi caracterizada por pequenas modificações associadas à modos internos em torno de 2,6 GPa. Por outro lado, a transição estrutural, para esta região, mostrou mudanças muito mais expressivas, como observadas na região dos modos de rede, em torno de 5,1 GPa. A mesma tendência de acomodação das

moléculas na nova célula unitária, ficando estável por volta de 6,9 GPa, é confirmada para os modos internos.

A fim de observar se as mudanças ocorridas são reversíveis, foram realizadas medidas de descompressão do cristal OLH da região de 450 a 950 cm^{-1} . Seus respectivos espectros são dispostos na Figura 48(b). Nota-se que com a diminuição da pressão os modos retornaram à pressão atmosférica com suas características conservadas. O caminho do retorno faz jus aos espectros de pressão crescente, assim como observado nos modos externos.

O comportamento dos números de onda em função da pressão está ilustrado na Figura 49, onde observa-se mudanças de inclinação das bandas, também por volta de 5,1 GPa, confirmando os eventos observados nos espectros. A Tabela 13 apresenta os valores dos parâmetros de ajuste linear da dependência das frequências com a temperatura $\omega = \omega_0 + \alpha P$.

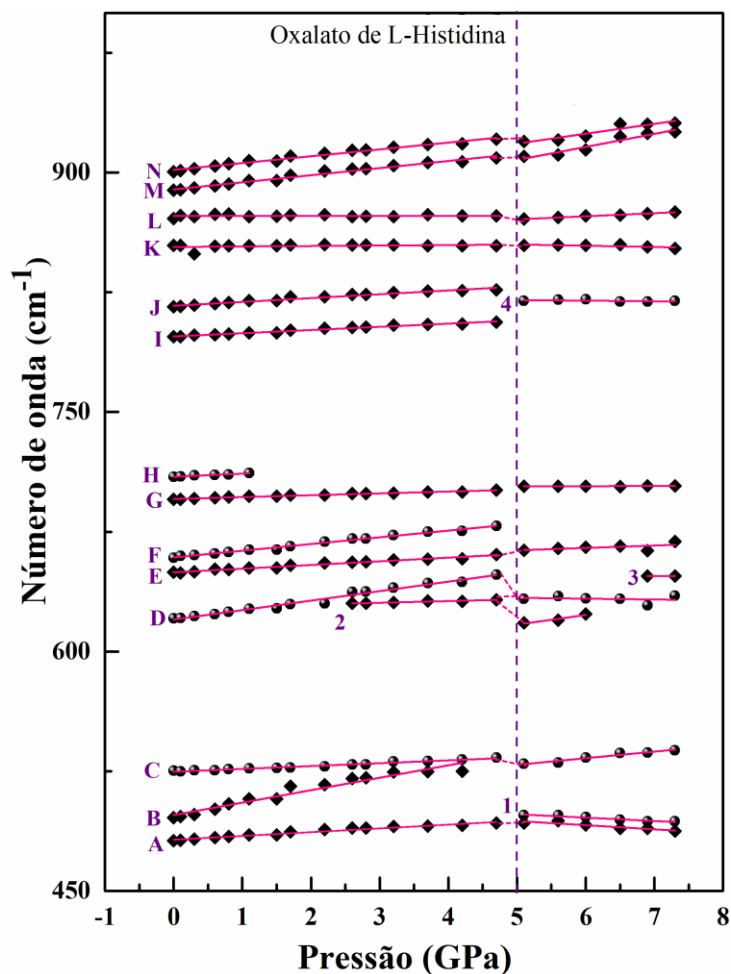


Figura 49. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 450 e 950 cm^{-1} .

Tabela 13. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da pressão na região espectral entre 450 e 950 cm^{-1} .

Bandas	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	Intervalo de pressão (GPa)
A [$\delta(\text{C-C})$]	481	482,103	2,361	0,0 a 4,7
-	492	506,738	-2,597	5,1 a 7,3
1 [--]	497	508,583	-2,119	5,1 a 7,3
B [$\delta(\text{O-H})$]	496	497,483	7,795	0,0 a 4,2
C [$\delta(\text{C-N})$ e $\delta(\text{C-C-O})$]	525	524,620	1,786	0,0 a 4,7
-	530	508,333	4,131	5,1 a 7,3
2 [--]	630	627,271	1,077	2,6 a 4,7
-	618	586,746	6,020	5,1 a 6,0
D [$\delta(\text{anel})$]	621	619,980	5,594	0,0 a 4,7
-	633	636,194	-0,519	5,1 a 7,3
3 [--]	647	647,277	0	6,9 a 7,3
E [$\delta(\text{C-C=O})$]	649	649,570	2,305	0,0 a 4,7
-	633	655,860	1,502	5,1 a 7,3
F [$\delta(\text{C-C=O})$]	659	658,920	4,204	0,0 a 4,7
G [$\delta(\text{C=O})$]	695	695,570	1,158	0,0 a 4,7
-	703	702,517	0,172	5,1 a 7,3
H [$\delta(\text{C-C})$]	709	709,483	1,922	0,0 a 1,1
I [--]	797	797,409	2,001	0,0 a 4,7
4 [--]	820	822,078	-0,377	5,1 a 7,3
J [$v_s(\text{anel})$]	816	816,616	2,400	0,0 a 4,7
K [$\delta_f(\text{N-H})$]	854	853,416	0,303	0,0 a 4,7
-	854	859,013	-0,795	5,1 a 7,3
L [--]	871	872,863	0,036	0,0 a 4,7
-	871	861,063	1,938	5,1 a 7,3
M [$v_s(\text{C-C-O})$]	889	889,504	4,458	0,0 a 4,7
-	910	867,062	8,179	5,1 a 7,3
N [$v_s(\text{anel})$]	900	901,745	4,280	0,0 a 4,7
-	919	887,270	6,190	5,1 a 7,3

4.4.4.3 Região espectral entre 950 e 1290 cm^{-1}

Os espectros Raman do cristal OLH da região referente aos números de onda entre 950 a 1290 cm^{-1} são expostos na Figura 50(a). As medidas foram realizadas em função de altas pressões, na faixa de 0,0 a 7,3 GPa. Foram identificadas nove bandas que são atribuídas aos modos internos de vibração da molécula.

