



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

**YURI GOMES DOS SANTOS**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ESTRUTURAIS DO CRISTAL  
ÁCIDO SUCCÍNICO EM CONDIÇÕES EXTREMAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO**

**FORTALEZA**

**2024**

YURI GOMES DOS SANTOS

ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ESTRUTURAIS DO CRISTAL ÁCIDO  
SUCCÍNICO EM CONDIÇÕES EXTREMAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física. Área de Concentração: Física.

Orientador: Prof. Dr. José Alves de Lima Junior.

FORTALEZA

2024

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

---

S239e Santos, Yuri Gomes dos.

Estudo das propriedades vibracionais e estruturais do cristal ácido succínico em condições extremas de temperatura e pressão / Yuri Gomes dos Santos. – 2024.  
109 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2024.

Orientação: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior.

1. Ácido succínico. 2. Difração de raios X. 3. Espectroscopia Raman. 4. Altas e baixas temperaturas. 5. Altas pressões. I. Título.

CDD 530

---

YURI GOMES DOS SANTOS

ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ESTRUTURAIS DO CRISTAL ÁCIDO  
SUCCÍNICO EM CONDIÇÕES EXTREMAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física. Área de Concentração: Física.

Aprovada em: 29/07/2024

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Daniel Linhares Militão Vasconcelos  
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

---

Prof. Dr. Fellipe dos Santos Campelo Rêgo  
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

À minha família, por sua capacidade de acreditar em mim e investir em mim. Mãe, seu cuidado e dedicação foi que deram, em alguns momentos, a esperança para seguir. Pai, sua presença significou segurança e certeza de que não estou sozinho nessa caminhada.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e pela saúde.

À minha família, por sempre acreditar em mim e me apoiar em todos os momentos, especialmente durante os desafios enfrentados ao longo deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior pela excelente orientação, confiança, paciência e dedicação ao longo deste processo. Sou imensamente grato por toda a sua ajuda e atenção, sem as quais nada disso teria sido possível.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC), em especial ao Programa de Pós-Graduação em Física, pela oportunidade oferecida e por me receber tão generosamente de braços abertos durante esses dois anos de mestrado.

Agradeço a cada professor que compôs a banca examinadora nas defesas de qualificação e de dissertação pelas valiosas colaborações e sugestões.

Meu agradecimento ao Prof. Dr. Cleânio pela realização dos experimentos de espectroscopia Raman em altas temperaturas na Universidade Federal do Piauí (UFPI).

Agradeço ao Prof. Dr. Michael Dieter Wörle, chefe do Centro de Cristalografia de Pequenas Moléculas do Instituto Federal Suíço de Tecnologia (ETH Zurich – Eidgenössische Technische Hochschule Zürich), pela disponibilidade do laboratório para a realização dos experimentos de difração de raios X no monocristal em baixas temperatura.

Sou grato ao Prof. Dr. Daniel Militão pela presteza na realização dos cálculos computacionais necessários para a pesquisa.

Aos companheiros do Laboratório de Altas Pressões, Lucas Alves, Rômulo Sampaio e Wagner Pereira, agradeço por compartilharem conhecimentos, participarem na realização de experimentos, discutirem resultados experimentais, além dos momentos descontraídos e do café.

Aos meus amigos Iuri Gomes, Daniel Lopes, Gilvan Ribeiro, Hertan Bruno, Termer-son Fernando, Mauro Henrique e Emanuel, agradeço por toda a ajuda e apoio.

Aos colegas da turma de mestrado, sou grato pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

Sou também grato à Fundação Cearense de Apoio Científico e Tecnológico (Funcap) pelo apoio financeiro que tornou possível a realização desta pesquisa.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho e que torceram por mim ao longo desta jornada.

A natureza é um enorme jogo de xadrez disputados por deuses, e que temos o privilégio de observar. As regras do jogo são o que chamamos de física fundamental, e compreender essas regras é a nossa meta.

(Feynman, 1965)

## RESUMO

O ácido succínico é um composto orgânico da classe dos ácidos dicarboxílicos, amplamente utilizado como precursor de diversos produtos químicos de interesse econômico e tecnológico. Apesar de sua vasta aplicação, a falta de informações detalhadas sobre suas propriedades físicas em condições extremas motivou a realização desta dissertação. Neste trabalho, monocristais de ácido succínico em forma de prismas irregulares foram crescidos pelo método de evaporação lenta do solvente à temperatura ambiente. Medidas de difração de raios X em pó confirmaram que a amostra se encontra na fase  $\beta$ , que possui estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial  $P2_1/c$ , com duas moléculas por célula unitária ( $Z=2$ ). O espectro vibracional foi obtido por espectroscopia Raman, e a atribuição dos modos vibracionais em temperatura ambiente foi realizada através da Distribuição de Energia Potencial (PED), com base em cálculos computacionais utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Resultados experimentais em função da temperatura, incluindo espalhamento Raman, análises térmicas e difração de raios X em monocristal, revelaram a estabilidade estrutural da amostra no intervalo de 12 K a 291 K. Em altas temperaturas, modificações no espectro Raman em torno de 423 K foram interpretadas como uma transição de fase, posteriormente confirmada por análises térmicas. Espectroscopia Raman sob altas pressões, utilizando nujol como meio de transmissão de pressão, foi realizada desde a pressão ambiente até 7,3 GPa, revelando que a amostra não sofre transição de fase estrutural no intervalo de pressão investigado. No entanto, foram observadas alterações nos modos vibracionais associados aos átomos O3 e O12, que participam de ligações de hidrogênio, sugerindo uma reorganização dessas interações.

**Palavras-chave:** ácido succínico; difração de raios X; espectroscopia Raman; altas e baixas temperatura; altas pressões.



## ABSTRACT

Succinic acid is an organic compound belonging to the class of dicarboxylic acids, widely used as a precursor for various chemicals of economic and technological interest. Despite its extensive application, the lack of detailed information on its physical properties under extreme conditions motivated the undertaking of this dissertation. In this study, irregular prism-shaped single crystals of succinic acid were grown by the slow solvent evaporation method at room temperature. Powder X-ray diffraction measurements confirmed that the sample is in the  $\beta$  phase, which has a monoclinic structure belonging to the  $P2_1/c$  space group, with two molecules per unit cell ( $Z=2$ ). The vibrational spectrum was obtained using Raman spectroscopy, and the vibrational modes at room temperature were assigned using Potential Energy Distribution (PED) based on computational calculations utilizing Density Functional Theory (DFT). Experimental results as a function of temperature, including Raman scattering, thermal analyses, and single-crystal X-ray diffraction, revealed the structural stability of the sample in the range from 12 K to 291 K. At high temperatures, modifications in the Raman spectrum around 423 K were interpreted as a phase transition, later confirmed by thermal analyses. High-pressure Raman spectroscopy, using nujol as the pressure-transmitting medium, was conducted from ambient pressure up to 7.3 GPa, revealing that the sample does not undergo a structural phase transition within the investigated pressure range. However, changes were observed in the vibrational modes associated with the O3 and O12 atoms, which participate in hydrogen bonding, suggesting a reorganization of these interactions.

**Keywords:** succinic acid; X-ray diffraction; Raman spectroscopy; high and low temperatures; high pressures.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura de um ácido carboxílico. . . . .	19
Figura 2 – Estrutura de um dímero de ácido carboxílico. . . . .	21
Figura 3 – Ilustração da formação do ácido succínico anidrido. . . . .	22
Figura 4 – Estrutura molecular do ácido succínico. . . . .	23
Figura 5 – Parâmetros moleculares caracterizando a ligação de hidrogênio. . . . .	25
Figura 6 – Esquema de uma célula unitária. . . . .	27
Figura 7 – As 14 redes de Bravais pertencentes aos 7 sistemas cristalinos. . . . .	29
Figura 8 – Difração e interferência. . . . .	30
Figura 9 – Difração de raios X e Lei de Bragg. . . . .	31
Figura 10 – Representação esquemática da geometria Bragg-Brentano. . . . .	32
Figura 11 – Espectro de absorção de uma molécula: eletrônico, vibracional e rotacional da esquerda para direita respectivamente. . . . .	34
Figura 12 – Vibrações de estiramento de moléculas não lineares. . . . .	36
Figura 13 – Vibrações de deformação angular no plano de moléculas não lineares. . . . .	36
Figura 14 – Vibrações de deformação angular fora do plano em moléculas não lineares. Os símbolos $\odot$ e $\oplus$ representam os movimentos dos átomos para fora e para dentro do plano molecular, respectivamente. . . . .	37
Figura 15 – Vibração de torção de moléculas não lineares. . . . .	37
Figura 16 – O esquema dos mecanismos de espalhamento é representado da seguinte forma: as duas linhas superiores representam os 'estados virtuais', enquanto as duas linhas inferiores correspondem aos estados vibracionais. . . . .	39
Figura 17 – (a) Reagente obtido da Sigma-Aldrich®. (b) Cristal de ácido succínico. . . . .	46
Figura 18 – (a) Difratorômetro modelo Advanced D8 da Bruker e (b) porta-amostras fixo. . . . .	47
Figura 19 – Espectrômetro micro-Raman WITec Alpha 300R. . . . .	48
Figura 20 – (a) Espectrômetro T64000 da Jobin Yvon-Horiba e (b) criostato (dedo frio) utilizados nos experimentos de espectroscopia Raman em baixas temperaturas. . . . .	49
Figura 21 – (a) Espectrômetro LabRam HR Evolution da Horiba e (b) estágio térmico THMS da Linkam utilizados nos experimentos de espectroscopia Raman em altas temperaturas. . . . .	50
Figura 22 – (a) Célula de bigorna de diamante Merrill-Bassett (DAC); (b) esquema do interior da célula de pressão e (c) gaxeta pré endentada. . . . .	51

Figura 23 – Analisadores Termogravimétricos; (a) Netzsch - STA 449 F3 Jupiter®; (b) Netzsch - DSC 200 F3 Maia®. . . . .	53
Figura 24 – Difrátograma de raios X em condições ambiente refinado pela técnica de Rietveld para o cristal de ácido succínico ( $C_4H_6O_4$ ) com os parâmetros de refinamento $R_p$ , $R_{wp}$ e $S$ . . . . .	54
Figura 25 – Célula unitária do ácido succínico na fase $\beta$ projetada no plano bc. . . . .	56
Figura 26 – A geometria otimizada da molécula de ácido succínico ( $C_4H_6O_4$ ) com numeração de átomos calculada pelo método B3LYP/6-311++G(d,p). . . . .	58
Figura 27 – Espectro Raman teórico e experimental do ácido succínico na região espectral entre 30 e 800 $cm^{-1}$ em condições ambiente. . . . .	59
Figura 28 – Espectro Raman teórico e experimental do ácido succínico na região espectral entre 800 e 1800 $cm^{-1}$ em condições ambiente. . . . .	60
Figura 29 – Espectro Raman teórico e experimental do ácido succínico na região espectral entre 2800 e 3120 $cm^{-1}$ em condições ambiente. . . . .	62
Figura 30 – (a) Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral 100 a 200 $cm^{-1}$ para a temperatura variando de 12 K a 291 K; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 100 a 200 $cm^{-1}$ . . . . .	65
Figura 31 – (a) Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral 200 a 650 $cm^{-1}$ para a temperatura variando de 12 K a 291 K; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 200 a 650 $cm^{-1}$ . . . . .	66
Figura 32 – Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral de 650 a 1260 $cm^{-1}$ para a temperatura variando de 12 K a 291 K, subdivididos em três intervalos: (a) 650 a 910 $cm^{-1}$ ; (b) 910 a 960 $cm^{-1}$ ; (c) 960 a 1260 $cm^{-1}$ ; (d) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 650 a 1260 $cm^{-1}$ . . . . .	69
Figura 33 – Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral de 1260 a 1800 $cm^{-1}$ para temperaturas variando de 12 K a 291 K, subdivididos em três intervalos: (a) 1260 a 1410 $cm^{-1}$ ; (b) 1390 a 1550 $cm^{-1}$ ; (c) 1550 a 1750 $cm^{-1}$ ; (d) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 650 a 1260 $cm^{-1}$ . . . . .	72

Figura 34 – Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral de 2750 a 3120 $\text{cm}^{-1}$ para a temperatura variando de 12 K a 291 K, subdivididos em dois intervalos; (a) 2750 a 2890 $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 2890 a 3120 $\text{cm}^{-1}$ ; (c) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 2750 a 3120 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	73
Figura 35 – Padrões de difração de raios X calculados a partir do CIF do monocristal do ácido succínico nas temperaturas 295 K e 100 K. . . . .	75
Figura 36 – (a) Curvas de DSC do ácido succínico em baixas temperaturas em regime de resfriamento e aquecimento e (b) curvas de DSC e TG em altas temperaturas.	76
Figura 37 – (a) Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral de 100 a 200 $\text{cm}^{-1}$ para a temperatura variando de 23°C a 170°C; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 100 e 200 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	78
Figura 38 – (a) Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral 200 a 650 $\text{cm}^{-1}$ para a temperatura variando de 23°C a 170°C; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 200 a 650 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	79
Figura 39 – (a) Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral 650 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ para a temperatura variando de 23°C a 170°C, subdivididos em três intervalos (a) 650 a 900 $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 900 a 1000 $\text{cm}^{-1}$ ; (c) 1000 a 1200; (d) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 650 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	81
Figura 40 – (a) Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral 1200 a 1750 $\text{cm}^{-1}$ para a temperatura variando de 23°C a 170°C; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 1200 a 1750 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	82
Figura 41 – (a) Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral 2750 a 3120 $\text{cm}^{-1}$ para a temperatura variando de 23°C a 170°C; (b) evidência do modo 25a; (c) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 2750 a 3120 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	84
Figura 42 – (a) Evolução do espectro do ácido succínico de 0,1 GPa até 7,3 GPa e (b) Gráfico do número de onda vs. pressão dos modos que aparecem entre 75 a 650 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	86
Figura 43 – (a) Evolução do espectro do ácido succínico de 0,1 GPa até 7,3 GPa e (b) Gráfico do número de onda vs. pressão dos modos que aparecem entre 650 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	88

Figura 44 – (a) Evolução do espectro do ácido succínico de 0,1 GPa até 7,3 GPa e (b) Gráfico do número de onda vs. pressão dos modos que aparecem entre 1400 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	90
Figura 45 – (a) Evolução do espectro do ácido succínico de 0,1 GPa até 7,3 GPa e (b) Gráfico do número de onda vs. pressão dos modos que aparecem entre 2800 a 3200 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nome IUPAC, pontos de fusão, ebulição e fórmulas moleculares de alguns ácidos carboxílicos. . . . .	20
Tabela 2 – Sistemas cristalinos com seus parâmetros de células e restrições. . . . .	28
Tabela 3 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária do cristal. . . . .	55
Tabela 4 – Ligações de hidrogênio do ácido succínico. . . . .	56
Tabela 5 – Tabela de caracteres do grupo $C_{2h}$ . . . . .	57
Tabela 6 – Números de onda calculados, escalonados e experimentais dos números de onda Raman em unidades por centímetro ( $\text{cm}^{-1}$ ) e classificação dos modos normais do ácido succínico com PED. . . . .	63
Tabela 7 – Parâmetros de rede comparados em 100 K e 295 K. . . . .	75
Tabela 8 – Coeficientes de ajuste linear ( $\omega = \omega_0 + C \cdot T$ ) e anarmônicos (Equação 2.23) para os modos vibracionais do cristal de ácido succínico quando submetido a baixas temperaturas. . . . .	107
Tabela 9 – Coeficientes de ajuste linear ( $\omega = \omega_0 + C \cdot T$ ) e anarmônicos (Equação 2.23) para os modos vibracionais do cristal de ácido succínico quando submetido a altas temperaturas. . . . .	108
Tabela 10 – Coeficientes de ajuste linear ( $\omega = \omega_0 + C \cdot P$ ) e quadrático ( $\omega = \omega_0 + C \cdot P + D \cdot P^2$ ) para os modos vibracionais Raman do ácido succínico quando submetidos a altas pressões. . . . .	109

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DAC	<i>Diamond Anvil Cell</i>
FISMAT	Laboratório de Física dos Materiais
Funcap	Fundação Cearense de Apoio Científico e Tecnológico
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
LabCrEs	Laboratório de Cristalografia Estrutural
LEVM	Laboratório de Espectroscopia Vibracional
UFC	Universidade Federal do Ceará
UFPI	Universidade Federal do Piauí

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\nu$	Estiramento ( <i>Stretching</i> )
$\nu_s$	Estiramento simétrico ( <i>Symmetric stretching</i> )
$\nu_{as}$	Estiramento anti-simétrico ( <i>Anti-symmetric stretching</i> )
$\delta$	Deformação angular ( <i>Angular bending</i> )
$\delta_{as}$	Deformação angular anti-simétrica ( <i>Anti-symmetric angular bending</i> )
$s$	Corte ( <i>Scissoring</i> )
$\omega$	Balanço ( <i>Wagging</i> )
$\tau$	Torcer ou Entortar ( <i>Twisting</i> )
$\pi$	Torção ( <i>Torsion</i> )
$\rho$	Oscilação ( <i>Rocking</i> )
$\gamma$	Vibração fora do plano ( <i>Vibration out of plane</i> )



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA . . . . .	19
2.1	Ácidos carboxílicos: definições, propriedade físicas e químicas . . . . .	19
2.1.1	Ácido succínico . . . . .	22
2.2	Ligações de hidrogênio . . . . .	24
2.3	Estrutura cristalina . . . . .	26
2.4	Difração de raios X . . . . .	29
2.5	Espectroscopia vibracional . . . . .	33
2.5.1	Modos normais de vibração . . . . .	35
2.6	Espalhamento Raman . . . . .	38
2.6.1	Tratamento clássico . . . . .	40
2.6.2	Regras de seleção para o potencial harmônico . . . . .	41
2.7	Efeito da pressão e temperatura nos espectros Raman de sólidos . . . . .	43
3	METODOLOGIA . . . . .	46
3.1	Crescimento de cristais . . . . .	46
3.2	Medidas de difração de raios X no pó . . . . .	47
3.3	Medidas de difração de raios X no monocristal . . . . .	47
3.4	Medidas de espectroscopia Raman em condições ambiente . . . . .	48
3.5	Medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura . . . . .	49
3.5.1	Espectroscopia Raman em baixas temperaturas . . . . .	49
3.5.2	Espectroscopia Raman em altas temperaturas . . . . .	50
3.6	Medidas de espectroscopia Raman em altas pressões . . . . .	50
3.7	Medidas de análises termoanalíticas . . . . .	52
3.8	Método computacional . . . . .	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	54
4.1	Caracterização por difração de raios X em condições ambiente . . . . .	54
4.2	Teoria de grupos para o cristal de ácido succínico . . . . .	57
4.3	Espectroscopia Raman em condições ambiente . . . . .	58
4.3.1	Região espectral entre 30 a 800 $cm^{-1}$ . . . . .	58
4.3.2	Região espectral entre 800 a 1800 $cm^{-1}$ . . . . .	60

4.3.3	<i>Região espectral entre 2800 a 3120 cm<sup>-1</sup></i> . . . . .	61
4.4	<b>Propriedades vibracionais e estruturais do ácido succínico em função da temperatura</b> . . . . .	64
4.4.1	<i>Espectroscopia Raman em baixas temperaturas</i> . . . . .	64
4.4.1.1	<i>Região espectral entre 100 a 200 cm<sup>-1</sup></i> . . . . .	64
4.4.1.2	<i>Região espectral entre 200 a 650 cm<sup>-1</sup></i> . . . . .	66
4.4.1.3	<i>Região espectral entre 650 a 1260 cm<sup>-1</sup></i> . . . . .	67
4.4.1.4	<i>Região espectral entre 1260 a 1750 cm<sup>-1</sup></i> . . . . .	70
4.4.1.5	<i>Região espectral entre 2750 a 3120 cm<sup>-1</sup></i> . . . . .	73
4.4.2	<b>Difração de raios X do monocristal do ácido succínico nas temperatura 100 K e 295 K</b> . . . . .	74
4.4.3	<b>Análise térmica</b> . . . . .	76
4.4.4	<i>Espectroscopia Raman em altas temperaturas</i> . . . . .	77
4.4.4.1	<i>Região espectral entre 100 a 200 cm<sup>-1</sup></i> . . . . .	77
4.4.4.2	<i>Região espectral entre 200 a 650 cm<sup>-1</sup></i> . . . . .	78
4.4.4.3	<i>Região espectral entre 650 a 1200 cm<sup>-1</sup></i> . . . . .	80
4.4.4.4	<i>Região espectral entre 1200 a 1750 cm<sup>-1</sup></i> . . . . .	82
4.4.4.5	<i>Região espectral entre 2750 a 3120 cm<sup>-1</sup></i> . . . . .	83
4.5	<b>Propriedades vibracionais do ácido succínico em função da pressão</b> . . . . .	84
4.5.1	<i>Espectroscopia Raman em altas pressões</i> . . . . .	85
4.5.1.1	<i>Região espectral entre 75 a 650 cm<sup>-1</sup></i> . . . . .	85
4.5.1.2	<i>Região espectral entre 650 a 1200 cm<sup>-1</sup></i> . . . . .	88
4.5.1.3	<i>Região espectral entre 1400 a 1800 cm<sup>-1</sup></i> . . . . .	89
4.5.1.4	<i>Região espectral entre 2800 a 3200 cm<sup>-1</sup></i> . . . . .	90
5	<b>CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS</b> . . . . .	93
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	95
	<b>APÊNDICE A –OSCILADOR HARMÔNICO QUÂNTICO</b> . . . . .	102
	<b>APÊNDICE B –MODOS RAMAN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA</b> . . . . .	107
	<b>APÊNDICE C –MODOS RAMAN EM FUNÇÃO DA PRESSÃO</b> . . . . .	109

## 1 INTRODUÇÃO

Os ácidos orgânicos desempenham um papel fundamental em inúmeros processos biológicos, sendo encontrados em uma variedade de organismos vivos. Eles são essenciais para o metabolismo, atuando na regulação do equilíbrio ácido-base do corpo e na síntese de moléculas vitais, tais como aminoácidos e proteínas, indispensáveis para a estrutura e função celular. Além disso, exercem influência sobre características organolépticas, como a coloração, o paladar e o aroma de frutas e vegetais, entre outras funções (Chahardoli *et al.*, 2020).

Devido à sua relevância biológica, os ácidos orgânicos têm despertado o interesse de muitos grupos de pesquisa, assim como de iniciativas privadas, que se dedicam a estudos em estado sólido. Esses estudos visam explorar uma variedade de propriedades físicas e químicas que podem ser aplicadas em diversos campos da ciência e tecnologia (Klinke *et al.*, 2006; Tozawa *et al.*, 2009). Além do potencial tecnológico, esses materiais apresentam fenômenos intrigantes quando cristalizados, que são de grande interesse para as ciências básicas (Física, Química e Biologia), pois ajudam na compreensão de processos físicos importantes.