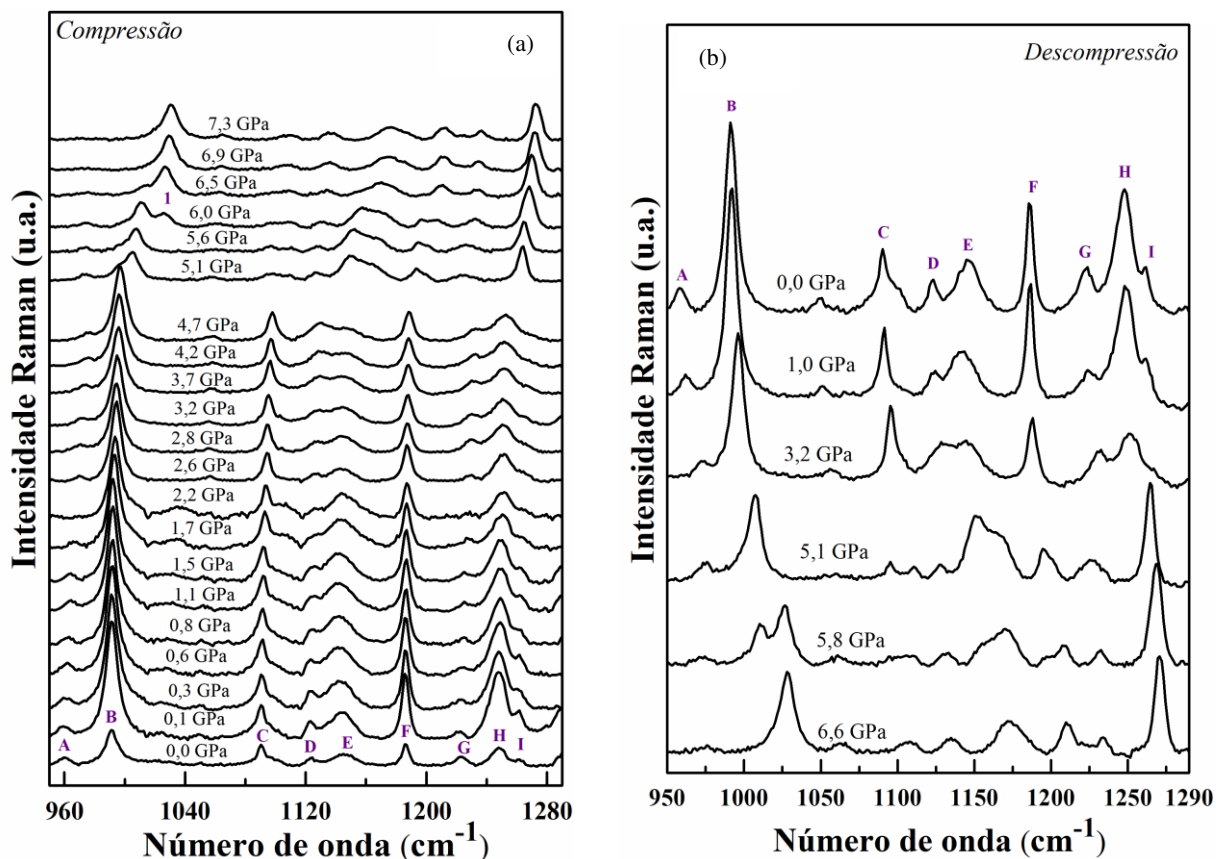


Figura 50. Espectros Raman de (a) compressão e (b) descompressão do cristal OLH a altas pressões na região de 950 a 1290 cm^{-1} .

A partir de 1,5 GPa observa-se que a banda “A” (960 cm^{-1}) atribuída à uma deformação da ligação C–H perde intensidade com o aumento da pressão e desaparece em 2,2 GPa, mas retorna em 2,6 GPa, apresentando deslocamento para maiores números de onda e permanece no espectro até 6,0 GPa. É observado também o desaparecimento da banda “I” após 2,2 GPa.

Em concordância com os espectros da região dos modos de rede, em 5,1 GPa ocorre uma transição de fase caracterizada principalmente pela diminuição da intensidade relativa das bandas, união das bandas “D” (1223 cm^{-1}) e “E” (1247 cm^{-1}) atribuídas ao estiramento de C–C e C–O em 6,9 GPa. Em 6,0 GPa, a banda “F” (1187 cm^{-1}) referente ao $\nu(\text{C–O})$, sofre *splitting* e funde-se retornando ao seu formato simétrico em 6,9 GPa. Enquanto que a banda “C”, atribuída a uma deformação no plano da ligação $\text{O–H}\cdots\text{O}$, desaparece em 5,1 GPa. Este comportamento demonstra a correlação entre configuração das ligações de hidrogênio e a modificação das moléculas, que, no caso da banda “C”, seria a de ácido oxálico. Portanto, não somente há modificações significativas relativas à molécula de histidina, mas, também à molécula de ácido oxálico. Observa-se também que a banda “B” perde intensidade e sofre *upshift* a partir de 5,1 GPa e há surgimento da banda “1”, em 6,0 GPa.

Como já evidenciado anteriormente, a primeira mudança observada foi caracterizada por pequenas modificações associadas aos modos internos em torno de 2,6 GPa. A transição de fase estrutural, para esta região, mostrou mudanças muito expressivas em torno de 5,1 GPa. A mesma tendência de acomodação das moléculas na nova célula unitária, ficando estável por volta de 6,9 GPa, é confirmada para esta região os modos internos. Os espectros de descompressão para esta região estão dispostos na Figura 50(b), em que mostram que as mudanças foram reversíveis. Nota-se que com a diminuição da pressão os modos retornaram à pressão atmosférica com suas características conservadas.

A Figura 51 apresenta o ajuste linear para o comportamento das bandas em função da pressão, visto que à medida em que a pressão muda, alguns cristais de aminoácidos sofrem transições de fase conformacionais ou, eventualmente, estruturais. Observa-se aparecimento e desaparecimento de bandas, bem como mudanças de inclinação no ajuste por volta de 5,1 GPa.

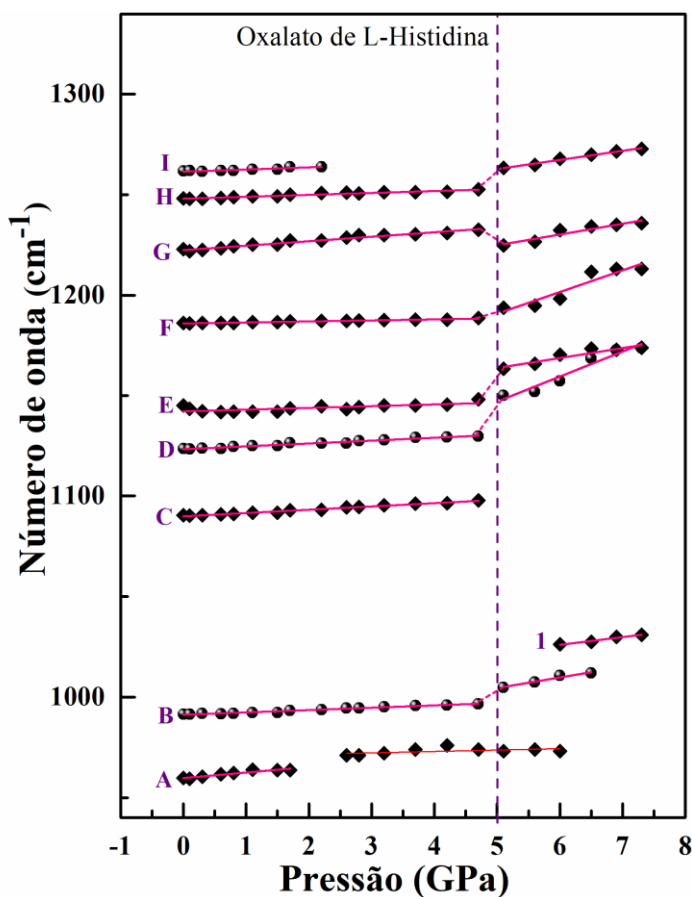


Figura 51. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de OLH na região entre 950 e 1290 cm^{-1} .

A Tabela 14 contém os valores dos coeficientes de ajustes lineares relativos à dependência da frequência com a pressão.

Tabela 14. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da pressão na região espectral entre 950 e 1290 cm^{-1} .