Nos cristais de ácidos orgânicos, existem forças de coesão de curto e longo alcance, como as ligações de hidrogênio e interações de van der Waals, que são importantes para a estabilidade supramolecular<sup>1</sup> das estruturas cristalinas desses materiais nas suas fases sólidas. Embora sejam bem menos intensas que as interações coulombianas e covalentes, essas forças de coesão são complexas e permitem manter as moléculas em uma configuração periódica na estrutura cristalina, resultando em uma variedade de formas estruturais diferentes. Dessa forma, o conhecimento da manipulação dessas ligações tem várias aplicações, incluindo engenharia de cristais, organogeleração, cristais líquidos e ciência de polímeros (Petit *et al.*, 2009).

Nesse contexto, as técnicas de espectroscopia vibracional, como Raman e infravermelho, são amplamente utilizadas para estudar cristais moleculares, fornecendo informações detalhadas sobre a conformação molecular e a natureza das forças de coesão presentes nas estruturas cristalinas. Além dessas técnicas vibracionais, o emprego de difração de raios X e de nêutrons permite estudar as estruturas dos cristais, caracterizando-os conforme os sistemas cristalinos possíveis na natureza. Atualmente, numerosos ácidos carboxílicos carecem de uma caracterização detalhada, particularmente no que se refere às suas propriedades estruturais e vibracionais sob diferentes condições termodinâmicas.

---

<sup>1</sup> O termo “supramolecular” em química refere-se a estruturas mais complexas do que uma única molécula, compostas por muitas moléculas.

O interesse por estudos dessa natureza reside na capacidade de compreender como esses materiais se comportam em ambientes extremos, o que pode revelar informações cruciais sobre a estabilidade estrutural. Esses estudos podem fornecer dados valiosos sobre a dinâmica molecular e as possíveis transições de fase, além de possibilitar a identificação de novos polimorfos com propriedades únicas. Esse conhecimento é fundamental para a aplicação desses materiais em diversos setores, como na medicina e farmacologia, onde a descoberta de novos polimorfos pode levar ao desenvolvimento de fármacos com características melhoradas e novas aplicações (Ward *et al.*, 2023).

Este estudo focaliza-se no ácido succínico, também conhecido como ácido butano-dióico. Este composto é destacado no relatório do Departamento de Energia dos Estados Unidos (EUA) como um dos produtos químicos de maior valor agregado obtidos a partir da biomassa, devido ao seu potencial para se tornar um importante bloco de construção para a síntese de produtos químicos especiais e mercadorias (Werpy; Petersen, 2004).

O objetivo desta dissertação é investigar a fase  $\beta$  do ácido succínico sob condições extremas de temperatura e pressão, utilizando espectroscopia Raman e difração de raios X para a caracterização detalhada do material. Além disso, serão realizadas análises complementares empregando técnicas termoanalíticas, como Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA), bem como difração de raios X em monocristal a baixas temperaturas.

Para alcançar esses objetivos, esta dissertação, além deste capítulo introdutório, está estruturada da seguinte forma: no Capítulo 2, apresenta-se uma revisão abrangente da literatura relativa aos ácidos carboxílicos e aos métodos de estudo das vibrações moleculares. O Capítulo 3 descreve detalhadamente os diferentes métodos experimentais e computacionais utilizados, incluindo as especificações dos equipamentos e as condições experimentais. No Capítulo 4, são apresentados os resultados experimentais e computacionais obtidos em condições ambiente para o cristal de ácido succínico, além dos resultados sob variações de temperatura e pressão, acompanhados de uma discussão sobre as possíveis mudanças estruturais observadas. As conclusões e perspectivas futuras são abordadas no Capítulo 5. Finalizando a dissertação, são apresentados alguns apêndices que desenvolvem aspectos teóricos e os resultados de ajustes lineares e quadráticos dos experimentos em condições extremas realizados.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

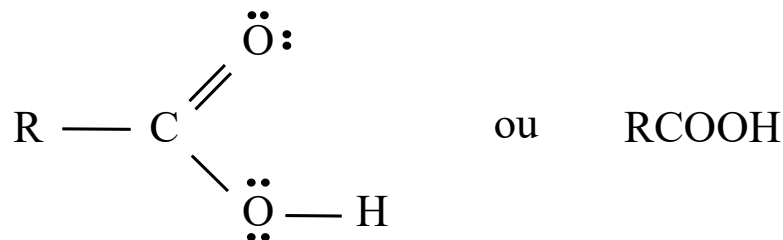
Neste capítulo, resgatam-se conceitos pertinentes utilizados para a produção deste trabalho, bem como se possibilita uma descrição das ideias essenciais para o entendimento dos resultados que serão apresentados e discutidos nos capítulos posteriores, tais como ácidos carboxílicos, ligações de hidrogênio, redes cristalinas, espectroscopia vibracional e efeitos da pressão e temperatura nos espectros Raman em sólidos cristalinos.

### 2.1 Ácidos carboxílicos: definições, propriedades físicas e químicas

Os ácidos têm sido reconhecido como componentes presente em materiais biológicos desde os primórdios e são amplamente encontrados na natureza. Ácidos como o fórmico e o acético foram isolados em formas relativamente puras nos estágios iniciais da ciência (Moreno; Peinado, 2012). O ácido fórmico, um líquido incolor de cheiro irritante, é produzido por formigas, sendo responsável pela sensação de dor após uma picada, devido à sua injeção na pele. Já o ácido acético, responsável pelo sabor azedo do vinagre, é produzido por bactérias que oxidam o álcool étílico do vinho (Solomons *et al.*, 2018).

O grupo carboxila (COOH), característico desta família de ácidos orgânicos e ilustrado na Figura 1, é definido pela presença do grupo carbonila (C=O) e de um grupo hidroxila (OH). Esses grupos estão localizados em uma das extremidades de um radical, rotulado por R, que podem ser um átomo de hidrogênio, uma alquila, alcila ou um anel aromático. Ácidos com um único grupo carboxila são chamados de ácidos monocarboxílicos ou ácidos graxos, enquanto aqueles com dois grupos são conhecidos como ácidos dicarboxílicos (Nelson; Cox, 2022).

Figura 1 – Estrutura de um ácido carboxílico.



Fonte: Adaptado da referência (Nelson; Cox, 2022).

A nomenclatura desses ácidos segue as regras da IUPAC. Ácidos de cadeia linear são nomeados alterando o sufixo 'o' no hidrocarboneto correspondente para o sufixo 'óico' e adicionando a palavra 'ácido'. O átomo de carbono do grupo carboxila (COOH) é nume-

rado como número 1, e os carbonos adjacentes presentes na cadeia alifática são enumerados sequencialmente ou rotulados por letras gregas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e etc. No entanto, a nomenclatura de compostos orgânicos ainda conserva nomes anteriores à elaboração dessas regras. Esses nomes são frequentemente referidos na literatura às suas fontes das quais foram inicialmente isolados.

Os ácidos biológicos mais comuns, presentes no cotidiano, são compostos orgânicos de cadeia curta. O ácido fórmico, por exemplo, é utilizado como fixador de pigmentos e corantes em tecidos, enquanto o ácido acético, principal componente do vinagre, serve como matéria-prima na produção de polímeros e essências artificiais. Além disso, os ácidos carboxílicos de cadeia alongada possuem odores desagradáveis. Por exemplo, os caprinos exalam um forte odor devido à vaporização dos ácidos caproico, caprílico e cáprico. Entretanto, em pequenas concentrações, os ácidos carboxílicos são responsáveis por muitas fragrâncias. Ácidos como o benzóico, cinâmico (3-fenil-2-propenóico), mirístico (tetradecanóico) e isovalérico (3-metilbutanóico) estão presentes em óleos essenciais, que são óleos voláteis, odoríferos e de origem vegetal (Fiorucci *et al.*, 2002). A Tabela 1 lista os nomes IUPAC, fórmulas moleculares, pontos de fusão e ebulição de alguns ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos.

Tabela 1 – Nome IUPAC, pontos de fusão, ebulição e fórmulas moleculares de alguns ácidos carboxílicos.

<b>Ácidos monocarboxílicos</b>				
Nome do ácido	Nome IUPAC	Fórmula molecular	P. Fusão (°C)	P. Ebulição (°C)
Fórmico	Ácido Metanóico	HCOOH	8	101
Acético	Ácido Etanóico	CH <sub>3</sub> COOH	17	118
Propiônico	Ácido Propanóico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-21	141
Butírico	Ácido Butanóico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-5	164
Valérico	Ácido Pentanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	-34	187
Caproico	Ácido Hexanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	-3	205
Caprílico	Ácido Octanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	17	239
Cáprico*	Ácido Decanóico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	31	269
<b>Ácidos dicarboxílicos</b>				
Nome do ácido	Nome IUPAC	Fórmula molecular	P. Fusão (°C)	P. Ebulição (°C)
Oxálico*	Ácido etanodióico	HOOC—COOH	189	Se decompõe
Malônico*	Ácido propanodióico	HOOC—(CH <sub>2</sub> )—COOH	132-135	Se decompõe
Succínico*	Ácido butanodióico	HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COOH	184-186	235
Glutárico*	Ácido pentanodióico	HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —COOH	95-98	303
Adípico*	Ácido hexanodióico	HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —COOH	151-154	340

Os ácidos sólidos à temperatura ambiente estão marcados com asterisco (\*).

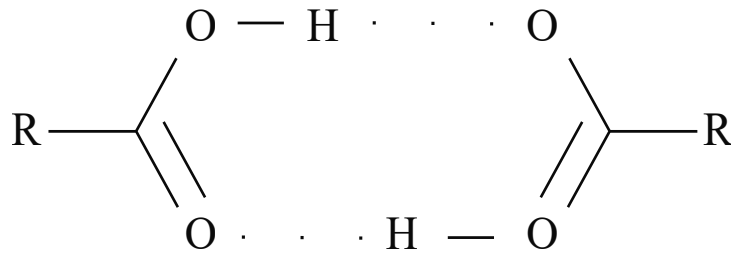
Fonte: Adaptado da referência (Fiorucci *et al.*, 2002).

Em temperatura ambiente, os ácidos monocarboxílicos com até nove átomos na cadeia de carbono encontram-se no estado líquido. Quando solidificados, assumem uma coloração

esbranquiçada e uma textura cerosa, assemelhando-se à cera. Por outro lado, no estado líquido, apresentam-se incolores (Solomons *et al.*, 2018).

Outra característica desses compostos orgânicos é sua natureza de ácidos fracos quando comparados aos ácidos inorgânicos, como o ácido clorídrico. Esses compostos são altamente polares e propensos a interações entre si ou com outras moléculas por meio de ligações de hidrogênio, formando estruturas de dímeros (Nelson; Cox, 2022) que é dado na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura de um dímero de ácido carboxílico.



Fonte: Adaptado da referência (Nelson; Cox, 2022).

Em química, um dímero é uma molécula composta por duas unidades semelhantes ou monômeros unidos. Ele representa um caso particular de um polímero que, em alguns casos, é suficientemente estável para existir na fase gasosa. Um exemplo disso é o ácido acético, que forma um dímero na fase gasosa, onde as unidades menores são mantidas unidas por ligações de hidrogênio (Karle; Brockway, 1944). Além disso, os dímeros de ácidos carboxílicos são considerados um modelo de sistema no estudo do comportamento das ligações de hidrogênio, devido à presença frequente de ligações de hidrogênio cíclicas entre os grupos carboxílicos em cristais orgânicos (Flakus *et al.*, 2015).

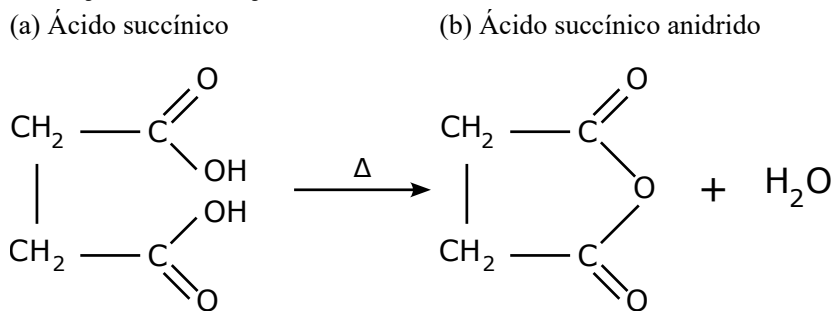
Devido à formação de dímeros, os pontos de fusão e ebulição dos ácidos dicarboxílicos aumentam à medida que a cadeia de carbonos cresce, sendo mais elevados do que os dos hidrocarbonetos de peso molecular similar. Adicionalmente, a capacidade do grupo carboxila em trocar íons ( $\text{H}^+$ ) com moléculas de água confere uma alta solubilidade a esses compostos, sendo os quatro primeiros ácidos dicarboxílicos solúveis em água em qualquer proporção. No entanto, à medida que a cadeia de carbonos se alonga, suas características predominam, e a capacidade de dissolução do composto em solventes polares diminui (Solomons *et al.*, 2018).

Os ácidos dicarboxílicos são dipróticos devido à presença de dois grupos carboxila, cada um capaz de ionizar independentemente, ou seja, pode doar dois prótons ( $\text{H}^+$ ) em solução. O primeiro grupo carboxila geralmente é mais ácido que o segundo, especialmente quando estão próximos, devido ao efeito indutivo eletrônico-aceptor do segundo grupo carboxila, que

estabiliza o grupo ionizado e aumenta sua acidez (Nelson; Cox, 2022).

A presença da estrutura dipolar da ligação dupla (C=O) no íon carboxila ajuda a estabilizar a carga negativa que surge durante a ionização do grupo carboxila. Quando há a formação de um íon carboxila, pode ocorrer uma diminuição na acidez do segundo grupo carboxila devido à repulsão eletrostática entre as duas cargas negativas presentes no íon dicarboxila. Esse efeito de repulsão tende a ser menos pronunciado à medida que aumenta o comprimento da cadeia entre os grupos carboxila (Nelson; Cox, 2022).

Figura 3 – Ilustração da formação do ácido succínico anidrido.



Fonte: Adaptado da referência (Moreno; Peinado, 2012).

Todos os ácidos dicarboxílicos são estáveis na presença de agentes oxidantes, exceto o ácido oxálico, que pode ser oxidado a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) devido à presença de dois grupos hidroxila nas posições do carbono  $\alpha$ . Enquanto que, ácidos com um segundo grupo carboxila nas posições  $\gamma$  ou  $\delta$  podem formar anidridos cíclicos, como o ácido succínico ilustrado na Figura 3. A desidratação entre os dois grupos carboxila é favorecida pelo aumento da temperatura, promovendo a formação de anidridos cíclicos (Moreno; Peinado, 2012).

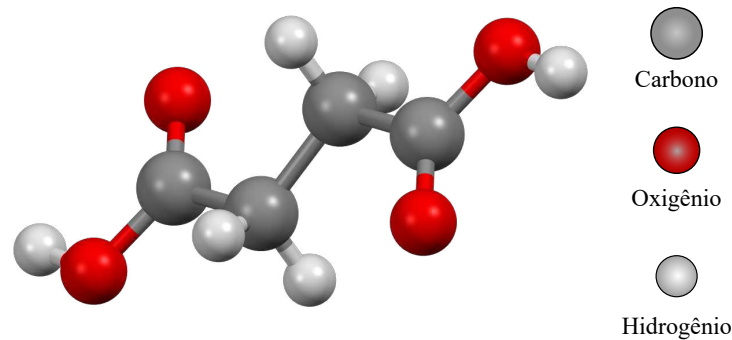
### 2.1.1 Ácido succínico

O ácido succínico (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>), derivado da palavra latina *succinum*, que significa âmbar, pertence à classe dos ácidos dicarboxílicos. Sua descoberta remonta a 1546, quando Georgius Agricola o isolou por meio da destilação seca (aquecimento a vácuo) do âmbar (Goldberg; Rokem, 2009). A estrutura molecular do ácido succínico está ilustrada na Figura 4. Esta molécula é simétrica, formando cristais transparentes, inodoros e de sabor azedo.

Esse ácido é amplamente distribuído na natureza, sendo encontrado principalmente no âmbar (3-8% em peso), em tecidos vegetais, animais e micro-organismos. Além disso, desempenha um papel significativo no metabolismo intermediário, particularmente no ciclo do ácido tricarboxílico (TCA) e na via do glioxilato, ambos processos importantes para a obtenção



Figura 4 – Estrutura molecular do ácido succínico.



Fonte: Produzida pelo autor utilizando o *software* Mercury.

de energia pelos organismos vivos (Goldberg; Rokem, 2009).

O ácido succínico é uma plataforma química versátil, com ampla aplicação nas indústrias alimentícia, química, farmacêutica e energética. Ele é utilizado para intensificar o sabor em alimentos, sintetizar medicamentos e produzir plásticos biodegradáveis. Além disso, desempenha um papel central na fabricação de surfactantes, detergentes, solventes e bioetanol — uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis —, destacando sua importância econômica e ambiental (Zeikus *et al.*, 1999).

Na última década, o ácido succínico tem atraído significativa atenção da comunidade científica. Suas aplicações incluem o uso como agente de co-cristalização na síntese de co-cristais com moléculas orgânicas (Issa *et al.*, 2012), na síntese de novos poliésteres elásticos (Baharu *et al.*, 2015) e como agente de lixiviação na extração de lítio (Li) e cobalto (Co) de baterias de íons-lítio usadas (Li *et al.*, 2015), entre outras aplicações relacionadas à química verde.

A estrutura cristalina do ácido succínico apresenta dois polimorfos distintos, bem estabelecidos na literatura, com diferentes arranjos de empacotamento e padrões de ligações de hidrogênio. A fase  $\beta$ , estável à temperatura ambiente, possui uma estrutura monoclinica, inicialmente descrita por Verweel em 1938 (Verweel; MacGillavry, 1938). Estudos posteriores, como de Morrison em 1949 (Morrison; Robertson, 1949), forneceram mais detalhes sobre a estrutura molecular, e Broadley, em 1959, realizou o refinamento tridimensional dessa estrutura (Broadley *et al.*, 1959). Já em temperaturas superiores a 137°C, esse ácido se apresenta na fase  $\alpha$  caracterizado por uma estrutura cristalina triclinica (Rieck, 1944).

Além desses polimorfos, o ácido succínico pode cristalizar na forma anidra, ou seja, sem moléculas de água (H<sub>2</sub>O), sendo isomorfo ao anidrido do ácido maleico. A estrutura cristalina ortorrômbica dessa forma foi determinada e refinada por difração de raios X tridimensional por Ehrenberg em 1965 (Ehrenberg, 1965).

Recentemente, um novo polimorfo conformacional do ácido succínico foi identificado durante um estudo de co-cristalização de um dipeptídeo de leucina com o ácido succínico na fase  $\beta$ . Esta nova fase, denominada  $\gamma$ , foi encontrada concomitantemente com a fase  $\beta$ . Segundo Paolo Lucaioli e colaboradores, a estrutura cristalina da fase  $\gamma$  é monoclinica, apresentando uma geometria torcida mais estável do que a fase  $\beta$ , embora seja menos estabilizada por interações intermoleculares (Lucaioli *et al.*, 2018).

## 2.2 Ligações de hidrogênio

Os cristais orgânicos são compostos por moléculas organizadas em um arranjo periódico, unidas por uma variedade de interações que podem ocorrer tanto entre moléculas (intermoleculares) quanto dentro das próprias moléculas (intramoleculares).

Essas interações intramoleculares desempenham um papel crucial na coesão das estruturas cristalinas e nas propriedades do estado sólido, que pode envolver a doação/recebimento, compartilhamento e deslocamento de elétrons entre átomos. Essas ligações são denominadas iônicas, covalentes e metálicas, respectivamente, sendo caracterizadas por uma alta energia de ligação na ordem de algumas dezenas de quilojoules por mol ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) (Omar, 1999).

Por sua vez, as interações intermoleculares são de natureza diferente, sendo de curto alcance e direcionais, como as ligações de hidrogênio, ou de longo alcance e formalmente não direcionais, como as forças de van der Waals. Todas essas interações desempenham papéis importantes no reconhecimento molecular e na formação de complexos. As propriedades físicas e, às vezes, químicas das formas sólidas reais são derivadas da interação complexa entre essas diversas interações (Omar, 1999).

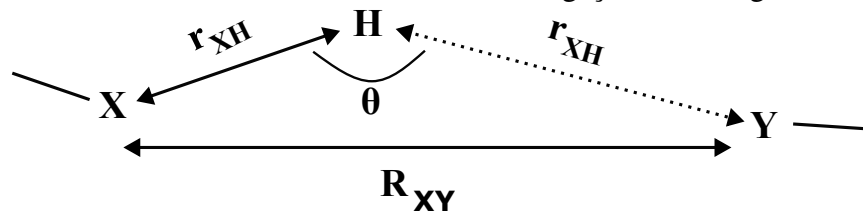
As primeiras referências ao conceito de ligação de hidrogênio remontam ao início do século XX, no entanto, a definição de uma ligação de hidrogênio ainda é debatida devido à complexidade do fenômeno (Kemsley, 2010). Um ponto de partida tradicional é fornecido por Linus Pauling em seu livro “The Nature of the Chemical Bond” publicado em 1939, que define uma ligação de hidrogênio como uma interação principalmente iônica formada entre dois átomos eletronegativos, onde o átomo de hidrogênio é atraído por ambos os átomos, agindo assim como uma ponte entre eles (Pauling, 1960). Esta definição, inclui ligações de hidrogênio do tipo  $\text{N-H} \cdots \text{O}$ ,  $\text{O-H} \cdots \text{O}$  e  $\text{F-H} \cdots \text{F}$ . Posteriormente, foram encontradas evidências de outras ligações dessa natureza, como  $\text{C-H} \cdots \text{O}$  (Sutor, 1962) e  $\text{O-H} \cdots \pi$  (Murakami; Fujishiro, 1967), que são hoje universalmente aceitas.

O primeiro livro sobre ligações de hidrogênio foi publicado apenas em 1960 por Pimentel e McClellan. Nele os autores desenvolveram uma definição mais abrangente:

Uma ligação de hidrogênio existe entre o grupo funcional, X–H, e um átomo ou um grupo de átomos, Y, na mesma molécula ou em outra molécula, quando (a) há evidências de formação da ligação (associação ou quelação); (b) há evidência que esta nova ligação unindo X–H e Y envolve especificamente um átomo de hidrogênio já ligado a X (Pimentel; McClellan, 1960, p.6)

A intensidade das ligações de hidrogênio varia conforme as propriedades do doador X–H e do receptor Y, o ambiente e o ângulo de interação. Uma maneira de visualizar e caracterizar as ligações de hidrogênio é considerando parâmetros estruturais obtidos principalmente por difrações de raios X e de nêutrons ou, para a fase gasosa, por difrações de elétrons (Hadzi; Detoni, 1979). Um desenho geométrico da ligação de hidrogênio é mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Parâmetros moleculares caracterizando a ligação de hidrogênio.



Fonte: Adaptado da referência (Hadzi; Detoni, 1979).

As ligações de hidrogênio, especificamente do tipo O–H···O, são usualmente categorizadas com base no comprimento da ligação,  $R$ . As ligações são consideradas longas (ou fracas) quando  $R$  excede 2,8 Å, intermediárias quando  $R$  está entre 2,6 Å e 2,8 Å, e curtas (ou fortes) quando  $R$  é menor que 2,6 Å. No entanto, para uma descrição mais completa, é necessário considerar a posição do próton. Isso implica no conhecimento das distâncias  $r_{XH}$  e  $r_{HY}$ , além do ângulo  $\theta$ . Um critério comum para identificar a presença de uma ligação de hidrogênio é quando o comprimento  $R_{XY}$  é menor que a soma dos raios de van der Waals correspondentes. Para os átomos OHO, essa soma é aproximadamente 3,4 Å. As ligações OHO mais curtas observadas em estudos têm um comprimento de cerca de 2,4 Å (Hadzi; Detoni, 1979).

Dessa forma, as ligações de hidrogênio abrangem uma ampla escala, indo desde ligações fortes, comparáveis às ligações covalentes, até ligações mais fracas, assemelhando-se às forças de van der Waals. Embora sejam relativamente fracas, representando cerca de um décimo da intensidade das ligações covalentes, elas desempenham um papel crucial na manutenção de estruturas biológicas, como o DNA, e em fenômenos naturais notáveis, como o comportamento anômalo da água (Jeffrey, 1997). Em suma, elas são fundamentais para a viabilidade da vida como a conhecemos.

Outra questão de destaque reside no fato de que a formação de ligações de hidrogênio em um sólido cristalino acarreta em alterações significativas nos parâmetros físico-químicos. Estas ligações podem influenciar a massa, dimensões, geometria e arranjo dos átomos, bem como a estrutura eletrônica dos grupos funcionais. Ademais, é frequente observar transformações nas frequências dos grupos funcionais nos espectros de infravermelho e Raman, variações nos pontos de solidificação e ebulição, discrepâncias na solubilidade devido às interações de hidrogênio entre solvente e soluto, e modificações nas propriedades dielétricas e condutividades elétricas, entre outras (Pimentel; McClellan, 1960).

### **2.3 Estrutura cristalina**

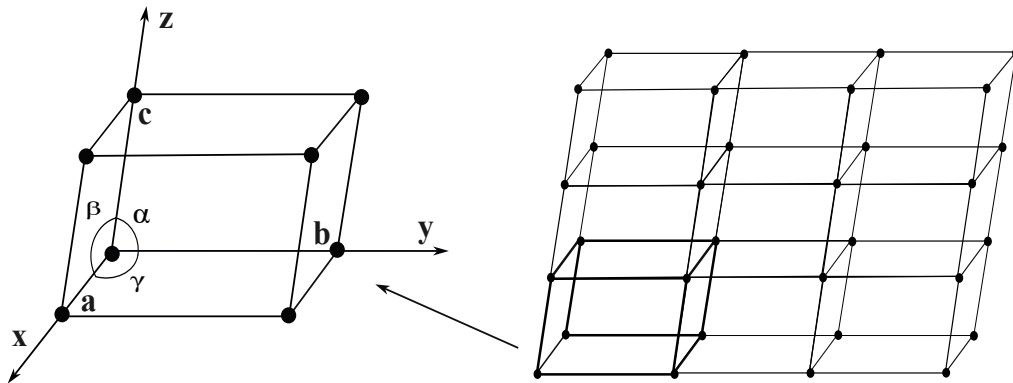
Os cristais são frequentes na natureza, presentes em uma variedade de substâncias como quartzo, diamante, rochas de sal e na maioria dos metais. Historicamente, os cristais têm cativado a humanidade devido aos seus padrões de simetria e à diversidade de cores que exibem.

Até o século XVIII, a crença predominante era de que os cristais de quartzo eram água solidificada, incapaz de retornar ao seu estado líquido natural. Essa associação entre gelo e cristais remonta à antiguidade, quando Aristóteles os denominava de 'Krystallos' em grego, fazendo alusão ao gelo. Os romanos latinizaram o termo para 'Cristallus', conforme relatado por Plínio, o Velho, em prismas hexagonais. Posteriormente, em 1611, Johannes Kepler observou a simetria dos flocos de neve, refletindo o arranjo das moléculas de água. Essa conexão entre a água solidificada e os cristais impulsionou o desenvolvimento da cristalografia ao longo da história. A cristalografia, disciplina que se dedica ao estudo dos sólidos cristalinos, foi formalizada como ciência no início do século XIX por René-Just Haüy, na França, com a descoberta da lei geométrica da cristalização. Contudo, somente no século XX, com a descoberta dos raios X, o conhecimento acerca dos sólidos foi substancialmente ampliado e a existência de partículas reais na escala atômica foi comprovada, corroborando a hipótese atômica do filósofo grego Demócrito (Carvalho, 1997).

Materiais sólidos cristalinos são caracterizados por uma organização altamente estruturada. As moléculas são arranjadas de forma precisa em uma grade tridimensional que se repete através de translações. Assim, as estruturas cristalinas são compostas por blocos estruturais que se empilham em todas as direções, formando uma rede na qual as moléculas nas unidades estruturais repetidas são consideradas pontos. Esta rede é concebida como infinitamente extensa. Os pontos da rede se ligam para constituir células unitárias que são os menores agrupamentos de

átomos que exibem a simetria geral da estrutura cristalina (Ashcroft; Mermin, 2011). A rede completa pode ser construída repetindo a célula unitária em três dimensões. Uma representação da célula unitária é mostrada na Figura 6. Ela é um paralelepípedo definido por arestas de comprimento  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$ , e três ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . O número de moléculas na célula unitária é indicado como  $Z$ . O número de moléculas na célula unitária é indicado como  $Z$ .

Figura 6 – Esquema de uma célula unitária.



Fonte: Adaptado da referência (Omar, 1999).

A rede cristalina pode ser descrita matematicamente como o conjunto de todos os pontos alcançados pela combinação linear dos vetores de posição:  $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ , onde  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ , e  $\mathbf{a}_3$  são vetores primitivos não coplanares e não necessariamente ortogonais, e  $(n_1, n_2, n_3)$  é uma tripla de números inteiros. A escolha dos vetores primitivos não é única, refletindo a simetria translacional da rede cristalina expressa pela equação. Usualmente, a escolha é feita para aproveitar as simetrias existentes (Ashcroft; Mermin, 2011).

Toda estrutura cristalina pode sofrer operações de simetria que preservam a rede. Essas operações são classificadas como simórficas, onde translações e operações de simetria mantêm um ponto fixo na rede, ou não-simórficas, como rotações helicoidais (ou eixos de parafuso) e reflexões deslizantes (ou planos de deslizamento) (Ashcroft; Mermin, 2011).

Na definição de uma rede cristalina com três vetores primitivos, podem surgir células unitárias de diversas geometrias, dependendo das dimensões e orientações dos vetores. Atribuir valores específicos aos comprimentos axiais e aos ângulos resulta em células unitárias de variadas formas e, conseqüentemente, em diversas redes de pontos, uma vez que os pontos ocupam os vértices da célula primitiva. Devido às restrições impostas pelas simetrias de rotação e reflexão nos parâmetros da célula unitária, existem apenas sete tipos de sistemas cristalinos possíveis para abranger todas as redes de pontos, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Sistemas cristalinos com seus parâmetros de células e restrições.

Sistema cristalino	Restrição na célula unitária	Simetria essencial
Triclínico	Nenhum	Nenhum - mas pode ter um centro de inversão
Monoclínico	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	Uma rotação de 2 vezes e/ou espelho (perpendicular)
Ortorrômbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Três rotações de 2 vezes e/ou espelhos (mutuamente ortogonais)
Tetragonal	$a = b; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Uma rotação de 4 vezes $C_4$
Trigonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	Uma rotação de 3 vezes $C_3$
Hexagonal	$a = b; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	Uma rotação de 6 vezes $C_6$
Cúbico	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Quatro eixos de rotação de três vezes

Fonte: Adaptado da referência (Omar, 1999).

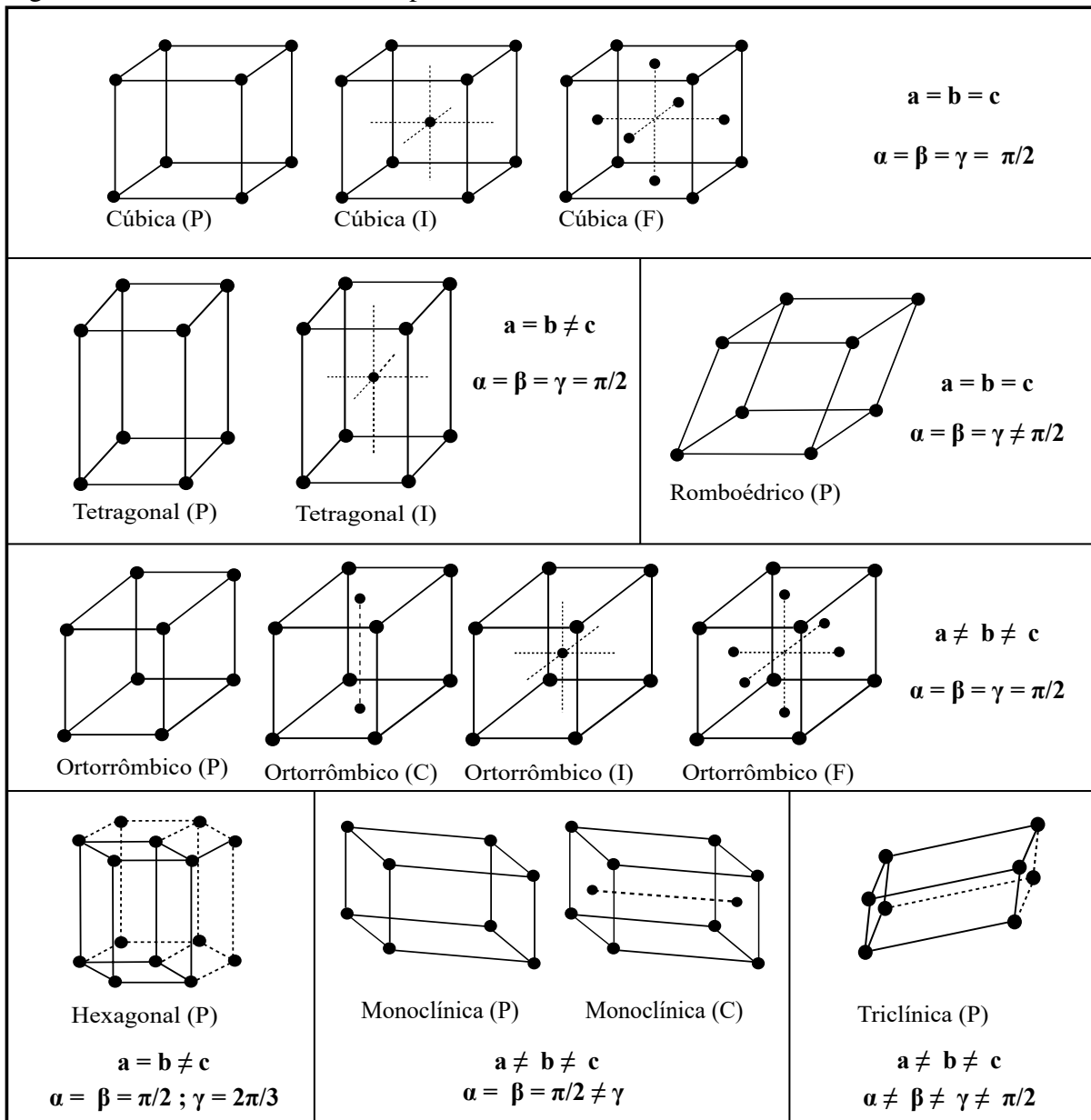
Dentro das sete estruturas cristalinas básicas, existem dois tipos de arranjos de rede: primitivo e não primitivo. Uma rede primitiva (P) é caracterizada por ter pontos de rede apenas nos vértices da célula unitária, enquanto uma rede não primitiva inclui pontos de rede não apenas nos vértices, mas também em outras regiões da célula unitária, como nas faces ou até mesmo dentro dela. As redes não primitivas podem apresentar diferentes tipos de centros adicionais: centradas nas bases (A, B ou C), centradas nas faces (F) com um ponto de rede no centro de cada face, centradas no corpo (I) com um ponto de rede no centro da célula unitária (Omar, 1999).

Quando os sistemas cristalinos mencionados anteriormente são combinados com os tipos de rede, resultam em apenas 14 redes cristalinas possíveis. Essas redes são conhecidas como redes de Bravais, nomeadas em homenagem a Auguste J. Bravais no século XIX. A Figura 7 ilustra essas redes, correspondendo às sete formas de células unitárias dos diferentes sistemas cristalinos. Cada rede possui um centro de inversão, garantindo que todos os pontos na rede sejam equivalentes sob inversão (Ashcroft; Mermin, 2011).

Em uma molécula individual, as diferentes combinações de operações de simetria são chamadas de grupos pontuais, pois todos os elementos de simetria são referenciados a um ponto específico. No entanto, em um cristal, os elementos de simetria são distribuídos no espaço de acordo com a simetria translacional da rede. Portanto, esses conjuntos de operações de simetria são chamados de grupos espaciais. Existem 230 grupos espaciais possíveis; cada um representa uma combinação de elementos de simetria pontual e espacial que é consistente com os requisitos geométricos das redes tridimensionais. A estrutura cristalina completa pode ser determinada a partir da unidade assimétrica e suas operações de simetria do grupo espacial correspondente.

Cada grupo espacial é identificado por um símbolo composto por uma letra maiúscula que indica o tipo de rede de Bravais, seguida por números e letras minúsculas que representam a combinação de elementos de simetria presentes. Os eixos de rotação e parafuso são indicados por números, enquanto os planos de reflexão e deslizamento são representados por letras. Por

Figura 7 – As 14 redes de Bravais pertencentes aos 7 sistemas cristalinos.



Fonte: Adaptado da referência (Omar, 1999).

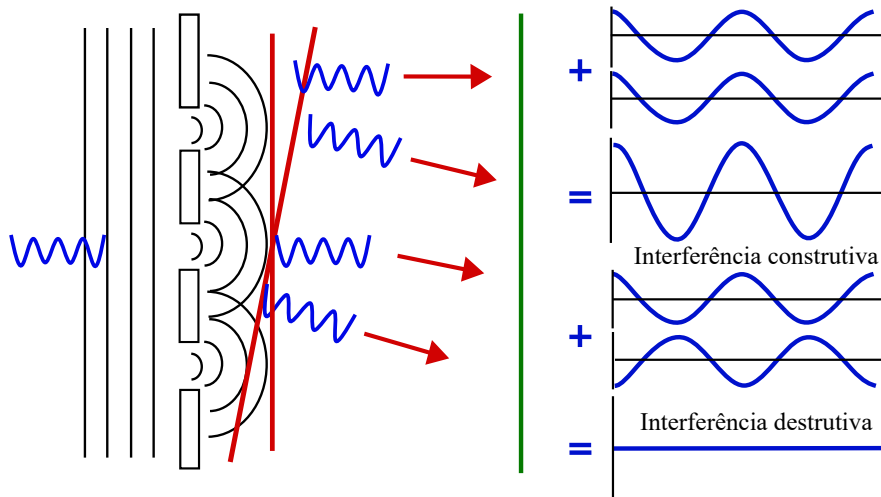
exemplo,  $P2_1/c$  é um grupo espacial comum, caracterizado por uma célula unitária primitiva com um eixo de parafuso ao longo do eixo b e um plano de reflexão perpendicular ao eixo b, com uma translação ao longo do eixo c (Oliveira, 2009).

## 2.4 Difração de raios X

A difração é um fenômeno que ocorre quando ondas interagem com fendas ou obstáculos cujas dimensões são comparáveis ao comprimento de onda incidente. Nesse processo, a onda se curva ou se espalha, formando padrões de luz e sombra chamados máximos e mínimos.

Este comportamento pode ser explicado pelo Princípio de Huygens-Fresnel, que afirma que cada ponto em uma frente de onda atua como uma fonte de ondas secundárias. As ondas secundárias geradas são coerentes e podem sofrer interferência construtiva ou destrutiva, dependendo de suas diferenças de fase resultantes dos diferentes percursos percorridos (Nussenzveig, 2014). Na Figura 8 está representado esquematicamente esses fenômenos.

Figura 8 – Difração e interferência.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A descoberta dos raios X por Wilhelm Conrad Röntgen em 1895, enquanto estudava a radiação do fluxo de elétrons produzida por tubos catódicos, possibilitou avanços significativos na análise de sólidos devido à capacidade dos raios X difratar em escalas muito menores do que a luz visível. Essa descoberta revolucionou vários campos científico, especialmente na medicina, com o seu uso na radiografia (Lima *et al.*, 2009).

Em 1912, Max von Laue e seus colaboradores demonstraram que os raios X incidentes sobre um cristal interagem de maneira específica, resultando em dispersões em direções particulares. Além disso, obtiveram o primeiro diagrama de difração do Sulfeto de Cobre (CuS). Esses experimentos não apenas confirmaram a natureza ondulatória dos raios X, mas também revelaram a estrutura periódica dos átomos em cristais, inaugurando uma nova técnica para a compreensão da estrutura da matéria (Lima *et al.*, 2009).

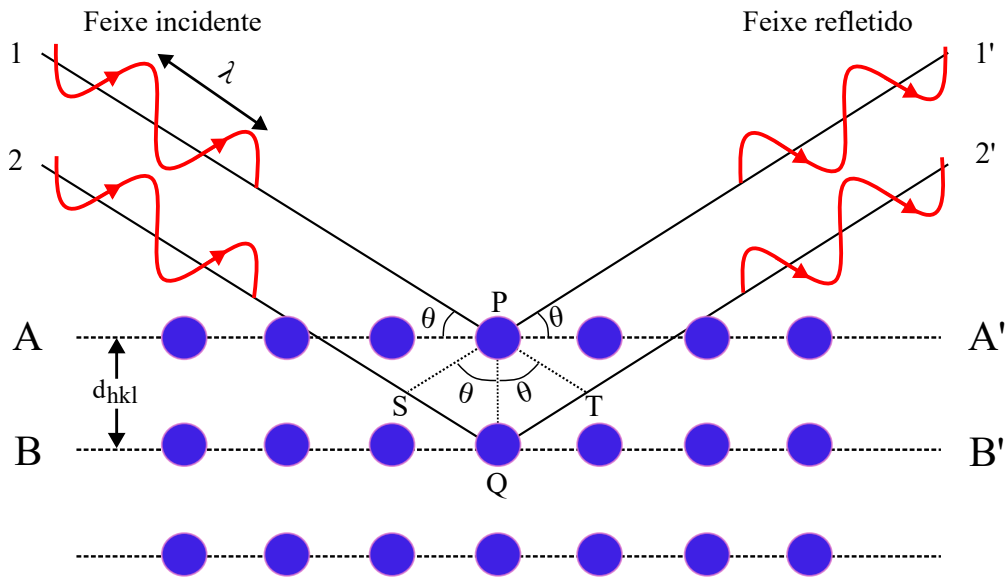
Os físicos W. H. e W. L. Bragg, seguindo uma abordagem alternativa à de Laue, conseguiram obter padrões de reflexão de raios X de estruturas cristalinas, tais como NaCl, KCl, KBr e KI. Eles introduziram a Lei de Bragg, a qual postula que a radiação incidente produz picos de alta intensidade, conhecidos como picos de Bragg, por meio de interferência construtiva. Em termos simples, a Lei de Bragg estabelece que para que ocorra interferência



construtiva, a diferença de caminho percorrido pelos raios refletidos deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Essa condição, intrinsecamente ligada à teoria das ondas, desempenha um papel fundamental na compreensão da difração de raios X (Ashcroft; Mermin, 2011).

Assim, quando um feixe de raios X monocromáticos incide na superfície de um cristal, ocorre a sua reflexão. No entanto, essa reflexão só acontece quando o ângulo de incidência possui determinados valores específicos, diretamente relacionados ao comprimento de onda e às constantes de rede do cristal. Portanto, é razoável explicar a seletividade da refletividade por meio de efeitos de interferência, semelhantes aos observados na óptica física.

Figura 9 – Difração de raios X e Lei de Bragg.



Fonte: Adaptado da referência (Cullity; Stock, 2014).

O modelo é representado na Figura 9, onde o cristal é representado por um conjunto de planos paralelos correspondentes aos planos atômicos. O feixe incidente é parcialmente refletido em cada um desses planos, que funcionam como espelhos. Os raios refletidos são coletados simultaneamente por um detector distante e interferem de acordo com os princípios da óptica física. A interferência é construtiva somente se a diferença entre os caminhos percorridos por quaisquer dois raios consecutivos for um múltiplo inteiro do comprimento de onda, isto é

$$\text{Diferença de caminho} = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $n$  um número inteiro positivo. A diferença de caminho,  $\Delta$ , entre os feixes incidentes 1 e 2, representados na Figura 9, será

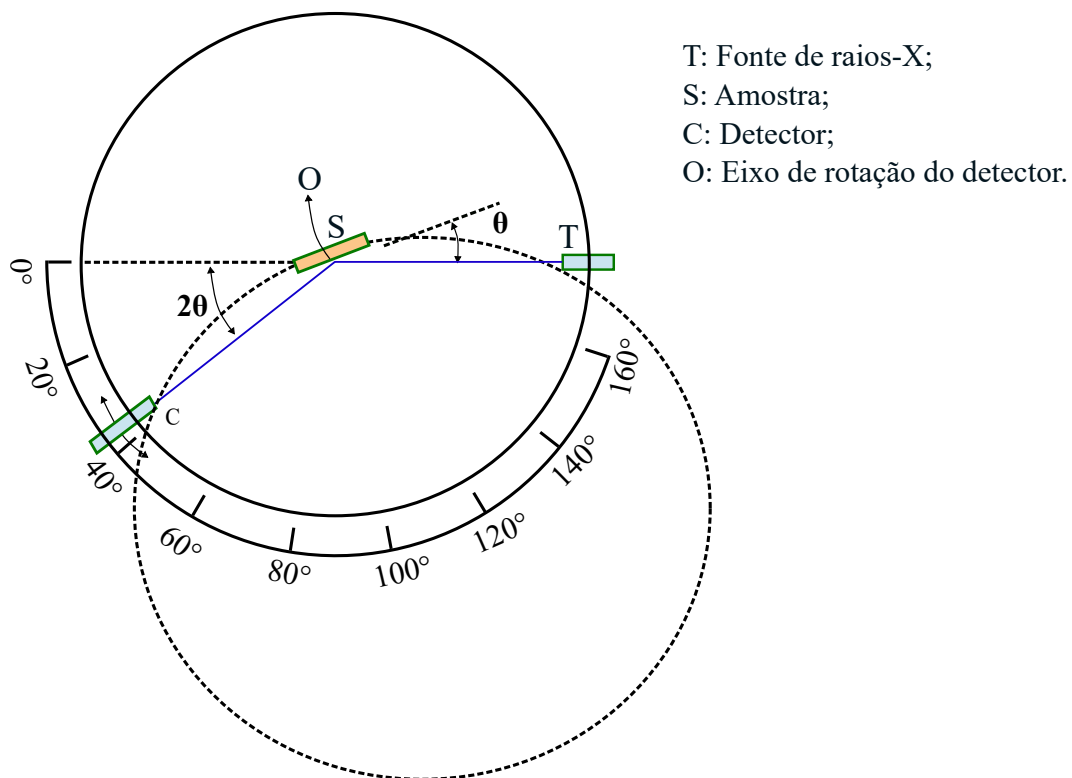
$$\Delta = \overline{SQ} + \overline{QT} = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (2.2)$$

As letras hkl representa os índices de Miller referentes aos planos cristalinos. Essa equação representa a Lei de Bragg. Os ângulos determinados pela Equação 2.2, para um determinado  $d_{hkl}$  e  $\lambda$ , são os únicos ângulos nos quais ocorre a reflexão. Em outros ângulos, os raios refletidos interferem destrutivamente uns com os outros e, conseqüentemente, o feixe refletido desaparece, ou seja, o feixe incidente atravessa os planos cristalinos sem ser perturbado.