Bandas	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	Intervalo de pressão (GPa)
A [$\delta_f(\text{C-H})$]	962	959,724	2,763	0,0 a 1,7
-	971	970,174	0,697	2,6 a 6,0
B [$\nu_a(\text{anel})$]	992	991,215	1,169	0,0 a 4,7
-	1005	978,163	5,268	5,1 a 7,3
1 [--]	1026	1003,018	3,833	6,0 a 7,3
C [$\delta_p(\text{O-H}\cdots\text{O})$]	1091	1089,932	1,633	0,0 a 4,7
D [$\nu(\text{C-N})$]	1124	1123,390	1,431	0,0 a 4,7
-	1150	1084,777	12,462	5,1 a 7,3
E [$\delta_p(\text{C-H})$]	1142	1142,222	0,865	0,0 a 4,7
-	1163	1139,050	4,952	5,1 a 7,3
F [$\nu(\text{C-O})$]	1186	1185,958	0,503	0,0 a 4,7
-	1194	1136,937	10,776	5,1 a 7,3
G [$\nu(\text{C-C})$ e $\nu(\text{C-O})$]	1223	1222,408	2,227	0,0 a 4,7
-	1225	1198,030	5,362	5,1 a 7,3
H [$\nu(\text{C-C})$ e $\nu(\text{C-O})$]	1248	1248,018	0,949	0,0 a 4,7
-	1263	1240,132	4,529	5,1 a 7,3
I [--]	1262	1261,464	1,067	0,0 a 2,2

4.4.4.4 Região espectral entre 2900 e 3200 cm^{-1}

Os espectros para várias pressões relativos aos modos internos da região que compreende o intervalo de 2900 a 3200 cm^{-1} do cristal OLH estão exibidos na Figura 52(a). Esta região é composta por quatro bandas: “A” (2973 cm^{-1}) associada ao estiramento assimétrico de CH_2 e estiramento de C–H; o dubleto “B” (3000 cm^{-1}) atribuída ao estiramento da ligação de hidrogênio $\text{O-H}\cdots\text{O}$; e as bandas “C” (3112 cm^{-1}) e “D” (3134 cm^{-1}), que estão associadas ao estiramento assimétrico de NH_3^+ .

Uma transição de fase pode envolver modos externos ou internos relacionados à vibrações específicas da molécula, como CH, CH_2 , NH_3^+ , entre outros [116]. Como visto anteriormente nos tópicos 4.4.4.1, 4.4.4.2 e 4.4.4.3, há ocorrência de transições de fase que apresentaram reversibilidade. A Figura 52(b) exhibe os espectros referentes à descompressão de OLH na região de 2900 a 3200 cm^{-1} . Na Figura 52(a) é observado um *upshift* nas bandas “A” e “B” a partir de 0,3 GPa.

Ainda em 0,1 GPa, as bandas “D” e “E” se fundem formando uma banda simétrica persistente até o espectro referente à 5,1 GPa. Nesta pressão, as bandas “A” e “B” se fundem e parecem formar uma banda onde é possível se ajustar três *Lorentzianas*. É também perceptível uma nova banda “2” com baixa intensidade em 5,1 GPa. Em 6,5 GPa, a banda formada pela fusão de “A” e “B” se divide em duas novamente e as demais bandas se fundem em apenas uma até a pressão final, resultando em três bandas de baixa intensidade.

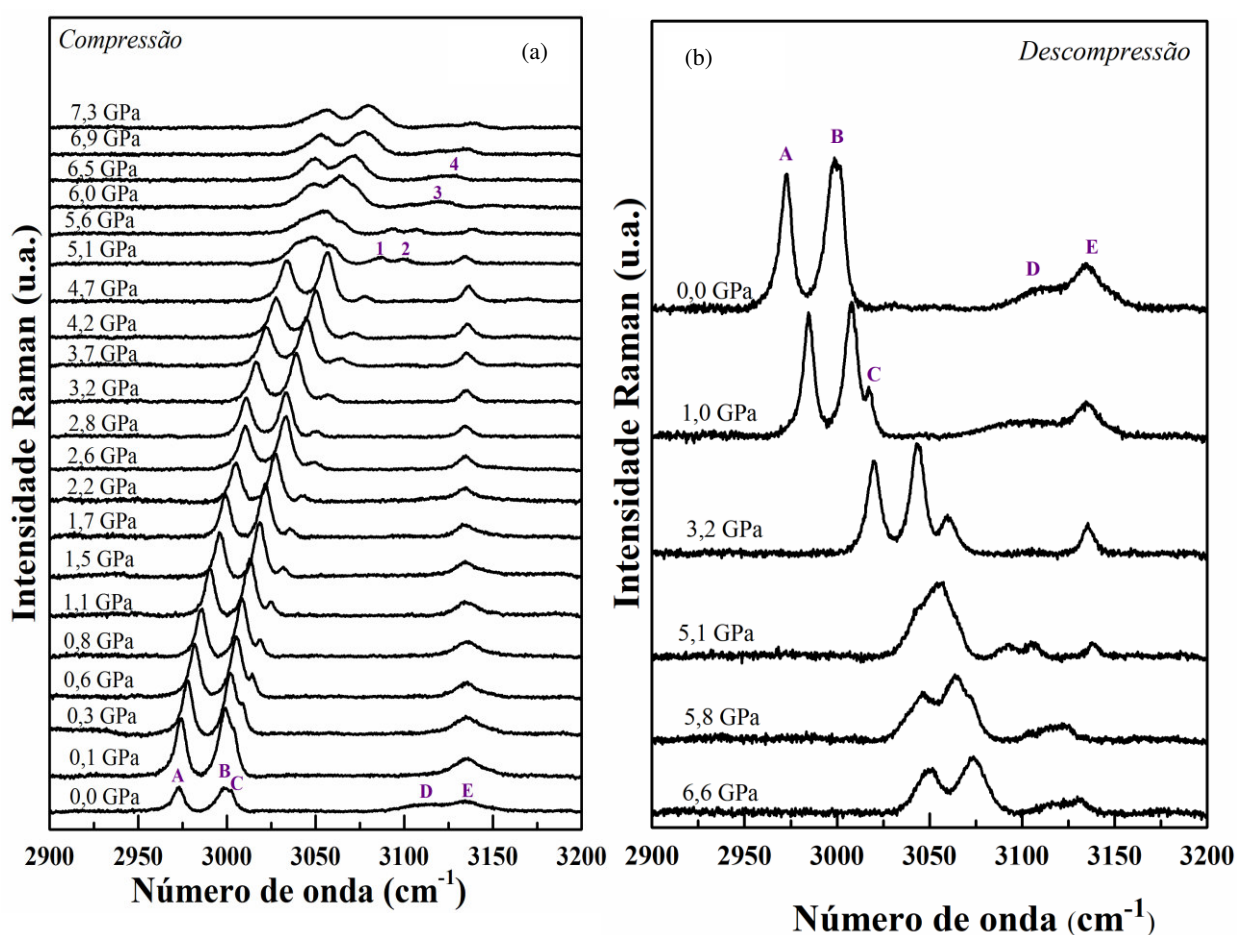


Figura 52. Espectros Raman de (a) compressão e (b) descompressão do cristal OLH a altas pressões na região de 2900 a 3200 cm^{-1} .

Para esta região, os dupletos “B”, “C” e “D” apresentam as maiores mudanças. A interpretação do comportamento destas bandas é muito elucidativo para o entendimento e confirmação das modificações provocadas na rede pela pressão hidrostática. Como proposto anteriormente, a quebra e formação de ligações de hidrogênio é uma explicação razoável para este comportamento. Estas bandas se mostram bastante sensíveis às mudanças ocorridas no cristal e podem fortalecer esta hipótese. Um bom exemplo desta sensibilidade é o desaparecimento da banda “D” já em 0,1 GPa, indicando, provavelmente, pequenos ajustes da rede, que são refletidos neste caso, por esta banda. Portanto, esta região, e especialmente estas

bandas, pelo menos para o cristal de OLH, tornam-se excelentes sondas de detecção, mesmo de pequenas modificações na rede, que se refletem em pequenas conformações da molécula.