Para analisar as propriedades de um cristal em termos das interferências construtivas, é comum utilizar o método do pó na difração de raios X. Nesse método, os materiais são pulverizados em pequenos cristalitos distribuídos aleatoriamente, permitindo a análise de todos os planos cristalinos durante a obtenção do difratograma. A orientação do material em relação ao feixe de raios X e ao detector segue os princípios da Lei de Bragg.

Na geometria de Bragg-Brentano, conforme ilustrada na Figura 10, o valor de  $\lambda$  da radiação se mantém constante enquanto o ângulo  $\theta$  realiza uma varredura em um certo intervalo. Durante a medição, o detector é girado em um ângulo  $2\theta$ . Quando a condição de Bragg (Equação 2.2) é satisfeita, ocorre um pico de intensidade correspondente em função de  $2\theta$ , indicando os planos cristalinos que estão sendo difratados.

Figura 10 – Representação esquemática da geometria Bragg-Brentano.



Fonte: Adaptado da referência (Cullity; Stock, 2014).

## 2.5 Espectroscopia vibracional

A espectroscopia vibracional abrange várias técnicas na ciência contemporânea, com destaque para a espectroscopia no infravermelho e a espectroscopia Raman. Essas técnicas são fundamentais para analisar as vibrações moleculares, fornecendo informações essenciais para a compreensão da estrutura molecular.

Essas técnicas não apenas revelam informações sobre as propriedades estruturais dos materiais, complementando a análise por difração de raios X, mas também oferecem informações valiosas sobre o comportamento das ligações intermoleculares e intramoleculares. Esses dados complementam e confirmam resultados obtidos por técnicas de difração de raios X, incluindo detalhes sobre transições de fase e configurações estruturais (Soares *et al.*, 2017).

Ambas as técnicas são complementares e necessárias para determinar os modos de vibração molecular. Embora algumas vibrações possam ser detectadas em ambas as técnicas, elas originam-se de processos distintos e seguem regras de seleção específicas. A espectroscopia Raman é mais adequada para investigar vibrações simétricas em grupos não polares, enquanto a espectroscopia no infravermelho, destaca-se na detecção de vibrações antissimétricas em grupos polares (Larkin, 2018).

As técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho permitem caracterizar as vibrações moleculares quanto à sua frequência, intensidade e forma da banda, revelando informações sobre as ligações químicas, em especial, as ligações de hidrogênio. Os níveis de energia vibracional são exclusivos para cada molécula e os espectros no infravermelho e Raman proporcionam uma 'impressão digital' singular de uma molécula específica. As frequências dessas vibrações dependem das massas do átomos, de sua disposição geométrica e da energia das ligações químicas, enquanto os espectros oferecem informações detalhadas sobre estrutura, dinâmica e conformação molecular.

Na molécula, os níveis de energia são discretizados e estão relacionados aos movimentos atômico. Essa energia total pode ser escrita em três componentes aditivas, em decrescente de energia: (i) os movimentos dos elétrons; (ii) a vibração dos átomos; (iii) a rotação das moléculas como um todo:

$$E_{total} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}. \quad (2.3)$$

Dessa forma, uma molécula isolada em um estado inicial de energia  $E_i$  pode absorver energia de um campo de radiação eletromagnético, resultando em uma mudança para um estado de energia

interna final  $E_f$ . De acordo com o princípio da conservação de energia, a radiação absorvida possui uma frequência  $\nu$  que satisfaz a condição de frequência de Bohr:

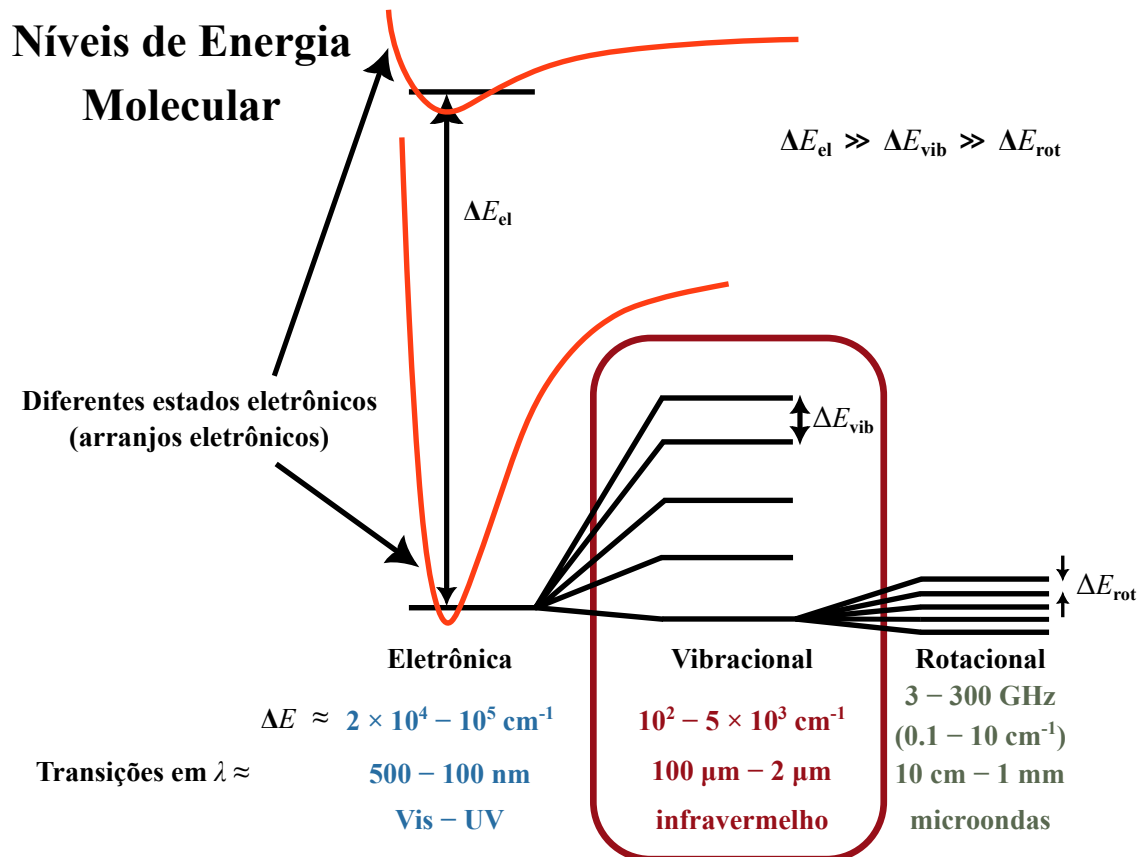
$$h\nu = E_f - E_i = \Delta E, \quad (2.4)$$

onde  $h$  representa a constante de Planck. Ou seja, um fóton pode ser absorvido quando sua energia  $h\nu$  está em ressonância com a energia interna molecular. Essa absorção ressonante resulta em uma transição da molécula de um nível de energia para outro. Na espectroscopia vibracional, é conveniente expressar a Equação 2.4 em termos do número de onda,  $\tilde{\nu}$ , dividindo-a por  $hc$ :

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_f}{hc} - \frac{E_i}{hc} = \frac{\Delta E}{hc} \Rightarrow \Delta E = hc\tilde{\nu}. \quad (2.5)$$

Assim, em um espectro Raman, o número de onda de cada linha espectral, medido em  $\text{cm}^{-1}$ , representa a diferença entre duas energias moleculares internas. Cada banda no espectro Raman representa uma vibração molecular específica, e seu deslocamento em relação à linha de base reflete essa diferença de energia (Bunker; Jensen, 2004).

Figura 11 – Espectro de absorção de uma molécula: eletrônico, vibracional e rotacional da esquerda para direita respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros de transições eletrônicas de energia ocorrem em várias regiões do espectro eletromagnético, incluindo raios X, ultravioleta e luz visível. Essas transições acontecem tão rapidamente que a distância internuclear não muda significativamente durante o processo (Sala, 2008). Além disso, os espectros vibracionais são encontrados na região do infravermelho, gerando diferentes bandas de absorção que estão associadas a estados vibracionais específicos. As transições de energia rotacional ocorrem na faixa de micro-ondas, e cada estado vibracional possui suas correspondentes bandas de energia rotacional. Os espectros de transições molecular é mostrado na Figura 11.

### 2.5.1 Modos normais de vibração

Sabe-se pela mecânica quântica que, mesmo em baixas temperaturas, os átomos em uma molécula estão em constante movimento devido à chamada 'energia de ponto zero' (ver derivação no Apêndice A). Entretanto, para fins de análise, pode-se aplicar um modelo clássico, no qual os átomos são representados como massas pontuais ligados por forças intramoleculares. Nesse modelo, os átomos realizam oscilações em torno de suas posições de equilíbrio, assemelhando-se ao comportamento de um sistema massa-mola.

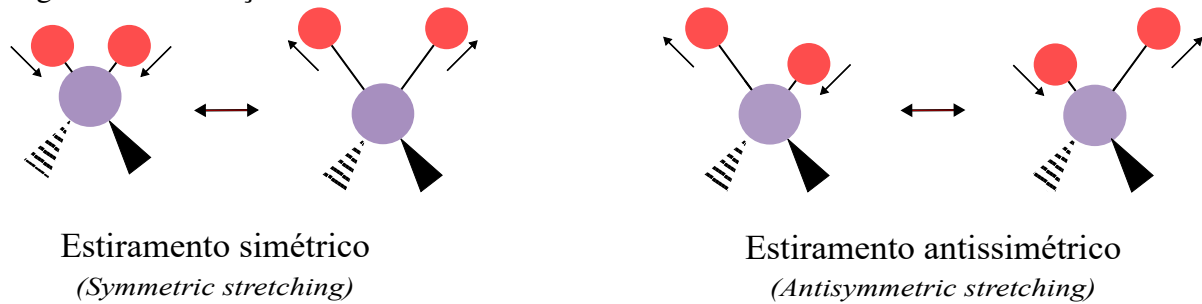
O número total de vibrações moleculares pode ser estimado considerando os graus de liberdade de cada átomo na molécula. Uma molécula com  $N$  átomos possui  $3N$  graus de liberdade, abrangendo movimentos de translação, rotação e vibração. Todas as moléculas, independentemente da linearidade, têm três graus de liberdade para movimento translacional. Em moléculas lineares, dois graus de liberdade são para rotação em torno dos eixos perpendiculares à ligação, deixando  $3N - 5$  graus de liberdade para vibração. Já em moléculas não lineares, há três graus de liberdade para rotação, resultando em  $3N - 6$  graus de liberdade para vibração. Essas vibrações são chamadas de modos normais, onde todos os átomos vibram simultaneamente com a mesma frequência natural ou ressonante (Maurya; Mir, 2019).

As vibrações moleculares podem ser divididas em dois principais tipos: deformações axiais, também conhecidas como estiramento da ligação (*stretching*), e deformações angulares (*angular bending*). Deformações axiais resultam de movimentos periódicos ao longo das ligações, causando mudanças nas distâncias entre átomos. Já as deformações angulares envolvem mudanças nos ângulos de ligação relativos a um conjunto arbitrário de coordenadas na molécula.

As deformações axiais podem ocorrer de duas formas distintas em relação ao eixo de ligação: simétrica ( $\nu_s$ ) e antissimétrica ( $\nu_{as}$ ). No modo de vibração simétrica ( $\nu_s$ ), todos os

átomos em uma ligação se movem de maneira sincronizada, aproximando-se ou afastando-se uns dos outros de forma simétrica. Já no modo de vibração antissimétrica ( $v_{as}$ ), os átomos em uma ligação se movem em direções opostas em relação um ao outro. A Figura 12 apresenta as vibrações de estiramento de moléculas não lineares.

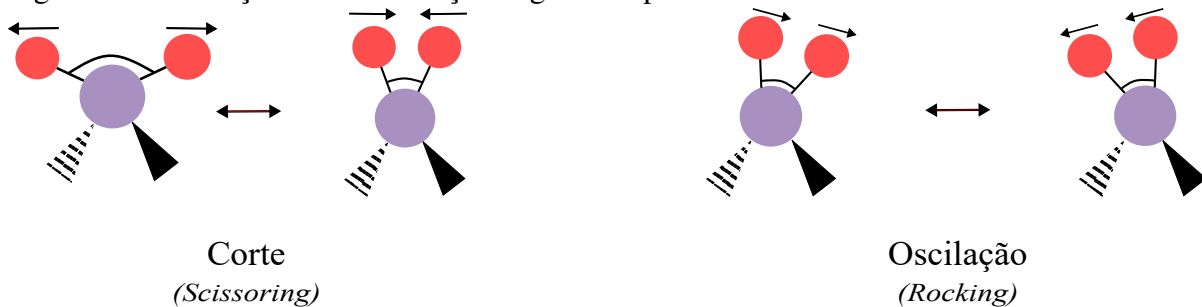
Figura 12 – Vibrações de estiramento de moléculas não lineares.



Fonte: Adaptado da referência (Lima, 2008).

Quanto às deformações angulares, estas podem ocorrer no plano ou fora do plano molecular. As deformações angulares que ocorrem no plano são denominadas como corte ou *scissoring* ( $\delta_s$ ), e oscilação ou *rocking* ( $\rho$ ). No modo de vibração corte ( $\delta_s$ ), os átomos na ligação movimentam-se na direção da mudança de ângulo. Por outro lado, no modo de vibração oscilação ( $\rho$ ), os átomos oscilam em fase sem mudar o ângulo da ligação. A Figura 13 apresenta as vibrações de deformação angular que ocorrem no plano para moléculas não lineares.

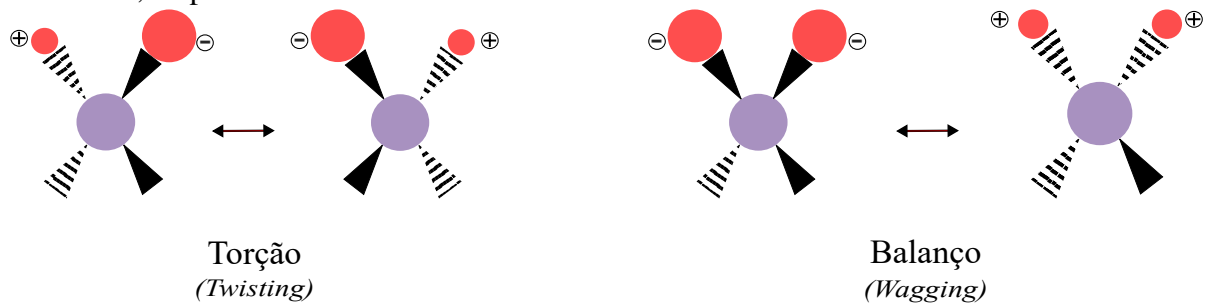
Figura 13 – Vibrações de deformação angular no plano de moléculas não lineares.



Fonte: Adaptado da referência (Lima, 2008).

As deformações angulares que ocorrem fora do plano são denominadas torção ou *twisting* ( $\tau$ ) e balanço ou *wagging* ( $\omega$ ). No modo de vibração de torção ( $\tau$ ), os átomos se movem para cima e para baixo fora de fase, sem alteração no ângulo de ligação. Já no modo de vibração de balanço ( $\omega$ ), os átomos se movem para cima e para baixo em fase, também sem alteração no ângulo de ligação. A Figura 14 apresenta as vibrações de deformação angular que ocorrem fora do plano para moléculas não lineares.

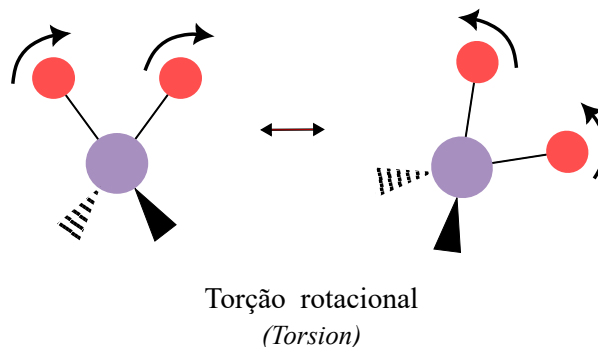
Figura 14 – Vibrações de deformação angular fora do plano em moléculas não lineares. Os símbolos  $\ominus$  e  $\oplus$  representam os movimentos dos átomos para fora e para dentro do plano molecular, respectivamente.



Fonte: Adaptado da referência (Lima, 2008).

Além dos estiramentos axiais e das deformações angulares, existe também a vibração de torção. Nessa vibração, os ângulos e as distâncias atômicas não se alteram, e os átomos giram em torno de um eixo que passa pelo centro da molécula (Lima, 2008). A Figura 15 ilustra a vibração de torção em torno de um átomo central.

Figura 15 – Vibração de torção de moléculas não lineares.



Fonte: Adaptado da referência (Lima, 2008).

Para descrever os modos ativos nos espectros Raman, utilizou-se a simbologia padronizada conforme descrito na referência do artigo de Suzuki (Suzuki; Shimanouchi, 1968):  $\delta$  representa deformação angular (*angular bending*);  $\gamma$  expressa vibração fora do plano (*vibration out of plane*);  $\nu$  refere-se a estiramento (*stretching*);  $\omega$  indica balanço (*wagging*);  $\pi$  denota torção rotacional (*torsion*);  $\tau$  representa torção (*twisting*);  $s$  significa corte (*scissoring*); e  $\rho$  indica balanço (*rocking*). Os subscritos 's' e 'as' são utilizados para indicar movimento simétrico e antisimétrico, respectivamente.

## 2.6 Espalhamento Raman

Em 1928, o físico indiano C.V. Raman demonstrou experimentalmente a predição teórica do espalhamento Raman ou efeito Raman (Raman; Krishnan, 1928), inicialmente proposto por Smekal em 1923 (Smekal, 1923). Raman observou que a luz espalhada não apenas refletia a radiação derivada da fonte primária, mas também continha radiação com diversos comprimentos de onda. Esse fenômeno ocorre quando um fóton, ao colidir de forma inelástica com uma molécula ou átomo, transfere sua energia, alterando a polarização da nuvem de elétrons da molécula. Posteriormente, essa energia pode ser emitida em fótons com comprimentos de onda distintos do fóton incidente. Pela sua significativa contribuição, Raman foi agraciado com o Prêmio Nobel de Física em 1930.

No espalhamento Raman, os fótons incidentes de um campo de radiação colidem inelasticamente com as moléculas de uma amostra, resultando em uma modificação na energia molecular vibracional ou rotacional (Oliveira, 2009), expressa como  $\Delta E_v$ . De acordo com a condição de frequência de Bohr, a energia do fóton espalhado,  $h\nu$ , deve ser diferente da energia do fóton incidente,  $h\nu_0$ , por uma quantidade equivalente a  $\Delta E_v$ ,

$$h\nu_0 - h\nu = \Delta E_v. \quad (2.6)$$

Dessa forma, de acordo com a Equação 2.6 três casos surgem:

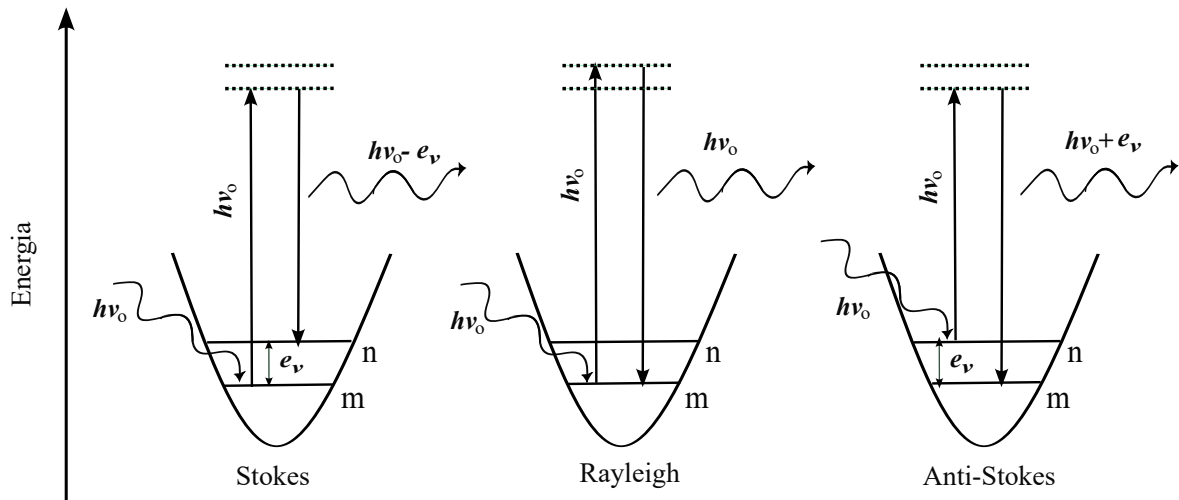
- (a) Quando a molécula ganha energia,  $\Delta E_v$  é positivo e, portanto,  $\nu$  é menor do que  $\nu_0$ , resultando na observação de uma linha Stokes no espectro Raman;
- (b) Quando a molécula perde energia,  $\Delta E_v$  é negativo, e  $\nu$  é maior que  $\nu_0$ , levando à aparição de uma linha Anti-Stokes no espectro Raman;
- (c) Se a molécula não sofrer alteração em sua energia molecular, ou seja, se a frequência do fóton espalhado for a mesma que a do fóton incidente, então ocorre o que é conhecido como espalhamento Rayleigh, que representa uma colisão elástica.

Uma comparação esquemática entre o espalhamento Rayleigh e o espalhamento Raman é mostrada na Figura 16, onde as linhas rotuladas como 'm' e 'n' representam os níveis de energia vibracional de uma molécula e as duas linhas superiores representam os 'estados virtuais'.

Ao analisar o esquema do ponto de vista quântico, os estados vibracionais de uma molécula são discretos, o que implica que eles podem assumir apenas valores bem definidos. O estado fundamental é representado por  $m = 0$ , enquanto o próximo nível é  $n = 1$ . Quando



Figura 16 – O esquema dos mecanismos de espalhamento é representado da seguinte forma: as duas linhas superiores representam os 'estados virtuais', enquanto as duas linhas inferiores correspondem aos estados vibracionais.



Fonte: Adaptado da referência (Sala, 2008).

um fóton incidente interage com uma molécula no estado vibracional fundamental, a molécula absorve a energia do fóton e é momentaneamente excitada a um estado energético muito elevado, embora instável, como ilustrado pelas linhas pontilhadas na Figura 16. Nesse momento, a molécula perde energia imediatamente e retorna ao nível vibracional fundamental, emitindo um fóton espalhado com a mesma energia do fóton incidente. Esse processo é conhecido como espalhamento Rayleigh.

No entanto, apenas uma pequena parcela das moléculas nos 'estados virtuais' retorna aos níveis vibracionais acima do estado fundamental. Nesse sentido, quando a molécula decai para o estado fundamental  $m = 0$ , observa-se uma linha Anti-Stokes no espectro Raman, enquanto quando a molécula decai para o estado excitado  $n = 1$ , obtém-se uma linha Stokes no espectro Raman. De acordo com a função de distribuição de Boltzmann, a relação entre o número de moléculas que se encontram no estado vibracional  $n = 1$  e o número de moléculas no nível  $m = 0$  para uma dada vibração é dada por:

$$\frac{n_1}{n_0} = e^{-\left(\frac{\Delta E_v}{kT}\right)}. \quad (2.7)$$

Em temperaturas medianas, a maioria das moléculas encontra-se no estado fundamental. As linhas Stokes apresentam maior intensidade do que as linhas Anti-Stokes, visto que se originam do estado excitado com menor população. Essa diferença aumenta à medida que a frequência vibracional aumenta (Oliveira, 2009).

### 2.6.1 Tratamento clássico

A atividade Raman está relacionada à interação do campo de radiação com a polarização da nuvem eletrônica das moléculas do material. Nesse contexto, uma explicação em nível molecular pode ser aplicada sob a ótica da eletrodinâmica clássica.

Quando uma molécula está imersa em um campo elétrico  $\mathbf{E}$ , a nuvem eletrônica e o núcleo da molécula se polarizam, resultando em um momento de dipolo induzido  $\mathbf{P}$ . O módulo do momento de dipolo induzido, em resposta a um campo de magnitude  $\mathbf{E}$ , é determinado pela polarizabilidade da molécula, representada por  $\alpha$ , e pode ser expresso pela seguinte equação:

$$P = \alpha E. \quad (2.8)$$

onde as dimensões de  $\alpha$  são  $P/E = \text{carga} \cdot \text{comprimento}/(\text{carga}/\text{comprimento}^2) \Rightarrow P/E = \text{comprimento}^3$ . Isso implica que a polarizabilidade é expressa em unidades de volume, usualmente em  $\text{Å}^3$ , evidenciando sua relação com o volume ocupado pelo material. A luz é composta por campos elétricos e magnéticos oscilantes. Para uma luz com frequência  $\nu_0$ , a magnitude do campo elétrico pode ser representada da seguinte forma:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (2.9)$$

Consequentemente, o momento dipolar induzido oscila em fase com o campo aplicado:

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (2.10)$$

A polarizabilidade da molécula depende de sua geometria, e à medida que a molécula vibra, a polarizabilidade também varia (Sala, 2008). Assim, pode-se representar a polarizabilidade como uma expansão de série de Taylor em termos das coordenadas normais em relação à sua posição de equilíbrio:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots, \quad (2.11)$$

onde o termo de ordem zero,  $\alpha_0$ , representa a polarizabilidade na posição de equilíbrio, e o termo de primeira ordem é a taxa de variação de  $\alpha$  em relação a coordenada normal  $q$  medida no equilíbrio. A vibração clássica do modo normal é representada por:

$$q_i = q_i^0 \cos(2\pi\nu_i t), \quad (2.12)$$

onde  $\nu_i$  é a frequência do modo vibracional  $q_i$ . Na representação clássica, obtém-se que:

$$\begin{aligned} P &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{d\alpha}{dq_i} \right)_0 q E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) q_i^0 \cos(2\pi\nu_i t) \Rightarrow \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dq_i} \right)_0 E_0 q_i^0 [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_i)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_i)t)]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

O primeiro termo na Equação 2.13 representa o espalhamento Rayleigh. Os dois últimos termos oscilam nas frequências de diferença  $(\nu_0 - \nu_i)$  e soma  $(\nu_0 + \nu_i)$ , representando o espalhamento Stokes e Anti-Stokes, respectivamente.

A polarizabilidade descrita anteriormente foi assumida como sendo um escalar, mas isso é verdade somente para moléculas simples. Em moléculas mais complexas, o campo elétrico aplicado induz um momento de dipolo em diversas direções. Assim,  $\alpha$  é um tensor de segunda ordem (uma matriz), e deve ser expresso da seguinte forma:

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z$$

$$P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z$$

$$P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z$$

O coeficiente  $\alpha_{xy}$ , por exemplo, indica a tendência da molécula se polarizar na direção x devido ao campo elétrico que aponta na direção y. O tensor de polarizabilidade,  $\alpha$ , é definido por esses nove coeficientes. Contudo, devido à simetria do tensor, onde  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{zx} = \alpha_{xz}$  e  $\alpha_{zy} = \alpha_{yz}$ , há somente seis coeficientes independentes.

O critério geral para que uma molécula tenha um espectro Raman vibracional permitido é que qualquer um dos seis componentes do tensor de polarizabilidade mude durante uma vibração. Dessa forma, isto significa que uma ou mais das quantidades

$$\left( \frac{d\alpha_{mn}}{dq_i} \right)_0, \quad (2.14)$$

devem ser não nulas para  $m, n = x, y, z$ . Os modos vibracionais que satisfazem esta condição produzirão linhas no espectro Raman e são considerados Raman-ativos.

### 2.6.2 Regras de seleção para o potencial harmônico

O tratamento adequado da espectroscopia Raman requer o uso da eletrodinâmica quântica. No entanto, podemos utilizar uma aproximação semi-clássica para derivar as regras de seleção. As regras de seleção são critérios que determinam se uma transição entre dois estados

quânticos é permitida ou proibida por um determinado processo físico, como a interação com a luz na espectroscopia Raman.

A polarizabilidade  $\alpha$  de um átomo é definida em termos dos deslocamentos de energia do estado atômico (Sakurai *et al.*, 2013) e pode ser expressa como uma hamiltoniana de interação dada por:

$$H'(t) = \frac{1}{2}\alpha E^2 \approx \frac{1}{2}\alpha_0 E^2 + \sum_j \frac{1}{2}E^2 \left( \frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial q_j} \right)_0 q_j + \dots \quad (2.15)$$

quando expandimos  $\alpha$  em uma série de Taylor e consideramos os elementos matriciais que conectam os estados iniciais e finais da molécula  $|v_i\rangle$  e  $|v_f\rangle$  para o modo normal  $q_j$ :

$$\langle v_f | H' | v_i \rangle (t) = \frac{1}{2}E^2 \left( \frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial q_j} \right)_0 \langle v_f | q_j | v_i \rangle \quad (2.16)$$

O elemento de matriz de  $q_j$  leva às regras de seleção no Raman. Na aproximação harmônica, a coordenada normal  $q$  pode ser expressa em termos dos operadores de escada da seguinte forma:

$$q = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{Q}^+ + \hat{Q}), \quad (2.17)$$

que possui as seguintes propriedades:

$$\hat{Q}^+ \Psi_v = \Psi_{v+1} \quad \text{e} \quad \hat{Q} \Psi_v = \Psi_{v-1}, \quad (2.18)$$

onde  $\Psi_v$  é a autofunção de onda vibracional, e ela é ortonormal:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{v'}^* \Psi_v dq = \delta_{vv'} = \begin{cases} 1 & \text{se } v' = v \\ 0 & \text{se } v' \neq v \end{cases} \quad (2.19)$$

Assim, para uma transição permitida  $T_{vv'}$ , é necessário que:

$$(T_{vv'})_{mn} = \left( \frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial q_j} \right)_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{v'}^* q_j \Psi_v dq \neq 0. \quad (2.20)$$

Primeiramente, nota-se que deve ocorrer uma variação no dipolo induzido durante a vibração para que a molécula faça a transição para o estado excitado  $n = 1$ . Escrevendo  $q$  na forma da Equação 2.17, temos

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{v'}^* q_j \psi_v dq = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{v'}^* (\hat{Q}^+ + \hat{Q}) \psi_v dq \Rightarrow$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{v'}^* \hat{Q}^+ \psi_v dq = \delta_{v+1, v'} \quad \text{e} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{v'}^* \hat{Q} \psi_v dq = \delta_{v-1, v'}. \quad (2.21)$$

De acordo com a Equação 2.19, o primeiro termo é não nulo para  $v' = v + 1$ , enquanto o segundo termo é não nulo para  $v' = v - 1$ . Dessa maneira, as regras de seleção para o oscilador harmônico implicam que:

- $\Delta v = +1$ : Indica uma transição onde o estado final é uma unidade vibracional mais alta que o estado inicial. Isso corresponde ao processo de espalhamento Stokes;
- $\Delta v = -1$ : Indica uma transição onde o estado final é uma unidade vibracional mais baixa que o estado inicial. Isso corresponde ao processo de espalhamento Anti-Stokes.

Em suma, as regras de seleção para a espectroscopia Raman em um potencial harmônico estabelecem que transições vibracionais são permitidas somente entre estados adjacentes de energia vibracional.

## 2.7 Efeito da pressão e temperatura nos espectros Raman de sólidos

O estudo dos efeitos da pressão e temperatura nos espectros Raman de sólidos é fundamental para a compreensão das propriedades físicas e químicas de materiais cristalinos. Esta seção explora como essas variáveis termodinâmicas influenciam as características vibracionais e estruturais dos sólidos.

As propriedades dos sólidos são significativamente influenciadas por variáveis termodinâmicas como temperatura e pressão. A pressão, definida como a força aplicada sobre uma área específica, é um parâmetro que pode induzir transformações químicas e físicas comparáveis aos efeitos comumente observados da temperatura. Por exemplo, a água líquida solidifica-se em gelo quando resfriada abaixo de  $0^\circ\text{C}$  ao nível do mar, mas é possível produzir gelo em temperatura ambiente comprimindo a água a pressões de 10 GPa (aproximadamente 10 mil vezes a pressão atmosférica). Analogamente, a água se transforma em seu estado gasoso sob altas temperaturas ou baixas pressões (Hazen, 2009).

Apesar da semelhança superficial entre os efeitos da pressão e da temperatura, essas duas variáveis são fundamentalmente diferentes em como afetam a energia interna de um sólido. Variações de temperatura refletem mudanças na energia cinética e, conseqüentemente, no

comportamento termodinâmico das vibrações moleculares, promovendo a expansão térmica do sólido. O aumento da pressão, por outro lado, modifica a energia das ligações atômicas, forçando as moléculas a se aproximarem em um volume menor.

Essas alterações na energia interna podem resultar em transformações estruturais nos sólidos, além das mudanças entre os estados físicos (sólido, líquido e gasoso). Em condições de altas pressões hidrostáticas, as transições de fase geralmente observadas são de sólido para sólido, devido ao novo arranjo estrutural que as moléculas adotam para ocupar o novo volume da célula unitária, buscando minimizar a energia interna do sólido.

A espectroscopia Raman se destaca como uma ferramenta eficaz na investigação do comportamento dos sólidos sob condições extremas, como altas pressões e variações de temperatura. Essa técnica permite a detecção de transformações estruturais através dos espectros do material, evidenciando alterações nos padrões de picos e na intensidade dos modos vibracionais quando submetidos a pressões elevadas (Weinstein; Zallen, 1984). Tais mudanças incluem deslocamentos nas frequências dos modos Raman, associados a variações na constante de rede cristalina, bem como alterações na intensidade dos modos devido à polarizabilidade dos grupos vibracionais e na largura dos modos, resultantes da redistribuição das frequências de vibração.

Além disso, a espectroscopia Raman permite o acompanhamento das transições de fase induzidas pela pressão, devido ao fato de que o espalhamento Raman está sujeito a regras de seleção dependentes da simetria. Se uma compressão hidrostática causar uma transição de fase estrutural, com mudança no grupo de simetria pontual, as regras de seleção também mudarão, resultando em um novo espectro. Essas mudanças no espectro Raman revelam características distintas, como a separação de bandas devido à quebra da degenerescência (conhecida como *splitting*) e o surgimento ou desaparecimento de modos vibracionais, refletindo a alteração de simetria do sólido cristalino. Adicionalmente, essas alterações são usualmente acompanhadas de descontinuidades nas curvas de número de onda em função da pressão em torno do ponto crítico da transição conformacional ou estrutural (Weinstein; Zallen, 1984).

À medida que a temperatura varia, os modos Raman experimentam deslocamentos no número de onda  $\Omega_k$ . Simultaneamente, as intensidades e larguras das linhas Raman também se alteram em resposta às mudanças de temperatura (Kuzmany, 2013). Em muitos casos, a forma da linha é modelada por uma distribuição Gaussiana ou Lorentziana, com uma largura total à meia altura, parâmetro conhecido como *Full Width at Half Maximum* (FWHM), representado por  $\Gamma$ . O valor de  $\Gamma$  depende do mecanismo dos fônons, como o decaimento do fônon óptico em

dois modos acústicos longitudinais, um processo frequentemente observado em sistemas sólidos. A largura da linha Raman é dada por:

$$\Gamma(\Omega_k, T) = \Gamma(\Omega_k, 0) \left[ 1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right) - 1} \right]. \quad (2.22)$$

A equação acima representa a dependência da temperatura da constante de amortecimento, com base no processo de três fônons (anarmonicidade cúbica de segunda ordem). No entanto, em estudos conduzidos por (Balkanski *et al.*, 1983) no silício (Si), na faixa de temperatura de 5 a 1400 K, tanto o deslocamento no número de onda quanto a largura da linha Raman exibem uma dependência quadrática em altas temperaturas. Assim, ao considerar a contribuição do processo de quatro fônons, a Equação 2.22 pode ser generalizada para:

$$\Omega(T) = \omega_0 + \Delta(T) \quad (2.23)$$

e

$$\Delta(T) = C \left[ 1 + \frac{2}{\exp(x(T)) - 1} \right] + D \left[ 1 + \frac{3}{\exp(y(T)) - 1} + \frac{3}{(\exp(y(T)) - 1)^2} \right], \quad (2.24)$$

onde os coeficientes  $\omega_0$ ,  $C$  e  $D$  são constantes que monitoram a significância dos termos anarmônicos, enquanto  $x = \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}$  e  $y = \frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}$ , onde  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$  e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

As alterações nos espectros Raman devido a variações de temperatura são distintas. Em altas temperaturas, observa-se redução na intensidade dos picos, alargamento dos modos e deslocamento para menores números de onda (conhecido como *red shift*), refletindo o enfraquecimento das interações moleculares. Em baixas temperaturas, por outro lado, os picos aumentam em intensidade, os modos se estreitam e ocorre deslocamento para maiores números de onda (conhecido como *blue shift*), devido à diminuição da atividade térmica das moléculas e a alterações nas ligações moleculares (Lucazeau, 2003).

### 3 METODOLOGIA

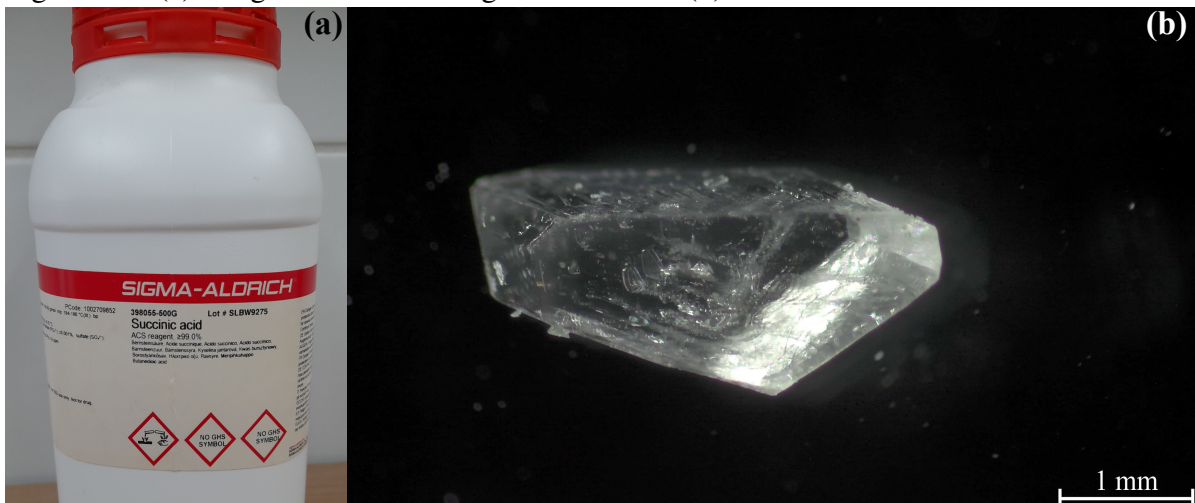
Neste capítulo, apresenta-se o procedimento adotado para a obtenção dos cristais de ácido succínico e o aparato experimental utilizado para conduzir este estudo. Isso inclui os equipamentos empregados nas medições de difração de raios X, análises termoanalíticas e espalhamento Raman sob diferentes condições termodinâmicas: temperatura e pressão ambiente, baixas e altas temperaturas, e altas pressões.

#### 3.1 Crescimento de cristais

O reagente do ácido succínico utilizado nos experimentos foi obtido de maneira comercial da fabricante Sigma-Aldrich®, sob o código 398055-550G com alta pureza ( $\geq 99\%$ ) como ilustrado na Figura 17 (a), que consiste em um pó branco e policristalino.

Os cristais foram obtidos pelo método da evaporação lenta do solvente realizado no Laboratório de Crescimento de Cristais do Departamento de Física da UFC. Nesse procedimento, 3,4 g do reagente foram dissolvidos em 40 mL de água destilada. A solução preparada foi agitada por 30 minutos com um agitador magnético dentro do béquer. Em seguida, a solução foi vedada com plástico filme, e pequenos furos foram feitos para permitir a evaporação do solvente. Essa solução foi mantida em um ambiente com temperatura controlada de 290 K para nucleação e crescimento da amostra. Após um intervalo de quatro semanas, a água do béquer estava completamente evaporada, e os cristais obtidos por esse método apresentavam-se transparentes e em formas de prismas irregulares como mostra na Figura 17 (b).

Figura 17 – (a) Reagente obtido da Sigma-Aldrich®. (b) Cristal de ácido succínico.



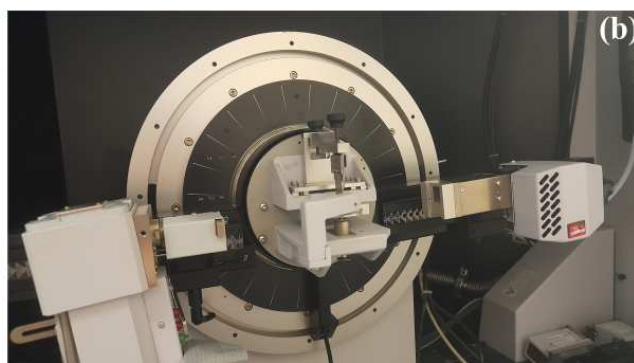
Fonte: Elaborada pelo autor.



### 3.2 Medidas de difração de raios X no pó

Para confirmar a estrutura cristalina do reagente em condições ambientes, realizou-se um experimento de difração de raios X no pó. As medidas foram conduzidas no Laboratório de Cristalografia Estrutural (LabCrEs) do Departamento de Física da UFC, onde se utilizou um difratômetro modelo Advanced D8 da Bruker, equipado com goniômetro  $\theta/\theta$  operando na geometria Bragg-Brentano com um porta-amostra fixo, conforme ilustrado na Figura 18 (a) e (b). A amostra foi escaneada com um passo angular de  $0,02^\circ$  a cada 2 segundos, varrendo um valor de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $60^\circ$ , e utilizando radiação de cobalto  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda = 1,78901 \text{ \AA}$ ).

Figura 18 – (a) Difratômetro modelo Advanced D8 da Bruker e (b) porta-amostras fixo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Posteriormente, a célula unitária do ácido succínico (código de referência: 1263470) foi obtida do banco de dados cristalográficos de Cambridge (CSD, do inglês *Cambridge Structural Database*) para comparação e confirmação da estrutura cristalina do polimorfo  $\beta$ , utilizando o refinamento pelo método de Rietveld no *software* EXPO2014 (Altomare *et al.*, 2013).