Na descompressão, as bandas retornam à pressão de 0,0 GPa com o perfil semelhante ao espectro da medida inicial de compressão, demonstrando a capacidade do cristal de recuperar sua rede tridimensional cristalina.

O comportamento das frequências com o aumento da pressão é observado na Figura 53, em que ocorrem mudanças de inclinação significativas, assim como desaparecimento e surgimento de bandas. A Tabela 15 apresenta os valores dos coeficientes de ajuste linear.

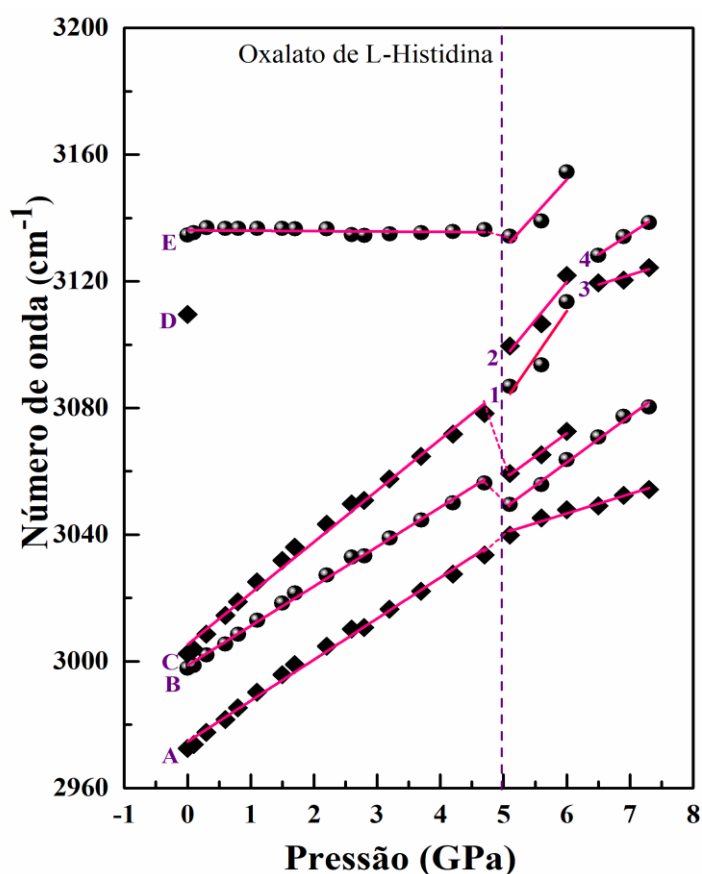


Figura 53. Comportamento da frequência com a pressão para modos de vibração do cristal de OLH na região de 2900 a 3200 cm^{-1} .

Tabela 15. Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal de OLH em função da pressão na região espectral entre 2900 e 3200 cm^{-1} .

Bandas	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	Intervalo de pressão (GPa)
A [$v_a(\text{CH}_2)$ e $v(\text{C-H})$]	2972	2974,596	12,965	0,0 a 4,7
-	3040	3009,675	6,162	5,1 a 7,3
B [$v_a(\text{CH}_2)$ e $v(\text{C-H})$]	2998	2998,694	12,489	0,0 a 4,7
-	3049	2974,900	14,654	5,1 a 7,3
C [$v(\text{O-H}\cdots\text{O})$]	3002	3005,293	16,196	0,0 a 4,7
-	3059	2984,743	14,544	5,1 a 6,0
1 [--]	3087	2936,255	29,056	5,1 a 6,0
2 [--]	3099	2974,180	24,277	5,1 a 6,0
D [$v_a(\text{NH}_3^+)$]	3109	-	-	0,0
3 [--]	3119	3079,508	6,072	6,5 a 7,3
4 [--]	3128	3044,040	12,986	6,5 a 7,3
E [$v_a(\text{NH}_3^+)$]	3135	3136,116	-0,123	0,0 a 4,7
-	3134	3020,056	22,016	5,1 a 6,0

O comportamento $d\omega/dP$ exposto na Figura 53 demonstra claramente as mínimas anomalias ocorridas durante o processo de aumento da pressão. Além da evidente descontinuidade em torno de 5,1 GPa, observa-se que os pontos ao redor de 2,2 GPa estão mais afastados da reta de ajuste, indicando a mudança relatada em torno deste valor de pressão. Observando-se cuidadosamente as outras regiões mostradas anteriormente, tal desvio também é perceptível. Também para esta região, entre 6,0 e 6,5 GPa, outra descontinuidade demonstra a fase de acomodação da nova estrutura (indicados por 3 e 4). É válido de nota que as mudanças relatadas neste parágrafo são praticamente todas devidas aos modos normais que envolvem a molécula de L-histidina.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O cristal de oxalato de L-histidina foi sintetizado a partir da técnica de evaporação lenta do solvente. Através da técnica de DRX foi possível confirmar a cristalinidade do material e através do refinamento pelo método de Rietveld comparou-se o padrão de raios X da amostra com a célula unitária disponível no banco de dados cristalográficos CSD.

A Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) mostraram que o cristal OLH apresenta grande perda de massa associada à fusão do material e se decompõe simultaneamente em três estágios, sem resíduos. A curva DSC apresentada não evidencia o evento de fusão, pois a medida não foi realizada até a decomposição.

Os modos vibracionais externos e internos dos cristais de oxalato de L-histidina (OLH) foram estudados por espectroscopia Raman em função da pressão e da temperatura. Os espectros Raman a altas temperaturas (303 a 483 K) mostraram que o cristal não apresenta transição de fase, garantindo sua atividade óptica. Os espectros Raman a baixas temperaturas (300 a 8K) apresentam comportamento linear sem evidenciar qualquer transição de fase. No entanto, pequenos ajustes na rede são perceptíveis através de mudanças sutis. O comportamento linear das bandas em função da temperatura foi confirmado pelo ajuste linear ($d\omega/dT$).

Os espectros Raman a altas pressões foram realizados na faixa de 0,0 a 7,3 GPa, mostrando a ocorrência de transições de fase correlacionando todas as regiões espectrais analisadas. Dois eventos foram observados em cada uma das regiões analisadas: mudança de pequena magnitude em 1,5 - 2,6 GPa, com o desaparecimento de pelo menos duas bandas associadas a modos de rede, e uma transição de fase estrutural em torno de 5,1 GPa, onde os perfis dos espectros de todas as regiões espectrais sofreram fortes mudanças. Registraram-se grandes mudanças relacionadas especialmente ao anel imidazol. Observou-se ainda, uma acomodação através de mudanças entre as pressões de 5,1 e 6,9 GPa, que definiu a fase III neste último valor de pressão. Além disso, as bandas pertencentes à região 2900 - 3200 cm^{-1} apresentou grande acurácia quanto às mudanças através do comportamento das bandas relacionadas aos modos ν_a (CH_2) e ν (C-H); ν (O-H...O); ν_a (NH_3^+). Estes eventos foram confirmados pelo ajuste linear ($d\omega/dP$), evidenciando o comportamento das bandas com o aumento da pressão, como mudança de inclinação da reta, aparecimento e desaparecimento de bandas.

Os espectros de descompressão mostram que à medida em que a pressão é diminuída, as bandas retornaram aos valores anteriores de número de onda (indiretamente, as moléculas se reacomodam em suas posições iniciais) e, aos poucos, retornam à sua fase inicial (1,0 atm).

Como perspectivas, um estudo de Difração de Raios X em função da pressão e em função da temperatura pode ser realizado no cristal oxalato de L-histidina para reforçar os resultados obtidos de espectroscopia Raman a altas pressões. Além disso, experimentos com novas combinações entre o aminoácido de L-histidina e outro ácido dicarboxílico poderão ser realizados.

REFERÊNCIAS

- [1] FARIA, J. L.B.; ALMEIDA, F. M.; PILLA, O.; ROSSI, F.; SASAKI JM, MELLO, F.E.A.; MENDES FILHO, J.; FREIRE, P. T. C. **Raman spectra of L -histidine hydrochloride monohydrate crystal.** *Journal of Raman Spectroscopy*, 35:242–8, 2004.
- [2] FLECK, M.; PETROSYAN, A. M. **Salts of Amino Acids:** crystalization, structure and properties. *Springer*, 581 p., 2014.
- [3] FIORUCCI, A. R.; SOARES, M. H. F. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Ácidos Orgânicos:** dos primórdios da química experimental à sua presença em nosso cotidiano. *Química Nova na Escola*, 15:6–10, 2002.
- [4] KANNAN, V.; GANESH, R. B.; RAMASAMY, P. **Growth of new nonlinear optical crystals of hydrochlorides of L-histidine from solution.** *Crystal Growth and Design*, 6:1876–80, 2006.
- [5] MARCY, H. O.; WARREN, L. F.; CUNNINGHAM, P. H.; THOMAS, C. A. **L-histidine tetrafluoroborate:** a solution-grown semiorganic crystal for nonlinear frequency conversion. *Optics Letters*, 20:252, 1995.
- [6] RAJENDRAN, K. V.; JAYARAMAN, D.; JAYAVEL, R.; RAMASAMY, P. **Effect of pH on the growth and characterization of L-HFB single crystal.** *Journal of Crystal Growth*, 254:461–8, 2003.
- [7] MADHAVAN, J.; ARUNA, S.; PRABHA, K.; JULIUS, J. P.; JOSEPH, G. P.; SELVAKUMAR, S.; SAGAYARAJ, P. **Growth and characterization of a novel NLO crystal L-histidine hydrofluoride dihydrate (LHHF).** *Journal of Crystal Growth*, 293:409–14, 2006.
- [8] DHAS, S. A. M. B.; NATARAJAN, S. **Growth and characterization of two new NLO materials from the amino acid family:** L-histidine nitrate and L-cysteine tartrate monohydrate. *Optics Communications*, 281:457–62, 2008.
- [9] DHAS, S. S. J.; DAS, S. J. **Spectral, optical, thermal and mechanical studies on L-histidine oxalate crystals.** *Arabian Journal of Chemistry*, 10:S854–S858, 2012.
- [10] PRABU, M. M.; NAGENDRA, H. G.; SURESH, S.; VIJAYAN, M. **X-ray studies on crystalline complexes involving amino acids and peptides XXI.** Effect of chirality on ionization state, stoichiometry and aggregation in the complexes of oxalic acid with L- and DL-histidine. *Acta Crystallographica Section B*, 14:387–92, 1996.
- [11] DAMMAK, T.; FOURATI, N.; ABID, Y.; BOUGHZALA, H.; MLAYAH, A.; MINOT, C. **Structural, vibrational and ab initio studies of L-histidine oxalate.** *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66:1097–101, 2007.
- [12] AHMED, A. B.; FEKI, H.; ABID, Y.; BOUGHZALA, H.; MINOT, C.; MLAYAH, A. **Crystal structure, vibrational spectra and theoretical studies of L -histidinium dihydrogen phosphate-phosphoric acid.** *Journal of Molecular Structure*, 920:1–7, 2009.

- [13] ZAKHAROV, B. A.; BOLDYREVA, E. V. **Reversible pressure-induced disordering in bis (DL-serinium) oxalate dihydrate.** *Journal of Molecular Structure*, 1078:151–7, 2014.
- [14] LOSEV, E. A.; ZAKHAROV, B. A.; BOLDYREVA, E. V. **Polymorphic transformations in glycine co-crystals at low temperature and high pressure: two new examples as a follow-up to glycine-glutaric acid study.** *Crystal Engineering Communication*, 18:5869–75, 2016.
- [15] ARKHIPOV, S. G.; LOSEV, A.; BOLDYREVA, E. V. **New 1:1 and 2:1 salts in the “DL-norvaline – maleic acid ” system as an example of assembling various crystal structures from similar supramolecular building blocks research papers.** *Spectrochimica Acta - Part C: Structural Chemistry*, 73:13–9, 2017.
- [16] ARKHIPOV, S. G.; RYCHKOV, D. A.; PUGACHEV, A. M.; BOLDYREVA, E. V. **New hydrophobic L-amino acid salts: maleates of L-leucine, L-isoleucine and L-norvaline.** *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71:584-592l, 2015.
- [17] BRUICE, P. Y.; NAHUM, R.; **Organic Chemistry.** *Prentice Hall*, 702 p., 2003.
- [18] NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger Principles of Biochemistry.** *W. H. Freeman*, 1198 p., 2013.
- [19] SUGANDHI, K.; VERMA, S.; JOSE, M.; JOSEPH, V.; DAS, S. J. **Effect of pH on the growth, crystalline perfection, nonlinear optical and mechanical properties of tris-glycine zinc chloride single crystals.** *Optics and Laser Technology*, 54:347–52, 2013.
- [20] KOZŁOWSKI LP. **IPC – Isoelectric Point Calculator.** *Biology Direct*, 11:55, 2016.
- [21] RAMYA, K.; SARASWATHI, N. T.; RAJA, C. R. **Growth and characterization of an organic nonlinear optical material : L-histidine malonate.** *Optics and Laser Technology*, 84:102–6, 2016.
- [22] MERINA, H.; JOSEPH, A. A.; PRAGASAM, A.; GONSAGO, G. B. C. A. **Investigation on structural , spectral , and thermal properties of L-histidinium glutarate monohydrate (LHG).** *Journal Thermal Analysis Calorimetry*, 118:333–8, 2014.
- [23] FLECK, M.; GHAZARYAN, V. V.; BEZHANOVA, L. S.; ATANESYAN, A. K.; PETROSYAN, A. M. **New crystals of L -histidine maleates.** *Journal of Molecular Structure*, 1035:407–15, 2013.
- [24] PRASAD, G. S.; VIJAYAN, M. **X-ray studies on crystalline complexes involving amino acids and peptides. XXIV. Different ionization states and novel aggregation patterns in the complexes of succinic acid with DL-and L-histidine.** *Biopolymers*, 33:283–92, 1993.
- [25] SOUSA, G. P.; FREIRE, P. T. C.; JR, J. A. L.; FILHO, J. M.; MELO, F. E. A. **Vibrational spectroscopy high-pressure Raman spectra of L-histidine hydrochloride monohydrate crystal.** *Vibrational Spectroscopy*, 57:102–7, 2011.
- [26] SOUSA, G. P.; FREIRE, P. T. C.; FILHO, J. M. **Low-temperature Raman spectra of L-histidine crystals.** *Brazilian Journal Physics*, 137–44, 2013.