### 3.3 Medidas de difração de raios X no monocristal

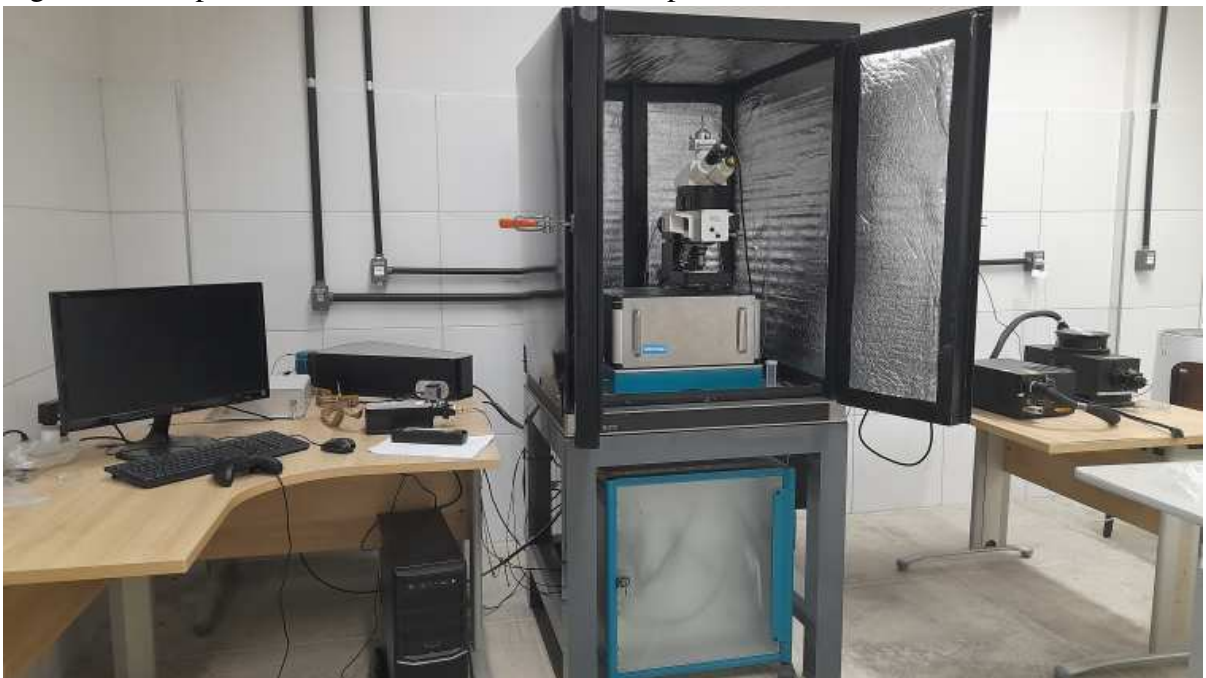
A amostra foi submetida a um experimento de difração de raios X em monocristal, realizado no Departamento de Química Inorgânica do Instituto Federal Suíço de Tecnologia - ETH Zurich (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich). Um cristal adequado foi selecionado e montado na ponta de um difratômetro modelo Rigaku XtaLAB Synergy-S com

fonte dupla e detector HyPix-6000HE. As medições foram realizadas a 100 K e 295 K, com a temperatura mantida constante durante a coleta de dados. A estrutura foi resolvida utilizando o *software* Olex2 (Dolomanov *et al.*, 2009) em conjunto com o programa XT (Sheldrick, 2015), usando Fases Intrínsecas, e refinada pelo método dos Mínimos Quadrados com o pacote XL (Sheldrick, 2008).

### 3.4 Medidas de espectroscopia Raman em condições ambiente

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional (LEVM) do Departamento de Física da UFC, utilizando um microscópio Raman da WITec Alpha 300R, conforme ilustrado na Figura 19. Os espectros Raman foram obtidos com uma lente objetiva Nikon CFI Achromat (10x, NA=0,25). O sistema é equipado com um espectrômetro UHTS 300 baseado em lentes, conectado por meio de uma fibra óptica multimodo, e conta com um CCD refrigerado termicamente e um CCD multiplicador de elétrons. Para a excitação, foi utilizado um laser de díodo com comprimento de onda de 532 nm e potência nominal de 10 mW. Foi empregada uma grade de difração com densidade de 1800 linhas/mm e resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . O processamento dos dados foi realizado com o *software* Control Project Plus 6.0, fornecido pela WITec, e todas as medições foram realizadas em temperatura ambiente.

Figura 19 – Espectrômetro micro-Raman WITec Alpha 300R.



Fonte: Elaborado pelo autor.

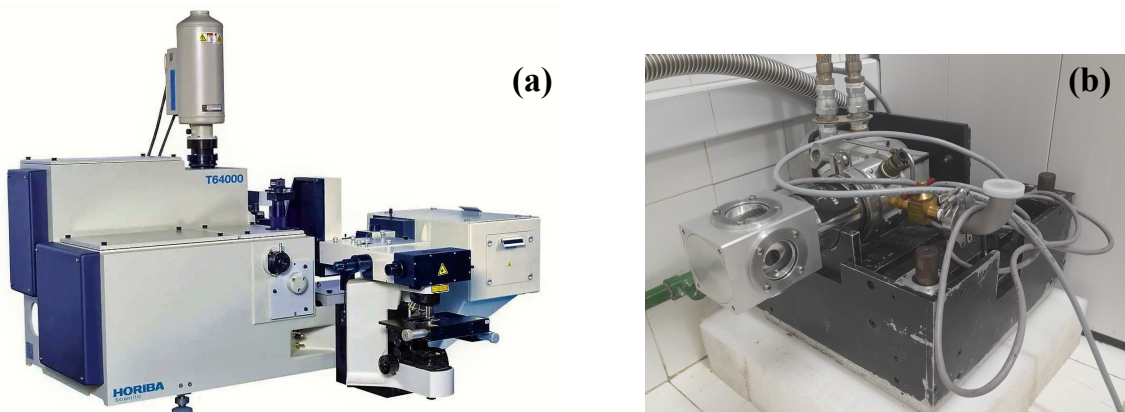
### 3.5 Medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura

A amostra de ácido succínico foi submetida a um experimento de espectroscopia Raman em condições variáveis de temperatura, com o objetivo de identificar mudanças no espectro que possam indicar alterações na estrutura do material. Esta seção descreve os equipamentos utilizados para a obtenção dos espectros Raman em função da temperatura.

#### 3.5.1 Espectroscopia Raman em baixas temperaturas

As medidas de espectroscopia Raman em baixas temperaturas foram realizadas no (LEVM) do Departamento de Física da UFC, utilizando o espectrômetro monocromador de grade tripla T64000 da Jobin Yvon-Horiba, conforme ilustrado na Figura 20 (a). Como fonte de excitação, foi utilizado um laser de argônio (modelo *Coherent 70c*) com comprimento de onda de 514 nm e potência nominal de 100 mW. A temperatura da amostra de ácido succínico foi controlada com um criostato (dedo frio), representado na Figura 20 (b), equipado com uma câmara de vácuo. A refrigeração foi realizada por um sistema de ciclo fechado de hélio, que direciona o gás para a extremidade fria, onde um pequeno cristal da amostra foi fixado em uma fina haste de cobre no interior do criostato. O controle preciso da temperatura, com variação de  $\pm 0,2$  K, foi feito pelo controlador Lakeshore, modelo 335. As medições foram conduzidas desde a temperatura ambiente de 291 K até 12 K, com três acumulações de 45 segundos cada, e um intervalo de 10 minutos entre as coletas para assegurar o equilíbrio térmico do sistema.

Figura 20 – (a) Espectrômetro T64000 da Jobin Yvon-Horiba e (b) criostato (dedo frio) utilizados nos experimentos de espectroscopia Raman em baixas temperaturas.

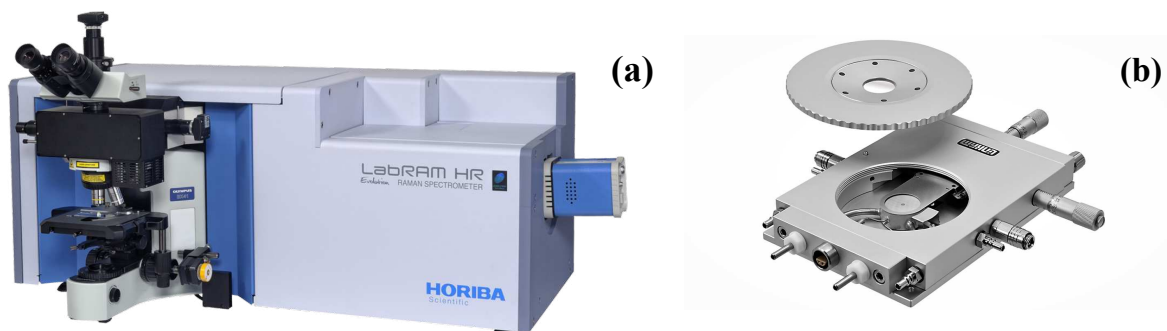


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.5.2 Espectroscopia Raman em altas temperaturas

As medidas de espectroscopia Raman em altas temperaturas foram realizadas no Laboratório de Física dos Materiais (FISMAT) da UFPI, utilizando o espectrômetro Raman LabRam HR Evolution da Horiba, conforme ilustrado na Figura 21 (a). Os espectros Raman foram obtidos com uma fonte de emissão de 532 nm e potência nominal de 1 mW, focalizada na superfície da amostra com um microscópio Olympus e objetiva x50-Vis-LWD. Foi utilizada uma grade de difração com densidade de 600 linhas/mm e resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . O controle da temperatura da amostra foi realizado com um estágio térmico THMS da Linkam, ilustrado na Figura 21 (b). As medições foram conduzidas desde a temperatura ambiente de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ , em incrementos de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , com três acumulações de 10 segundos cada, e um intervalo de 10 minutos entre as coletas para garantir o equilíbrio térmico do sistema.

Figura 21 – (a) Espectrômetro LabRam HR Evolution da Horiba e (b) estágio térmico THMS da Linkam utilizados nos experimentos de espectroscopia Raman em altas temperaturas.



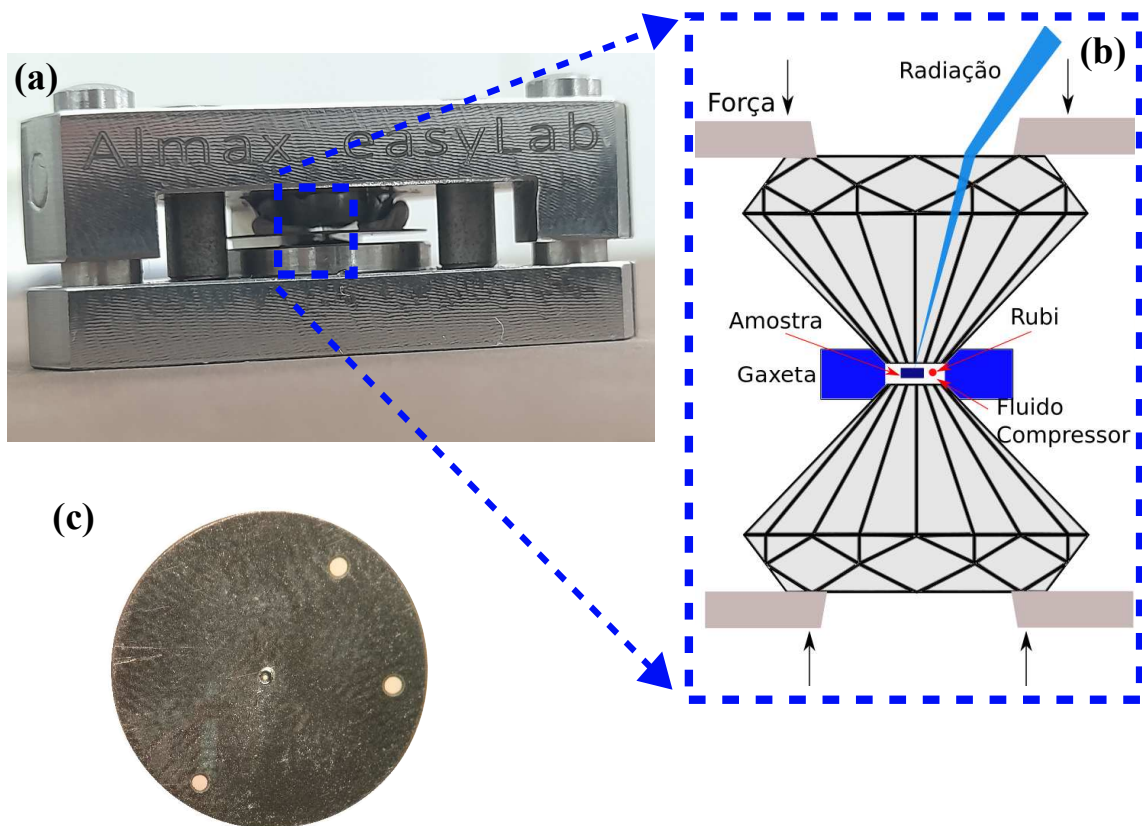
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.6 Medidas de espectroscopia Raman em altas pressões

Na execução do experimento de espectroscopia Raman em altas pressões hidrostáticas, o monocrystal do ácido succínico foi estudado desde a pressão ambiente até  $7,3 \text{ GPa}$ . O espectrômetro utilizado foi o microscópio Raman da WITec Alpha 300R, como descrito no início desta seção, porém operando na grade de difração com densidade de 600 linhas/mm. Uma célula de bigorna de diamante Merril-Bassett *Diamond Anvil Cell* (DAC), conforme ilustrado na Figura 22 (a), foi utilizada para aplicar altas pressões na amostra (Merrill; Bassett, 1974).

Esse dispositivo, esquematizado na Figura 22 (b), consiste em dois diamantes com superfícies planas entre os quais um pequeno pedaço da amostra é colocado. Uma gaxeta de aço inoxidável é inserida entre os diamantes para suportar a pressão. Ao aplicar força ao longo do eixo óptico, os diamantes são comprimidos juntos, exercendo pressão sobre a amostra contida na gaxeta. Um pequeno furo de 150 micrômetros de diâmetro na gaxeta, conforme destacado na Figura 22 (c), serve como câmara para a amostra, onde também são adicionados marcadores de pressão e um fluido compressor para aplicar pressão hidrostática.

Figura 22 – (a) Célula de bigorna de diamante Merrill-Bassett (DAC); (b) esquema do interior da célula de pressão e (c) gaxeta pré endentada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como meio transmissor de pressão, foi utilizado o óleo mineral Nujol, que tem um limite de pressão hidrostática em torno de 7,5 GPa (Klotz *et al.*, 2009). A calibração da pressão no interior da célula é determinada pela técnica de luminescência das linhas de  $(\text{Cr}^{+3})$  do Rubi, conforme estudado por (Forman *et al.*, 1972). Nessa técnica, as linhas  $R_1$  e  $R_2$  de luminescência do Rubi se deslocam de forma linear com a pressão, mantendo essa linearidade até pressões em torno de 30 GPa. Para determinar o valor da pressão (em unidades de GPa) aplicada, usamos a

seguinte equação:

$$P_i(\omega) = \frac{\omega_{R_i} - \omega_{R_i}^0}{7,535}, \quad (3.1)$$

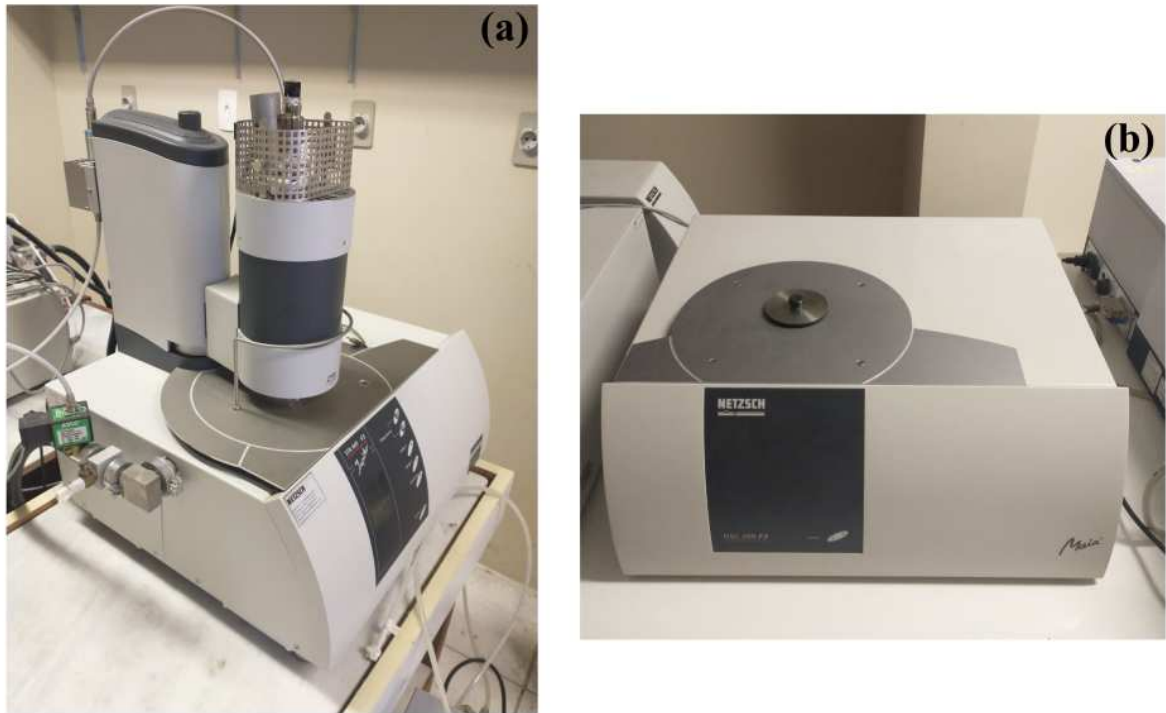
onde  $\omega_{R_i}$  é o número de onda (em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ ) referente a pressão  $P_i$  das linhas  $R_1$  (ou  $R_2$ ) do Rubi e  $\omega_{R_i}^0$  é o número de onda das linhas  $R_1$  (ou  $R_2$ ) do Rubi à pressão ambiente.

### 3.7 Medidas de análises termoanalíticas

Com o objetivo de verificar a estabilidade térmica da amostra e possíveis transições de fase, foram realizados experimentos de análise térmica exploratória, incluindo calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TG). As medidas foram conduzidas no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Física da UFC, utilizando um equipamento de análise térmica simultânea, o Jupiter STA 449 da Netzsch, conforme ilustrado na Figura 23 (a). Para as medidas TG-DSC, a massa utilizada do cristal de ácido succínico pulverizado foi de 5,2 mg; o cadinho era de alumínio; a atmosfera utilizada era constituída de gás inerte, nitrogênio; o fluxo de gás foi de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ . As medições foram registradas no intervalo de temperatura de 303 K a 493 K, com uma taxa de aquecimento de  $5 \text{ K min}^{-1}$ .

Além disso, as curvas DSC em ciclos controlados de aquecimento/resfriamento no intervalo de 103 K a 303 K foram registradas em um equipamento Maia 200 F3 da Netzsch, conforme ilustrado na Figura 23 (b), com os mesmos parâmetros instrumentais (cadinho, fluxo de gás, atmosfera e razão de aquecimento/resfriamento) equivalentes aos utilizados nas análises TG-DSC. Contudo, a massa de amostra utilizada foi de 4,9 mg.

Figura 23 – Analisadores Termogravimétricos; (a) Netzsch - STA 449 F3 Jupiter®; (b) Netzsch - DSC 200 F3 Maia®.



Fonte: Retirados da referência (Rufino, 2023).

### 3.8 Método computacional

As coordenadas atômicas iniciais da molécula de ácido succínico foram obtidas a partir dos dados de difração de raios X. A otimização da geometria molecular e os cálculos dos modos vibracionais foram realizados utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT) com o *software* Gaussian 09W (Frisch *et al.*, 2009). Foi empregado o funcional híbrido de troca e correlação B3LYP juntamente com o conjunto de bases 6-311++G(d,p) para a simulação. Após a otimização, os cálculos das frequências vibracionais harmônicas foram realizados utilizando o mesmo nível de teoria. As frequências teóricas do Raman foram ajustadas pelo método do desvio mínimo quadrático (Andersson; Uvdal, 2005) utilizando um fator de escala de 0,962 para frequências acima de  $1800\text{ cm}^{-1}$  e 0,958 para frequências abaixo de  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros teóricos de Raman foram comparados com os resultados experimentais obtidos à temperatura ambiente. Os modos vibracionais foram analisados em termos das contribuições da distribuição de energia potencial (PED) utilizando o programa de análise de distribuição de energia vibracional VEDA4 (Jamróz, 2013). Os modos vibracionais cujas contribuições PED foram inferiores a 10% não foram considerados na análise.

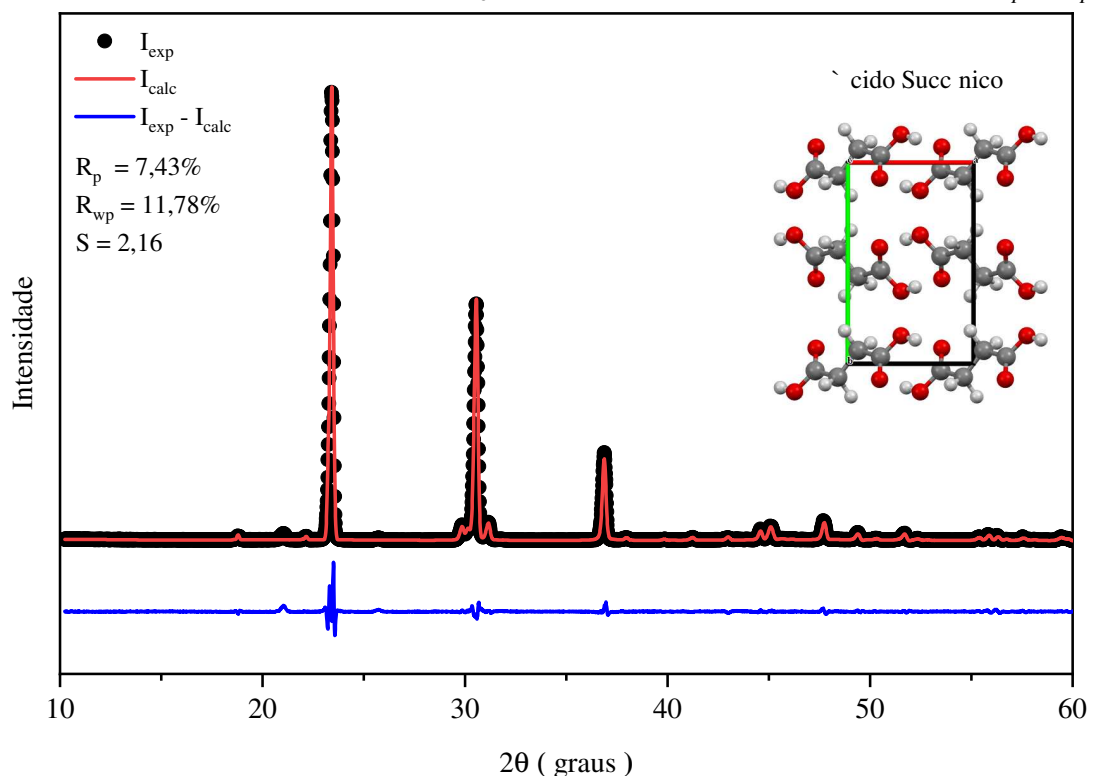
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentadas as características estruturais e vibracionais do material abordado nesta dissertação. Inicia-se com a descrição das características estruturais obtidas pela difração de raios X. Em seguida, será explorada a análise vibracional do grupo espacial do cristal do ácido succínico utilizando o método do sítio nuclear. Os espectros Raman da amostra à temperatura ambiente serão apresentados, acompanhados da classificação dos modos vibracionais correspondentes. Por fim, os resultados das medidas realizadas com o ácido em condições extremas de temperatura e pressão serão discutidos e analisados.

### 4.1 Caracterização por difração de raios X em condições ambiente

A partir da análise de difração de raios X em condições ambiente e do refinamento do difratograma pelo método de Rietveld, foi possível confirmar a formação do cristal desejado. A Figura 24 apresenta o padrão de difração e o refinamento da amostra cristalina sintetizada, com as intensidades obtidas no difratômetro (experimental), o ajuste das intensidades teóricas (calculadas) e a diferença ( $I_{exp} - I_{calc}$ ) entre ambas.

Figura 24 – Difratograma de raios X em condições ambiente refinado pela técnica de Rietveld para o cristal de ácido succínico ( $C_4H_6O_4$ ) com os parâmetros de refinamento  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $S$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados de difração de raios X no pó.



O difratograma foi ajustado refinando a estrutura calculada da amostra até alcançar a melhor correspondência com os resultados experimentais. A amostra, em condições ambiente, cristalizou-se na estrutura monoclinica de grupo espacial  $P2_1/c - (C_{2h}^5)$ , com duas moléculas por célula unitária ( $Z=2$ ), apresentando os seguintes parâmetros de rede:  $a = 5,5185 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,8729 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,0943 \text{ \AA}$  e  $\beta = 91,614^\circ$ . As medidas de avaliação dessa correspondência foram um  $R_p$  de 7,43%,  $R_{wp}$  igual a 11,78% e o critério de ajuste *goodness of fit* (S) de 2,16. Os resultados mostram uma correlação razoável com dados previamente relatados na literatura para o cristal em estudo (Verweel; MacGillavry, 1938). Os parâmetros da rede cristalina refinados apresentaram algumas variações em relação aos valores experimentais. A Tabela 3 apresenta um comparativo dos parâmetros de rede e volume da célula obtidos após o refinamento estrutural da amostra com os valores encontrados por (Broadley *et al.*, 1959).

Tabela 3 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária do cristal.

Parâmetro	Resultado experimental	Resultado refinado	Resultado da referência
a (Å)	5,5185	5,5387	5,519
b (Å)	8,8729	8,9025	8,880
c (Å)	5,0943	5,1167	5,126
$\beta$ (°)	91,614	91,550	91,3
Volume (Å <sup>3</sup> )	249,34	252,20	251

Fonte: Resultados da referência são de (Broadley *et al.*, 1959)

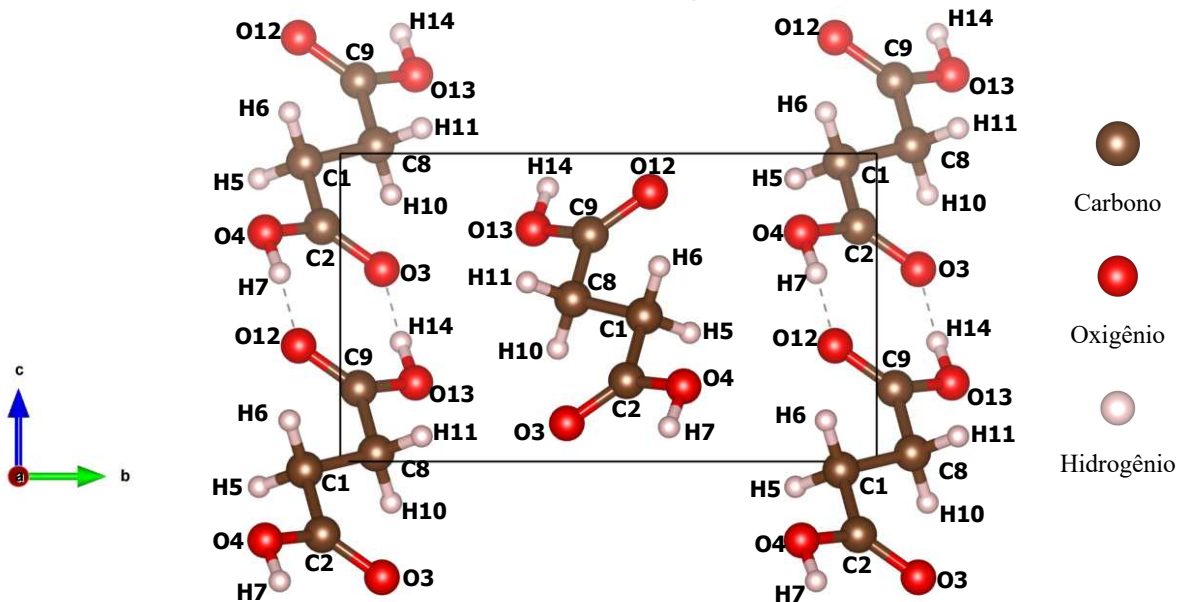
Dados de difração de raios X anteriores revelam que o ácido succínico possui uma estrutura planar, na qual os grupos carboxílicos estão fortemente ligados por ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo C–H···O, além de interações O–H···O entre as cadeias moleculares (Gopalan *et al.*, 2000). Resultados semelhantes foram observados na técnica de difração de nêutrons (Leviel *et al.*, 1981). Sob tensão cristalina, a molécula adota uma conformação *trans* em torno da ligação central C1–C8, contrastando com a estrutura *gauche* prevista por cálculos quânticos para a molécula isolada. Segundo o estudo de Jahn e colaboradores (Jahn *et al.*, 2015), utilizando espectroscopia computacional, o ácido succínico favorece a conformação *gauche* como a de menor energia em todos os métodos teóricos (*ab initio* e DFT). Essa tendência anômala, conhecida como 'dobramento da unidade de metileno', é observada não apenas no ácido succínico, mas também em outras moléculas do tipo XCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y, incluindo o ácido succínico em meio aquoso.

As moléculas de ácido succínico se organizam em camadas ao longo do plano [101] na célula unitária, impulsionadas por ligações de hidrogênio entre elas; em outras direções,

predominam as forças de van der Waals. Além disso, é possível observar a presença de dois anéis (COOH)<sub>2</sub>, assimetricamente não equivalentes, em cada célula unitária. Esses anéis desempenham um papel crucial na inclinação do cristal, influenciando o desenvolvimento do plano bc dos eixos cristalográficos (Flakus *et al.*, 2015).

A Figura 25 mostra a projeção no plano bc da fase  $\beta$  do cristal de ácido succínico, com átomos numerados de acordo com a molécula otimizada, sendo as esferas em cinza, vermelho e branco correspondentes, respectivamente, aos átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio. Na Tabela 4 encontra-se os detalhes sobre comprimento e ângulos das ligações de hidrogênio na célula unitária.

Figura 25 – Célula unitária do ácido succínico na fase  $\beta$  projetada no plano bc.



Fonte: Produzida pelo autor utilizando o *software* Vesta.

Tabela 4 – Ligações de hidrogênio do ácido succínico.

Ligação	Comprimento ( Å )	Ângulo ( ° )
O(4)–H(7) $\cdots$ O(12)	1,732	175,40 (1)
O(4)–H(7) $\cdots$ C(9)	2,599	161,28 (1)
C(1)–H(5) $\cdots$ O(12)	2,732	165,70 (1)
C(1)–H(6) $\cdots$ O(4)	2,795	128,58 (1)

Fonte: Retirado da referência (Gopalan *et al.*, 2000).

Com a confirmação da fase cristalina  $\beta$  do ácido succínico utilizado neste estudo, a análise vibracional do grupo espacial será discutida na próxima seção. Essa análise quantificará os modos vibracionais previstos para o experimento de espectroscopia Raman.

## 4.2 Teoria de grupos para o cristal de ácido succínico

O cristal de ácido succínico ( $C_4H_6O_4$ ) apresenta uma estrutura molecular monoclínica pertencente ao grupo espacial  $P2_1/c - (C_{2h}^5)$  com 2 moléculas por célula unitária e 14 átomos por molécula, com um total de 28 átomos. Portanto, existem 78 modos normais de vibração no cristal de ácido succínico. Todos os átomos encontram-se em posições não especiais de Wyckoff, sítios  $e$  com simetria  $C1$ . De acordo com a tabela 5 (B e C) da referência (Rousseau *et al.*, 1981), os modos vibracionais, provenientes do sítio  $e$  ocupado devem possuir as seguintes representações irredutíveis:

$$\Gamma_{sítios} = 3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u. \quad (4.1)$$

No total existem sete sítios  $e$  ocupados dentro da célula unitária que contribuem com as representações irredutíveis:

$$\Gamma_{cristal} = 21A_g \oplus 21A_u \oplus 21B_g \oplus 21B_u, \quad (4.2)$$

Com o auxílio da Tabela 5 de caracteres para o grupo pontual  $C_{2h}$ , pode-se identificar os modos acústicos caracterizados por representações irredutíveis  $\Gamma_{acusticos} = A_u \oplus 2B_u$ . Os modos restantes são óticos com representações irredutíveis descritas por:

$$\Gamma_{opticos} = 21A_g \oplus 20A_u \oplus 21B_g \oplus 19B_u. \quad (4.3)$$

Entre esses 81 modos óticos, 72 são modos internos das moléculas presentes no cristal [Z(3N-6)], e os outros 9 modos são vibrações da rede, sendo 6 modos de libração (3Z) e 3 vibrações translacionais (3Z-3). Por fim, segundo as regras de seleção, têm-se que as representações  $A_u$  e  $B_u$  são ativas no infravermelho e as representações  $A_g$  e  $B_g$  são ativas no Raman:

$$\Gamma_{Infra} = 20A_u \oplus 19B_u \quad \text{e} \quad \Gamma_{Raman} = 21A_g \oplus 21B_g. \quad (4.4)$$

Tabela 5 – Tabela de caracteres do grupo  $C_{2h}$ .

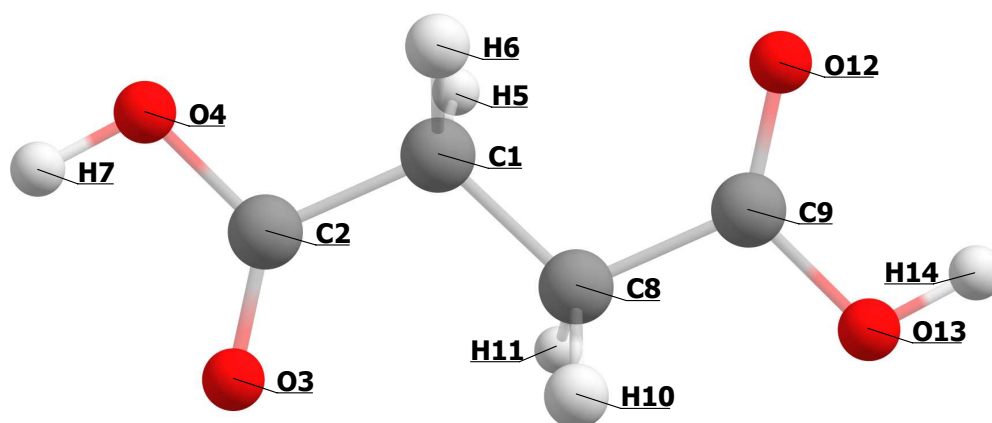
$C_{2h}$ (2/m)	E	$C_2$	$\sigma_h$	$i$	Regras de seleção	
$A_g$	1	1	1	1	$x^2, y^2, z^2, xy$	$R_z$
$A_u$	1	1	-1	-1		$z$
$B_g$	1	-1	-1	1	$xz, yz$	$R_x, R_y$
$B_u$	1	-1	1	-1		$x, y$

Fonte: Retirado da referência (Rousseau *et al.*, 1981)

### 4.3 Espectroscopia Raman em condições ambiente

A partir da análise à temperatura ambiente do espectro Raman do cristal de ácido succínico ( $C_4H_6O_4$ ), foi possível atribuir os prováveis modos de vibração desse cristal. Esses modos foram classificados com base na análise da distribuição de energia potencial (PED), realizada com o programa VEDA4, e por meio de comparações com outros trabalhos. Os resultados teóricos deste trabalho demonstraram uma razoável concordância com outro estudo da literatura (Tarakeshwar; Manogaran, 1996), que realizou cálculos *ab initio* no nível HF/6-31G\*\* da teoria. A estrutura molecular otimizada de ácido succínico ( $C_4H_6O_4$ ) com numeração dos átomos usada é dada na Figura 26. Para facilitar a visualização e discussão, o espectro Raman foi dividido em três regiões, conforme mostrado a seguir.

Figura 26 – A geometria otimizada da molécula de ácido succínico ( $C_4H_6O_4$ ) com numeração de átomos calculada pelo método B3LYP/6-311++G(d,p).

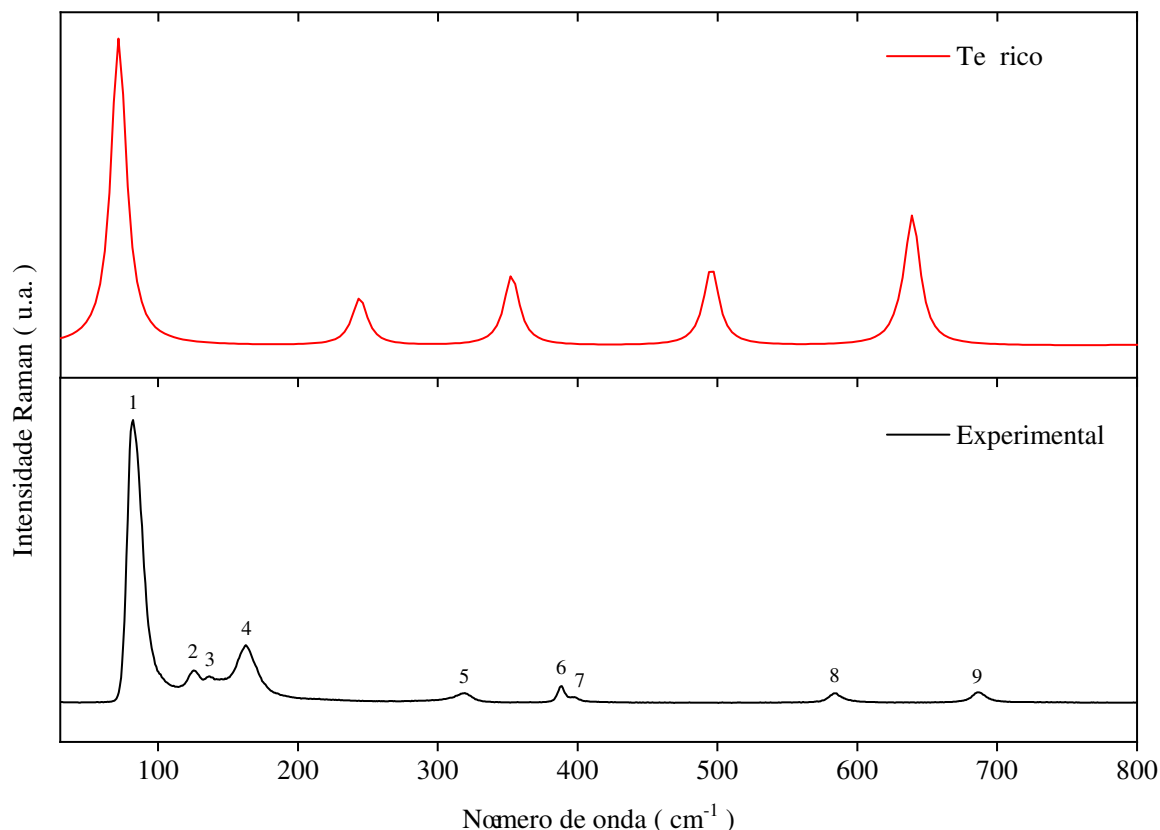


Fonte: Produzida pelo autor utilizando o *software Chemcraft*.

#### 4.3.1 Região espectral entre 30 a 800 $cm^{-1}$

A região espectral para números de onda menores que 200  $cm^{-1}$  é comumente conhecida como a região dos modos de rede ou externos. Nessa faixa espectral, as vibrações são atribuídas às oscilações que envolvem ligações intermoleculares de toda a rede cristalina, seja a vibração translacional ou libracional. Essas vibrações, no caso de compostos orgânicos como os aminoácidos, estão essencialmente relacionadas às ligações de hidrogênio, as quais têm importância fundamental na manutenção da estrutura cristalina (Cavaignac *et al.*, 2016).

Figura 27 – Espectro Raman teórico e experimental do ácido succínico na região espectral entre 30 e 800  $\text{cm}^{-1}$  em condições ambiente.



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

Os quatro primeiros modos na Figura 27 foram encontrados em 80, 127, 137 e 163  $\text{cm}^{-1}$ . Em particular, o único modo presente no espectro teórico nessa região é o de 79  $\text{cm}^{-1}$ , de alta intensidade, que pode ser correlacionado ao modo de 80  $\text{cm}^{-1}$ , também de alta intensidade. Além disso, o modo de 163  $\text{cm}^{-1}$  é reportado na referência (Suzuki; Shimanouchi, 1968) como uma combinação de libração das ligações  $\pi(\text{C}(2)-\text{C}(1)) + \pi(\text{C}(2)=\text{O}(3))$ . Já os outros modos são atribuídos como modos de rede, devido ao cálculo DFT ter sido realizado na molécula isolada e nenhuma referência foi encontrada para os dois modos restantes. De qualquer maneira, os quatro primeiros modos serão atribuídos neste trabalho como modos de rede.

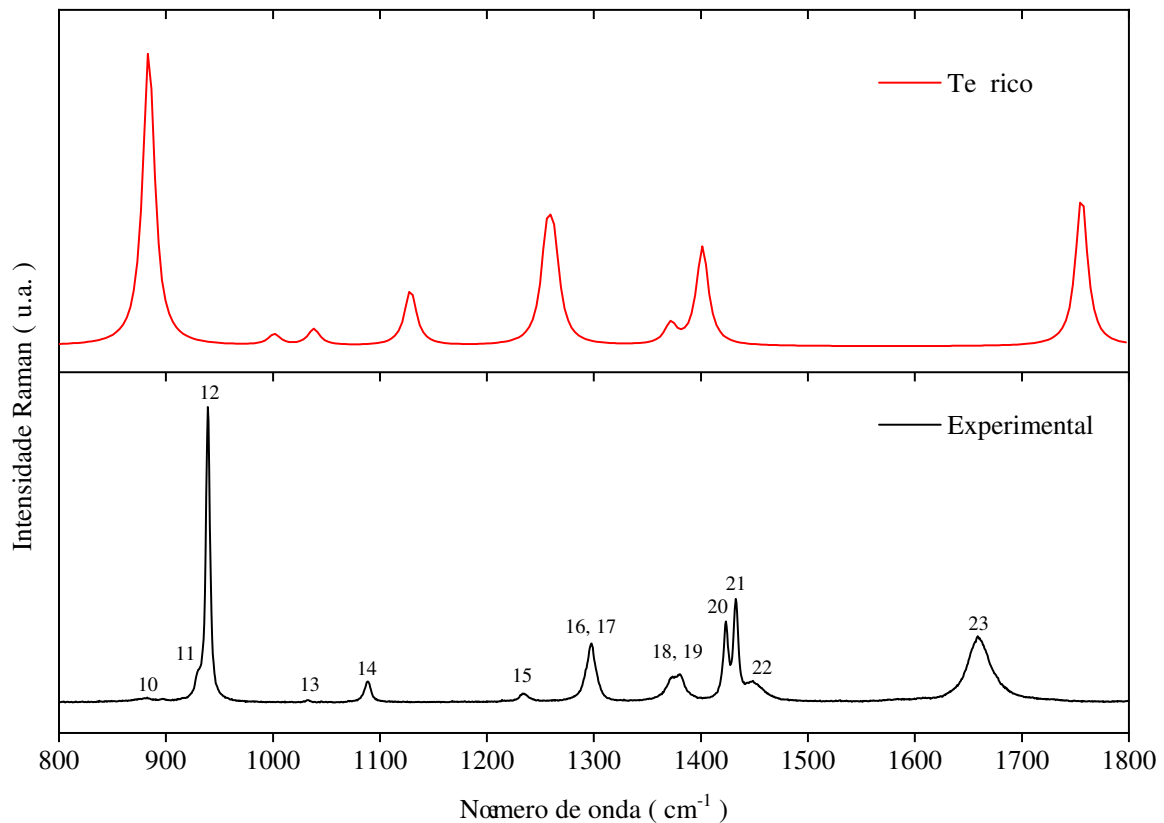
A partir de 200  $\text{cm}^{-1}$  são encontrados os modos internos, que são característicos de movimentos envolvendo grupos moleculares. Os modos vibracionais encontrados estão relacionados a deformações angulares do esqueleto da molécula (C-C) e torções do grupo carboxila ( $\text{CO}_2^-$ ). Ao contrário dos modos Raman calculados, os modos Raman experimentais observados nesta região apresentam baixa intensidade. O modo observado em 319  $\text{cm}^{-1}$  está associado a deformações angulares do esqueleto (os átomos C2-C1-C8-C9), enquanto que o modo observado em 388  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído às deformações angulares antissimétricas do esqueleto

molecular (OCC) e acompanhado de um estiramento antissimétrico da ligação central C1–C8. Sobre o modo observado em  $397\text{ cm}^{-1}$ , não foi encontrada referência e nem o cálculo DFT mostra esse modo. Os dois últimos modos observados nesta região espectral estão localizados em  $584$  e  $687\text{ cm}^{-1}$  e foram associados a torções e vibrações fora do plano dos grupos carboxílicos (COOH) das cadeias laterais e a uma deformação angular na unidade ( $\text{CO}_2^-$ ), respectivamente.

#### 4.3.2 Região espectral entre $800$ a $1800\text{ cm}^{-1}$

A Figura 28 mostra os espectros Raman teórico e experimental dentro da faixa de número de onda de  $800$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Essa região espectral é notável pela concentração da maioria dos modos vibracionais, muitos dos quais estão relacionados a deformações angulares, estiramentos, ou ambos, enquanto outros estão exclusivamente associados a estiramentos da estrutura molecular.

Figura 28 – Espectro Raman teórico e experimental do ácido succínico na região espectral entre  $800$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$  em condições ambiente.



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

Embora o primeiro modo, observado com baixa intensidade em  $882\text{ cm}^{-1}$ , não esteja presente no espectro calculado, ele pode ser interpretado como uma deformação angular do tipo

*rocking* do grupo metileno,  $\rho(\text{CH}_2)$ , conforme indicado na referência (Suzuki; Shimanouchi, 1968). Em contraste, o modo mais proeminente nesta faixa espectral, localizado em  $939\text{ cm}^{-1}$ , está relacionado a uma combinação de estiramentos antissimétricos do esqueleto da molécula  $\nu_{as}(\text{C2C1} + \text{C9C8})$ . Acompanhando esse modo, há outro de menor intensidade, que aparece como um ombro centrado em  $930\text{ cm}^{-1}$ , também ausente no espectro calculado e para o qual não foram encontrados resultados nas referências consultadas.