- [27] DE SOUZA, S. R.; DE CARVALHO, L. R. F. **Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera.** *Quimica Nova*, 24:60–7, 2001.
- [28] LUDWIG, J.; KLEMM, O. **Organic acids in different size classes of atmospheric particulate material.** *Tellus B*, 40:340–7, 1988.
- [29] PERRIN, C. L.; KIM, Y. J. **Symmetry of the hydrogen bond in malonaldehyde enol in solution.** *Journal of the American Chemical Society*, 120:12641–5, 1998.
- [30] RODRIGUES, J. A. R. **Ligações hidrogênio fortes em ácidos dicarboxílicos e diaminas aromáticas.** *Quimica Nova*, 23:812–7, 2000.
- [31] CATANI, R. A. **O pH de soluções de ácido acético, cítrico, oxálico e tartárico.** *Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz*, 23:145-163, 1966.
- [32] VOLHARDT, P.; SCHORE, N. **Organic Chemistry: structure and function.** *Bookman*, 1365 p., 2013.
- [33] BROWN, K.; HARRISON, J.; BOWERS, K. **Production of oxalic acid from aspergillus niger and whey permeate.** *Water Air Soil Pollut*, 229 p., 2018.
- [34] PRASAD, R.; SHIVAY, Y. S. **Oxalic acid/oxalates in plants : from self-defence to phytoremediation.** *Current Science*, 112:110–2, 2017.
- [35] NOBELI, I.; PRICE, S. L. **A non-empirical intermolecular potential for oxalic acid crystal structures.** *Journal of Physical Chemistry A*, 103:6448–57, 1999.
- [36] MULLIN, J. W. **Crystallization.** *Butterworth-Heinemann*, 587 p., 2001.
- [37] JONES, A. G. **Crystallization Process Systems.** *Butterworth-Heinemann*, 341 p., 2002.
- [38] BYRAPPA, K.; OHACHI, T. **Crystal Growth Technology.** *Springer*, 613 p., 2002.
- [39] SANZOVO, G. C.; SANZOVO, R. H. T. **Método de crescimento de cristais evaporação de solução aquosa.** *Semina*, 189–91, 1982.
- [40] LENKA, M.; SARKAR, D. **Determination of metastable zone width , induction period and primary nucleation kinetics for cooling crystallization of L -asparaginenohydrate.** *Journal of Crystal Growth*, 408:85–90, 2014.
- [41] VEKILOV, P. G. **Nucleation.** *Crystal Growth & Design*, 10:5007–19, 2010.
- [42] DEMO, P. **Homogeneous crystal nucleation in Ni droplets.** *Journal of Crystal Growth*, 475:247–50, 2017.
- [43] RAJENDRAN, K. V.; JAYARAMAN, D.; JAYAVEL, R.; MOHAN KUMAR, R.; RAMASAMY, P. **Growth and characterization of non-linear optical L-hystidine tetrafluoroborate (L-HFB) single crystals.** *Journal of Crystal Growth*, 224:122–7, 2001.
- [44] TOTH, G. I.; TEGZE, G.; PUSZTAI, T.; GRANASY, L. **Heterogeneous crystal nucleation: the effect of lattice mismatch.** *Physical Review Letters*, 25502:1–4, 2012.
- [45] MANRICH, S.; ZANOTTO, E. D.; JR, E. H. **Aplicabilidade da teoria clássica de nucleação modificada (CO-CNT) à cristalização de polímeros.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15–20, 1992.

- [46] ANWAR, J.; KHAN, S.; LINDFORS, L. **Secondary crystal nucleation: nuclei breeding factory uncovered.** *Angewandte Chemie International Edition in English*, 54:1–5, 2015.
- [47] THERELFALL, T. L.; COLES, S. J. **A perspective on the growth-only zone, the secondary nucleation threshold and crystal size distribution in solution crystallization.** *Crystal Engineering Communicate*, 18: 369-378, 2015.
- [48] PETROV, T. G.; TREVIUS, E. B.; KASATKIN, A. G. **Growing crystals from solution.** *Consultants Bureau*, 1969.
- [49] MERSMANN, A. **Crystallization technology handbook.** *Marcel Dekker*, 1037-1038 p., 1995.
- [50] BEN, A. A.; ELLEUCH, N.; FEKI, H.; ABID, Y.; MINOT, C. **Vibrational spectra and non linear optical properties of L-histidine oxalate: DFT studies.** *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79:554–61, 2011.
- [51] MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais.** *Artliber*, 324 p., 2009.
- [52] PEREIRA, J. G.; OKUMURA, F.; RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, É. T. G.; NÓBREGA, J. A. **Termogravimetria: um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos.** *Química Nova*, 32:1661–6, 2009.
- [53] HAINES, P. J. **Thermal methods of analysis principles, applications and problems.** *Chapman & Hall*, 297 p., 1995.
- [54] IONASHIRO, M. **Giolito - fundamentos da termogravimetria análise térmica diferencial calorimetria exploratória diferencial.** *Giz Editorial*, 10–45, 2004.
- [55] MARTINS, R. D. A. **A descoberta dos raios X: o primeiro comunicado de Rontgen.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 20:373–91, 1998.
- [56] LIMA, R. D. S.; AFONSO, J. C.; PIMENTEL, L. C. F. **Raios-X: fascinação, medo e ciência.** *Química Nova*, 32:263–70, 2009.
- [57] MOULD, R. F. **Invited review: Rontgen and the discovery of X-rays.** *British Journal of Radiology*, 68:1145–76, 1995.
- [58] MOULD, R. F. **The early history of X-ray diagnosis with emphasis on the contributions of physics 1895-1915.** *Physics in Medicine and Biology*, 40:1741–87, 1995.
- [59] PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials.** *Springer*, 731 p., 2005.
- [60] VENCATO, I. **Estruturas cristalinas por difração de raios-X.** *Caderno Catarinense do Ensino de Física*, 5:168–71, 1998.
- [61] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction.** *Addison-Wesley Publishing Co. Reading*, 100-105-279 p., 1978.
- [62] DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. **Powder diffraction: theory and practice.** *Royal Society of Chemistry*, 605p., 2008.

- [63] CALLISTER JR, W. D.; RETWISCH, D. G. **Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach.** *John Wiley e Sons*, 910 p., 2009.
- [64] SANTOS, A. O.; CARDOSO, L. P. **Difração de raios-X de n-feixes na caracterização estrutural de monocristais sob a ação de temperatura e campo elétrico externo.** *Tese de doutorado - Unicamp*, 2006.
- [65] RIETVELD, H. M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.** *Journal of Applied Crystallography*, 2:65–71, 1969.
- [66] YOUNG, R. A. **The Rietveld method.** *Journal of Applied Crystallography*, 27:440–1, 1994.
- [67] PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do método de Rietveld.** *Departamento de Fisico-Química - UNESP*, 2002.
- [68] RIETVELD, H. M. **The Rietveld method.** *Physica Scripta*, 89:098002, 2014.
- [69] RIETVELD, H. M. **Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement.** *Acta Crystallographica*, 22:151–2, 1967.
- [70] FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. **Demonstração sobre a dispersão inelástica de luz.** *Química Nova*, 20:319–23, 1997.
- [71] CLARK, R. J. H. **Raman, resonance Raman and electronic Raman spectroscopy.** *Vibronic Process in Inorganic Chemistry*, 301–25, 1989.
- [72] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. **A new type of secondary radiation.** *Nature*, 121:501–2, 1928.
- [73] SINGH, R. C.V. **Raman and the discovery of the Raman effect.** *Physical perspective*, 4:399–420, 2002.
- [74] VANDENABEELE, P. **Raman spectroscopy.** *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397:2629–30, 2010.
- [75] SANTANA, W. A. L.; FREIRE JUNIOR, O. **Contribuição do físico brasileiro Sérgio Porto para as aplicações do laser e sua introdução no Brasil.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 32:1–10, 2010.
- [76] PORTO, S.; WOOD, D. L. **Ruby optical maser as a Raman Source.** *Journal of the Optical Society of America*, 52:251, 1962.
- [77] KUDELSKI, A. **Analytical applications of Raman spectroscopy.** *Talanta*, 76:1–8, 2008.
- [78] FISAK, J.; KRTICKA, J.; MUNZAR, D.; KUBAT, J. **Rayleigh scattering in the atmospheres of hot stars.** *Astronomy & Astrophysics*, 95:1–6, 2016.
- [79] YOUNG, A. T. **Rayleigh scattering.** *Applied Optics*, 20:533, 1981.
- [80] CHAKRABORTI, S. **Verification of the Rayleigh scattering cross section.** *American Journal of Physics*, 75:3, 2007.
- [81] KASPERCZYK, M.; JORIO, A.; NEU, E.; MALETINSKY, P.; NOVOTNY, L. **Stokes – anti-Stokes correlations in diamond.** *Optics letters*, 40:2393–6, 2015.

- [82] JAFFE, H. H.; MILLER, A. L. **The fates of electronic excitation energy**. *Journal of Chemical Education*, 43:469, 1966.
- [83] HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. *John Wiley e Sons*, 439 p., 2004.
- [84] COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Vibrational and Rotational Spectra**. *Academic Press*, 1-73 p., 1990.
- [85] PIRONON, J.; CANALS, M.; DUBESSY, J.; WALGENWITZ, F.; LAPLACE-BUILHE, C.; CATHELINÉAU, M.; DUBESSY, J. **Volumetric reconstruction of individual oil inclusions by confocal scanning laser microscopy**. *Europe Journal Mineral*, 10:1143–50, 1998.
- [86] RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. **Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades**. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2012.
- [87] LIPPARINI, F.; BARONE, V. **Polarizable force fields and polarizable continuum model: a fluctuating charges/PCM approach**. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7:3711–24, 2011.
- [88] BAKER, C. M. **Polarizable force fields for molecular dynamics simulations of biomolecules**. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 5:241–54, 2015.
- [89] JIARONG, Y. **The distribution of values of Taylor series**. *Acta Mathematica Scientia*, 32:1719–26, 2012.
- [90] RIDDER, H.; SCHEPPER, H.; SOMMEN, F. **Taylor series expansion in discrete clifford analysis**. *Complex Analysis and Operator Theory*, 8:485–511, 2014.
- [91] BARONE, V. **Accurate vibrational spectra of large molecules by density functional computations beyond the harmonic approximation: the case of azabenzenes**. *Journal of Physical Chemistry A*, 108:4146–50, 2004.
- [92] LONG, D. A. **The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules**. *John Wiley & Sons*, 21-22 p., 2002.
- [93] NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. *Elsevier*, 406-421 p., 2003.
- [94] SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. *Editores UNESP*, 140p., 2008.
- [95] ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. **Normal mode determination in crystals**. *Journal of Raman Spectroscopy*, 10:253-290, 1981.
- [96] BASTOS, I. C. V. B. **Crescimento de cristais de L-asparagina monohidratada dopada com metais de transição e propriedades vibracionais a altas temperaturas.. Tese (Doutorado em Física) Universidade Federal do Ceará**, 112p., 2006.
- [97] SOUSA, J. C. F.; LIMA, R. J. C.; FAÇANHA FILHO, P. F.; DOS SANTOS, A. O.; FREIRE, P. T. C. **High-temperature study of beta-alanine crystals**. *Vibrational Spectroscopy*, 89:69–74, 2017.

- [98] MOURA, G. M.; CARVALHO, J. O.; SILVA, M. C. D.; FAÇANHA FILHO, P. F.; DOS SANTOS, A. O. **Structural, vibrational and thermal characterization of phase transformation in l-histidinium bromide monohydrate single crystals.** *Materials Chemistry and Physics*, 165:150–5, 2015.
- [99] FILHO, P. F. F.; FREIRE, P. T. C.; LIMA, K. C. V.; FILHO, J. M.; MELO, F. E. A. **Raman spectra of L-leucine crystals.**
- [100] CAVAGNAC, A. L. O.; LIMA, R. J. C.; FILHO, P. F. F.; MORENO, A. J. D.; FREIRE, P. T. C. **High-temperature Raman study of L-alanine , L-threonine and taurine crystals related to thermal decomposition.** *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 484:22–6, 2016.
- [101] SOARES, R. A.; LIMA, R. J. C.; FILHO, P. F. F.; FREIRE, P. T. C.; JR, J. A. L.; SILVA, J. G. **High-pressure Raman study of mono- L -alaninium nitrate crystals.** *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 521:317–22, 2017.
- [102] FAÇANHA FILHO, P. F.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; LEMOS, V.; MENDES, J.; PIZANI, P. S.; ROSSATO, D. Z. **Pressure-induced phase transitions in L-leucine crystal.** *Journal Raman Spectroscopy*, 2008:46–51, 2009.
- [103] DOS SANTOS, C. A. A. S. S.; CARVALHO, J. O.; DA SILVA FILHO, J. G.; RODRIGUES, J. L.; LIMA, R. J. C.; PINHEIRO, G. S.; FREIRE, P. T. C.; FAÇANHA FILHO, P. F. **High-pressure Raman spectra and DFT calculations of L-tyrosine hydrochloride crystal.** *Physica B: Condensed Matter*, 531:35–44, 2018.
- [104] MORENO, A. J. D.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; SILVA, M. A. A.; GUEDES, I.; MENDES FILHO, J. **Pressure-induced phase transitions in monohydrated L-asparagine aminoacid crystals.** *Solid State Communications*, 103:655–8, 1997.
- [105] TEIXEIRA, A. M. R.; FREIRE, P. T. C.; MORENO, A. J. D.; SASAKI, J. M.; AYALA, A. P.; MENDES FILHO, J.; MELO, F. E. A. **High-pressure Raman study of L-alanine crystal.** *Solid State Communications*, 116:405–9, 2000.
- [106] BOLDYREVA, E. V. **Multicomponent organic crystals at high pressure.** *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. (2014) 229:236–45.
- [107] FUNNELL, N. P.; MARSHALL, G.; PARSONS, S. **Alanine at 13.6 GPa and its pressure-induced amorphisation at 15 GPa.** *Crystal Engineering Communication*, 13:5841–8, 2011.
- [108] HOLANDA, R. O.; FREIRE, P. T. C.; SILVA, J. A. F.; MELO, F. E. A.; FILHO, J. M.; LIMA, J. A. **High pressure Raman spectra of d-threonine crystal.** *Vibrational Spectroscopy*, 67:1–5, 2013.
- [109] BOLDYREVA, E. V. **Supramolecular systems under extreme conditions.** *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 82:423–31, 2012.
- [110] FORMAN, R. A.; PIERMARINI, G. J.; BARNETT, J. D.; BLOCK, S. **Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence.** *Science*, 176:284–5, 1972.
- [111] PIERMARINI, G. J.; BLOCK, S.; BARNETT, J. D.; FORMAN, R. A. **Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar.** *Journal of Applied Physics*, 46:2774–80, 1975.

- [112] UMADEVI, P.; SENTHILKUMAR, L. **Influence of metal ions (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Na^+) on the water coordinated neutral and zwitterionic α -histidine dimer.** *Royal Society of Chemistry Advances*, 4:49040–52, 2014.
- [113] MURUGAN, G. S.; RAMASAMY, R. P.; RAMASAMY, P.; BHAGAVANNARAYANA, G. **Characterization of $P6_3$ directed ammonium malate single crystals grown by Sankaranarayanan-Ramasamy method.** *Journal of Crystal Growth*, 328(1):58–61, 2011.
- [114] LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. **GSAS: General Structure Analysis System.** Los Alamos National Laboratory, 231p., 2004.
- [115] CALLISTER JR, W. D.; RETWISCH, D. G. **Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach.** *John Wiley e Sons*, 910 p., 2009.
- [116] BATISTA, J. C.; JR, J. A. L.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; MENDES-FILHO, J. **Vibrational spectroscopy high pressure Raman spectra of DL-lysine hydrochloride.** *Vibrational Spectroscopy*, 86:337–42, 2016.
- [117] MYERS, A. B. **Foreword to the special issue on ab initio and density functional methods for raman wavenumbers and intensities.** *Journal of Raman Spectroscopy*, 29:437–8, 1998.
- [118] SILVA, L. F. L.; ANDRADE-FILHO, T.; FREIRE, P. T. C.; FILHO, J. M.; DA SILVA FILHO, J. G.; SARAIVA, G. D.; MOREIRA, S. G. C.; DE SOUSA, F. F. **Polarized raman and infrared spectroscopy and ab initio calculation of palmitic and stearic acids in the B_m and C forms.** *The Journal of Physical Chemistry A*, 121:4830–42, 2017.
- [119] SILVA, J. G.; ARRUDA, L. M.; PINHEIRO, G. S.; LIMA, C. L.; MELO, F. E. A.; AYALA, A. P.; MENDES FILHO, J.; FREIRE, P. T. C. **The temperature-dependent single-crystal Raman spectroscopy of a model dipeptide: L-alanyl-L-alanine.** *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148:244–9, 2015.
- [120] CAO, X.; FISCHER, G. **Conformational and infrared spectral studies of L-methionine and its N-deuterated isotopomer as isolated zwitterions.** *Journal of Physical Chemistry A*, 106:41–50, 2002.
- [121] LIMA, J. A.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; LEMOS, V.; MENDES FILHO, J.; PIZANI, P. S. **High pressure Raman spectra of L-methionine crystal.** *Journal of Raman Spectroscopy*, 38:1538–53, 2007.
- [122] RAMASAMY, G.; MEENAKSHISUNDARAM, S. **Studies on amino acid picrates: crystal growth, structure and characterization of a new nonlinear optical material l-isoleucinium picrate.** *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 125:4422–6, 2014.
- [123] SASAKI, J. M.; ALMEIDA, J. M. A.; MIRANDA, M. A. R.; REM, C. M. R. **Low-temperature Raman spectra of monohydrated L-asparagine crystals.** *Journal of Raman Spectroscopy*, 236–41 p., 2004.

- [124] ZAKHAROV, B. A.; KOLESOV, B. A.; BOLDYREVA, E. V. **Monitoring selected hydrogen bonds in crystal hydrates of amino acid salts: combining variable-temperature single-crystal X-ray diffraction and polarized Raman spectroscopy.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:13106, 2011.
- [125] LIMA, R. J. C.; FREIRE, P. T. C.; SASAKI, J. M.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J. **Temperature-dependent Raman study of taurine single crystal.** *Journal of Raman Spectroscopy*, 32:751–6, 2001.
- [126] BOLDYREVA, E. V.; CHESALOV, Y. A.; DREBUSHCHAK, T. N.; KOLESNIK, E. N.; KOVALEVSKAYA, Y. A.; PAUKOV, I. E.; DREBUSCHCHAK, V. A.; KOLOSEV, B. A. **Phase transition at 204-250 K in the crystals of -alanine: Kinetically irreproducible, or an artefact?** *Phase Transitions*, 82:497–506, 2009.
- [127] BOLDYREVA, E. V.; KOLESNIK, E. N.; DREBUSHCHAK, T. N.; AHSBAHS, H.; BEUKES, J. A.; WEBER, H-P. **A comparative study of the lattice strain induced in the crystal of L-serine by cooling down to 100 K or by increasing pressure up to 4.4 GPa.** *Zeitschrift für Kristallographie*, 220:58–65, 2005.
- [128] LIMA, R. J. C.; FREIRE, P. T. C.; SASAKI, J. M.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J. **Temperature-dependent Raman study of L-arginine hydrochloride monohydrate single crystal.** *Journal of Raman Spectroscopy*, 33:625–30, 2002.
- [129] WANG, C. H.; STORMS, R. D. **Raman study of hydrogen bonding and long-wavelength lattice modes in an L-alanine single crystal.** *The Journal of Chemical Physics*, 55:5110–9, 1971.
- [130] KOLESOV, B. A.; BOLDYREVA, E. V. **Difference in the dynamic properties of chiral and racemic crystals of serine studied by Raman spectroscopy at 3-295 K.** *Journal of Physical Chemistry B*, 111:14387–97, 2007.
- [131] RINGE, D.; PETSCH, G. A. **The “glass transition” in protein dynamics: what it is, why it occurs, and how to exploit it.** *Biophysical Chemistry*, 105:411–20, 2003.
- [132] PAUKOV, I. E.; KOVALEVSKAYA, Y. A.; BOLDYREVA, E. V. **Low-temperature thermodynamic properties of L-cysteine.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93:423–8, 2008.
- [133] DREBUSHCHAK, V. A.; BOLDYREVA, E. V.; KOVALEVSKAYA, Y. A.; PAUKOV, I. E.; DREBUSHCHAK, T. N. **Low-temperature heat capacity of b-glycine and a phase transition at 252 K.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79:65–70, 2005.
- [134] BOLDYREVA, E. V. **High-pressure studies of crystalline amino acids and simple peptides.** *Proceedings of the IV International Conference on High Pressures in Biosciences and Biotechnology*, 1:28–46, 2006.
- [135] BOLDYREVA, E. V.; DREBUSHCHAK, V. A.; DREBUSHCHAK, T. N.; PAUKOV, I. E.; KOVALEVSKAYA, Y. A.; SHUTOVA, E. S. **Polymorphism of glycine: thermodynamic aspects. Part II - Polymorphic transitions.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73:419–28, 2003.

- [136] BOLDYREVA, E. V.; DREBUSHCHAK, V. A.; DREBUSHCHAK, T. N.; PAUKOV, I. E.; KOVALEVSKAYA, Y. A.; SHUTOVA, E. S. **Polymorphism of glycine: Thermodynamic aspects. Part I - Relative stability of the polymorphs.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73:409–18, 2003.
- [137] MURLI, C.; SHARMA, S. M.; KARMAKAR, S.; SIKKA, S. K. **α -Glycine under high pressures: a Raman scattering study.** *Physica B: Condensed Matter*, 339:23–30, 2003.
- [138] FREIRE, P. T. C.; SANTOS, A. O.; SILVA, L. M. **Vibrational spectroscopy high pressure Raman spectra of L -glutamic acid hydrochloride crystal.** *Vibrational Spectroscopy*, 72:15–9, 2014.
- [139] ABAGARO, B. T. O.; FREIRE, P. T. C.; SILVA, J. G.; MELO, F. E. A.; LIMA, J. A.; FILHO, J. M.; PIZANI, P. S. **High pressure Raman scattering of DL-leucine crystals.** *Vibrational Spectroscopy*, 66:119–22, 2013.
- [140] BARBOZA, F. M.; DA SILVA FILHO, J. G.; FREIRE, P. T. C.; FAÇANHA FILHO, P. F.; LIMA, J. A.; MELO, F. E. A.; JOYA, M. R.; BARBA-ORTEGA, J.. **High-pressure Raman spectra of thymidine crystals.** *Vibrational Spectroscopy*, 89:62–8, 2017.
- [141] ZAKHAROV, B. A.; BOLDYREVA, E. V. **A high-pressure single-crystal to single-crystal phase transition in DL-alaninium semi-oxalate mono-hydrate with switching-over hydrogen bonds.** *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 69:271–80, 2013.
- [142] TUMANOV, N. A.; BOLDYREVA, E. V. **X-ray diffraction and Raman study of DL-alanine at high pressure: Revision of phase transitions.** *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 68:412–23, 2012.