O modo em  $1033\text{ cm}^{-1}$  apresenta uma combinação de deformações angulares envolvendo torções e vibrações fora do plano de vários átomos, enquanto o modo localizado em  $1088\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da ligação central,  $\nu(\text{CC})$ . Além disso, o modo observado em  $1235\text{ cm}^{-1}$  está associado tanto ao estiramento da unidade  $\nu(\text{CO}^-)$  quanto à deformação angular antissimétrica da unidade  $\delta(\text{COH})$  nos grupos carboxílicos. Vale ressaltar que esse mesmo modo também é observado no ácido succínico deuterado (Wolfs; Desseyn, 1996).

Os modos em  $1293$  e  $1297\text{ cm}^{-1}$ , que estão muito próximos formando uma única banda assimétrica, mostraram ser principalmente uma deformação angular da unidade  $\delta(\text{COH})$  do grupo carboxílico. Especificamente, o modo a  $1293\text{ cm}^{-1}$  também apresenta contribuições de torções da unidade  $\tau(\text{OHCC})$  da estrutura molecular. Os dois modos observados em torno de  $1372$  e  $1381\text{ cm}^{-1}$  não estão presentes no espectro Raman calculado. No entanto, segundo a referência (Wolfs; Desseyn, 1996), o modo em  $1372\text{ cm}^{-1}$  é descrito como uma deformação angular do tipo *wagging* da unidade metileno,  $\omega(\text{CH}_2)$ , enquanto o modo em  $1381\text{ cm}^{-1}$ , com intensidade similar, foi identificado no sal maleato de glicina (Silva *et al.*, 2021) como uma deformação angular simétrica do grupo carboxílico  $\delta(\text{CO}_2^-)$  do ácido maleico.

Observam-se também três modos localizados em  $1423$ ,  $1433$  e  $1447\text{ cm}^{-1}$ . Os dois primeiros, de alta intensidade, são atribuídos a uma combinação de deformações angulares dos grupos metileno da ligação central  $\delta(\text{CH}_2)$ , enquanto o último não consta no espectro calculado. No entanto, segundo consulta à referência (Suzuki; Shimanouchi, 1968), esse modo pode ser atribuído a uma deformação angular do tipo *scissoring* do grupo metileno,  $s(\text{CH}_2)$ . Por fim, o último modo da região, localizado em  $1660\text{ cm}^{-1}$ , refere-se a um estiramento antissimétrico das ligações ( $\text{C}=\text{O}$ ) dos grupos carboxílicos.

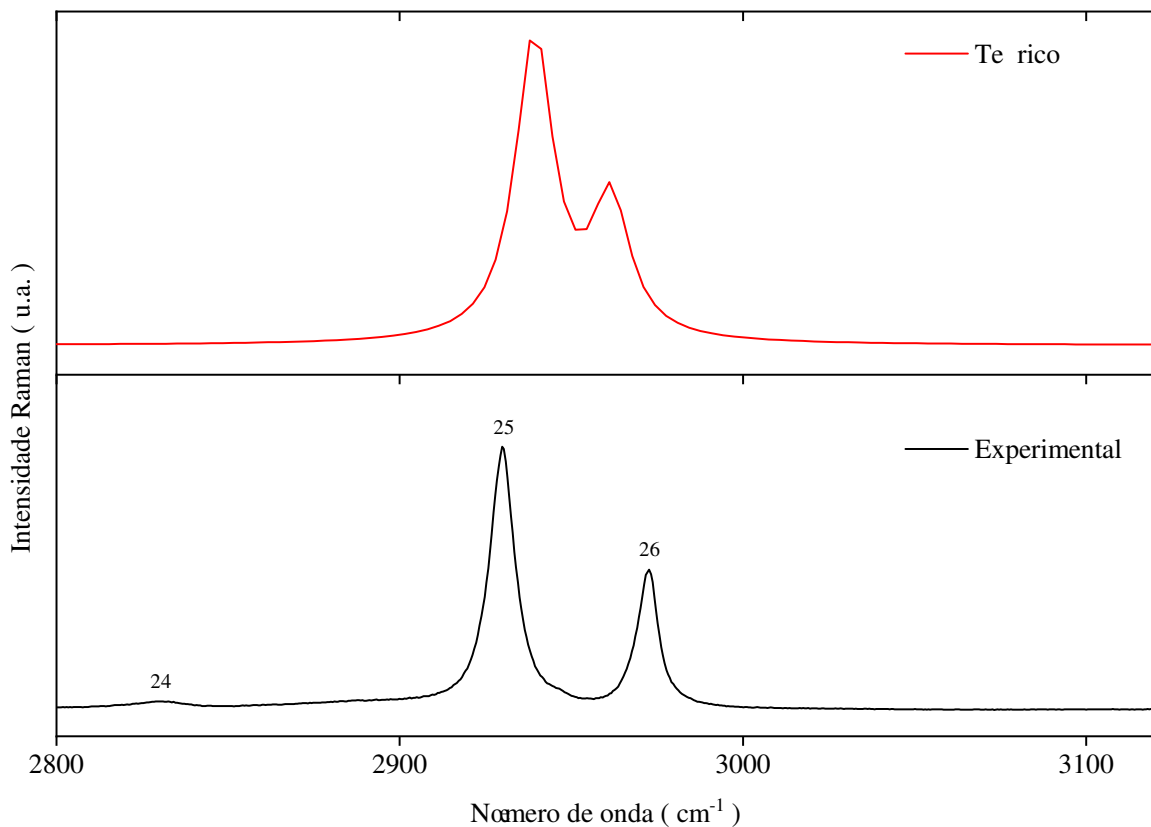
### 4.3.3 Região espectral entre $2800$ a $3120\text{ cm}^{-1}$

A Figura 29 apresenta os espectros Raman teórico e experimental dentro da faixa de número de onda entre  $2800$  e  $3120\text{ cm}^{-1}$ . Os modos observados nesta faixa espectral são

comumente associados a movimentos moleculares de unidades que participam ativamente de ligações com átomos de hidrogênio, tais como estiramentos das unidades  $\nu(\text{OH})$  e  $\nu(\text{CH})$ .

O modo de baixa intensidade observado em  $2830\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento da ligação  $\nu(\text{OH})$ , segundo a referência (Ananthanarayanan, 1960), e a baixa intensidade é explicada devido à formação de ligações de hidrogênio nos dímeros do grupo carboxílico ( $\text{COOH}$ ). Como o espectro simulado foi realizado apenas na molécula isolada, esse modo não consta, pois essa vibração é intermolecular, ou seja, entre duas moléculas.

Figura 29 – Espectro Raman teórico e experimental do ácido succínico na região espectral entre  $2800$  e  $3120\text{ cm}^{-1}$  em condições ambiente.



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

Os dois modos de alta intensidade localizados em  $2930$  e  $2972\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao estiramento simétrico e antissimétrico do grupo  $\nu(\text{CH})$ , respectivamente. É importante destacar que essa região está em concordância com as observações da referência (Hołaj-Krzak *et al.*, 2022). Além disso, essa faixa de número de onda é semelhante à observada em espectros de outros ácidos dicarboxílicos, como o ácido adípico (Flakus; Miros, 2001) e o ácido pimélico (Flakus *et al.*, 2009).



Dos 42 modos previstos pela teoria de grupos, foram identificados 26. Entre esses, sete modos não foram encontrados no espectro Raman simulado via DFT. No entanto, após consulta às referências (Ananthanarayanan, 1960; Suzuki; Shimanouchi, 1968; Wolfs; Desseyn, 1996; Silva *et al.*, 2021), cinco desses modos foram identificados e classificados. Esse resultado pode ser atribuído ao forte acoplamento das vibrações de deformação angular das unidades  $\delta(\text{OH})$  e estiramento  $\nu(\text{CC})$  do esqueleto molecular, além de modos de baixa intensidade, os quais são de difícil observação. A classificação completa da atribuição PED dos modos vibracionais Raman observados à temperatura ambiente está disponível na Tabela 6.

Tabela 6 – Números de onda calculados, escalonados e experimentais dos números de onda Raman em unidades por centímetro ( $\text{cm}^{-1}$ ) e classificação dos modos normais do ácido succínico com PED.

Modo	$\omega_{cal}$	$\omega_{esc}^{[1]}$	$\omega_{exp}$	Atribuição dos modos vibracionais com PED (%) <sup>[2]</sup>
26	3078	2962	2972	$\nu\text{C1H5}(25) - \nu\text{C1H6}(25) + \nu\text{C8H10}(25) - \nu\text{C8H11}(24)$
25	3055	2940	2930	$\nu\text{C1H5}(25) + \nu\text{C1H6}(25) + \nu\text{C8H10}(25) + \nu\text{C8H11}(25)$
24			2830	
23	1833	1783	1660	$-\nu\text{O3C2}(43) - \nu\text{O12C9}(43)$
22			1447	
21	1463	1401	1433	$-\delta\text{H5C1H6}(49) + \delta\text{H11C8H10}(46)$
20	1432	1372	1423	$\delta\text{H5C1H6}(29) + \delta\text{H11C8H10}(29)$
19			1381	
18			1372	
17	1318	1263	1297	$\delta\text{H7O4C2}(26) + \delta\text{H14O13C9}(26)$
16	1311	1256	1293	$\delta\text{H6C1C8}(32) + \delta\text{H10C8C9}(18) - \tau\text{H5C1C2O4}(14) - \tau\text{H6C1C2O4}(13) + \tau\text{H11C8C9O13}(14)$
15	1178	1129	1235	$\nu\text{O4C2}(25) + \nu\text{O13C9}(25) - \delta\text{H7O4C2}(12) - \delta\text{H14O13C9}(12)$
14	1084	1038	1088	$\nu\text{C8C1}(68)$
13	1045	1001	1033	$-\delta\text{H6C1C8}(10) + \delta\text{H10C8C9}(13) + \tau\text{H6C1C2O4}(20) - \tau\text{H10C8C9O13}(14) - \gamma\text{O3C1O4C2}(12) + \gamma\text{O12C8O13C9}(12)$
12	923	884	939	$-\nu\text{C2C1}(23) - \nu\text{C9C8}(23)$
11			930	
10			882	
09	667	639	687	$\delta\text{O3C2O4}(31) + \delta\text{O12C9O13}(31)$
	657	629		$\tau\text{H7O4C2C1}(25) - \tau\text{H14O13C9C8}(25) - \gamma\text{O3C1O4C2}(17) + \gamma\text{O12C8O13C9}(17)$
08	517	496	584	$-\tau\text{H7O4C2C1}(23) + \tau\text{H14O13C9C8}(23) + \gamma\text{O3C1O4C2}(17) + \gamma\text{O12C8O13C9}(17)$
07			397	
06	368	353	388	$-\nu\text{C8C1}(16) - \delta\text{O13C9C8}(33) - \delta\text{O4C2C1}(33)$
05	255	244	319	$\delta\text{C2C1C8}(25) - \delta\text{C9C8C1}(25)$
04			163	Modo de rede
03			137	Modo de rede
02			126	Modo de rede
01	79	75	80	Modo de rede

Símbolos:  $\nu$ - estiramento,  $\nu_{as}$ -estiramento antissimétrico,  $\delta$ -deformação angular,  $\rho$ -balanço,  $\omega$ -abano,  $\tau$ -torção,  $\gamma$ -vibração fora do plano.

<sup>1</sup> Os fatores de escala 0,958 e 0,962 foram aplicados sobre os números de onda calculados abaixo e acima de  $1800 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

<sup>2</sup> Não foram considerados os movimentos vibracionais com PED < 10%.

#### 4.4 Propriedades vibracionais e estruturais do ácido succínico em função da temperatura

Na seção a seguir, serão discutidos os resultados das propriedades vibracionais e estruturais do ácido succínico em função da temperatura. Inicialmente, os espectros vibracionais Raman serão apresentados, bem como a tabela de ajuste contendo os coeficientes utilizados para reproduzir os resultados experimentais. As atribuições dos modos vibracionais no espectro Raman, à temperatura ambiente, serão utilizadas como base para a análise e discussão da dinâmica das propriedades vibracionais do ácido em função da temperatura. Em seguida, os resultados da difração de raios X do monocristal serão apresentados e analisados. As curvas termogravimétricas (TG) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC) também serão apresentadas, juntamente com uma análise dos resultados obtidos por meio dessas curvas.

##### 4.4.1 Espectroscopia Raman em baixas temperaturas

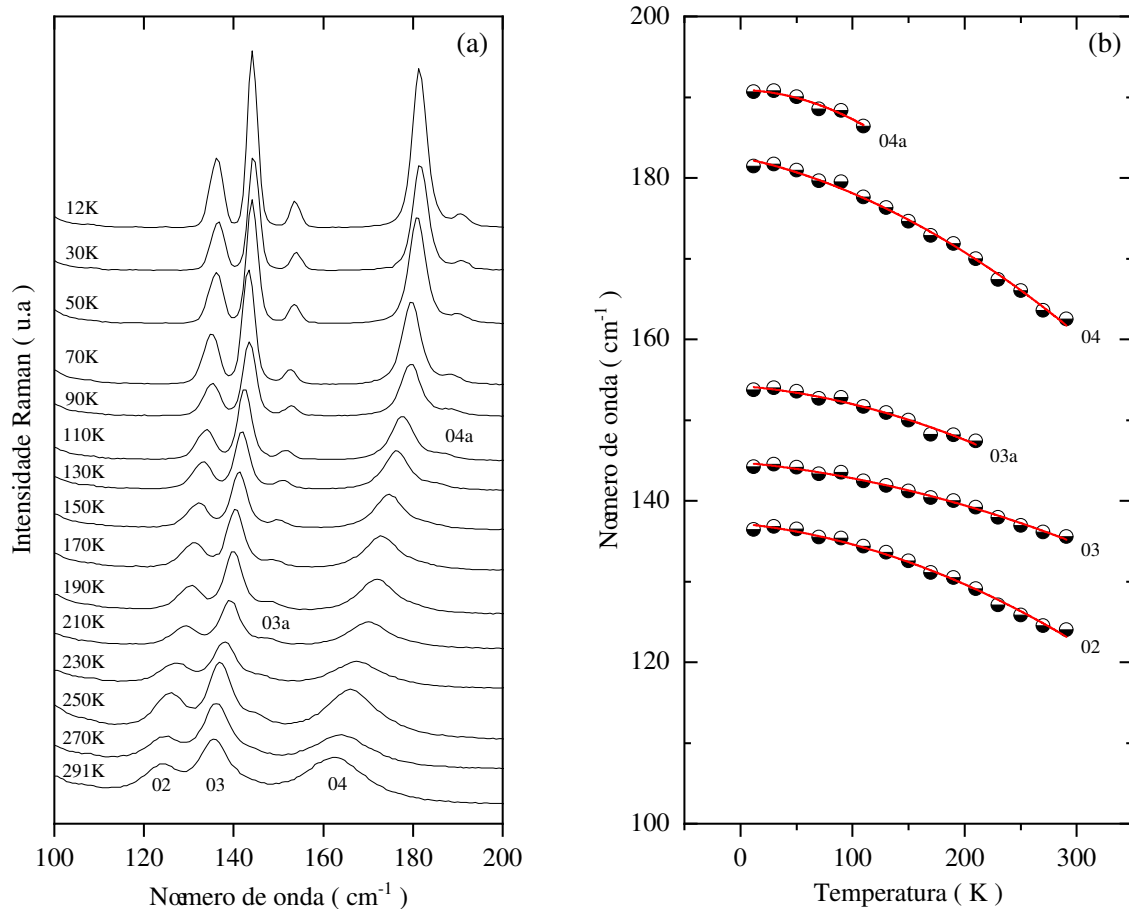
Nesta série de experimentos, o monocristal da amostra foi submetido a um ambiente de vácuo e resfriado até uma temperatura próxima de 12 K, seguindo intervalos de 20 K. Os coeficientes de ajuste dos modos, tanto em temperatura ambiente quanto em condições de baixas temperaturas, estão compilados na Tabela 8 do Apêndice B. Para facilitar a análise qualitativa dos espectros Raman, a discussão é dividida por regiões espectrais nas subseções seguintes.

##### 4.4.1.1 Região espectral entre 100 a 200 $\text{cm}^{-1}$

Na Figura 30 (a), são apresentados os espectros Raman coletados em baixas temperaturas na faixa de número de onda de 100 a 200  $\text{cm}^{-1}$ . As correspondentes posições dos modos Raman em função da temperatura são mostradas na Figura 30 (b). Todos os modos observados nessa faixa apresentam comportamento anarmônico e foram ajustados utilizando a Equação 2.23, atribuindo suas características vibracionais às vibrações de rede.

Durante a análise do espectro Raman, observou-se a presença de novos modos à medida que a amostra foi resfriada, além de uma intensificação geral dos modos existentes e uma redução na largura à meia altura. Por exemplo, a intensidade dos modos localizados em 126 e 137  $\text{cm}^{-1}$  (rotulados como 02 e 03) aumentou à medida que a temperatura diminuiu. Por volta de 210 K, o modo 03 tornou-se mais definido, acompanhado pela aparição de um modo localizado em 147  $\text{cm}^{-1}$  (rotulado como 03a), de baixa intensidade, que ganhou destaque conforme a temperatura diminuiu ainda mais. Um padrão semelhante foi observado para o modo localizado

Figura 30 – (a) Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral 100 a 200  $\text{cm}^{-1}$  para a temperatura variando de 12 K a 291 K; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 100 a 200  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

em 163  $\text{cm}^{-1}$  (rotulado como 04), onde, a uma temperatura de 110 K, surgiu um modo em 186  $\text{cm}^{-1}$  (rotulado como 04a), que também se intensificou com a diminuição da temperatura.

É importante destacar que os modos nesta região espectral são sensíveis a mudanças de simetria da célula unitária. Estudos de espalhamento Raman polarizado em função da temperatura e pressão em monocristais de L-asparagina monohidratada (Moreno, 1996) observaram alterações nos espectros Raman para temperaturas menores que 160 K em comparação com os espectros à temperatura ambiente, tanto na região das vibrações de rede quanto nas vibrações internas. No mesmo estudo, o autor apontou possíveis distorções no sítio nuclear.

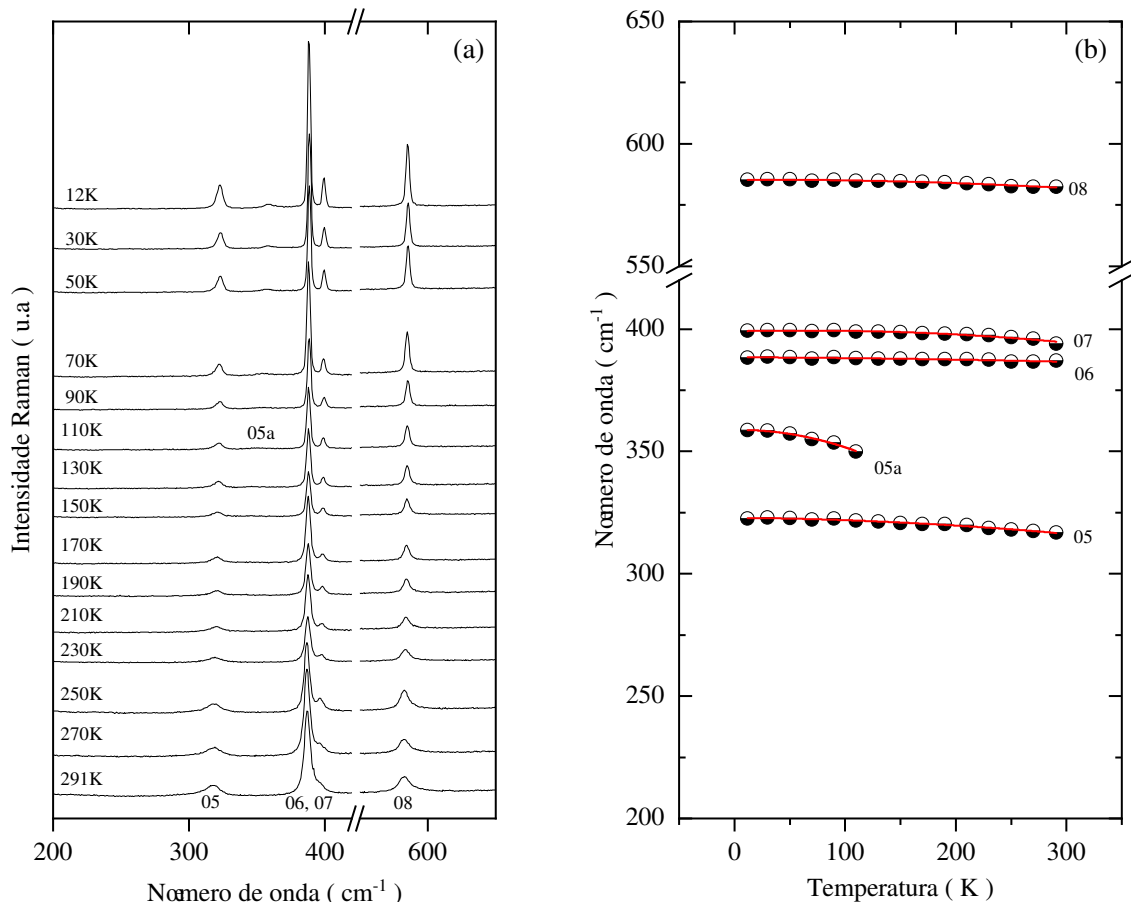
Para interpretar esses novos modos de maneira precisa, é necessário realizar análises complementares. Por exemplo, pode-se empregar difração de raios X em diferentes temperaturas para investigar possíveis mudanças na estrutura cristalina da amostra. Isso ajudaria a determinar se os novos modos observados são devidos a uma transição de fase ou à sobreposição de bandas presentes no espectro Raman registrado à temperatura ambiente (Vasconcelos, 2021).

Um exemplo ilustrativo dessa abordagem é o estudo do aminoácido D-metionina em condições de baixas temperaturas. Nesse estudo, medições de espalhamento Raman, variando a temperatura entre 298 K e 13 K, indicaram a existência de uma transição de fase. Esta transição foi registrada pelo aparecimento de um modo de rede em  $91\text{ cm}^{-1}$  por volta de 83 K e foi confirmada por medidas de difração de raios X em baixas temperaturas (Melo, 2012). Este tipo de análise detalhada seria igualmente benéfico para esclarecer a origem dos novos modos observados no ácido succínico sob baixas temperaturas.

#### 4.4.1.2 Região espectral entre $200\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$

Na Figura 31 (a), são apresentados os espectros Raman coletados para baixas temperaturas na faixa de número de onda de  $200\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$ . As correspondentes posições dos modos Raman em função da temperatura são mostradas na Figura 31 (b). Esta região contém os modos de vibração associado às deformações do esqueleto da molécula e as vibrações de baixa energia.

Figura 31 – (a) Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral  $200\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$  para a temperatura variando de 12 K a 291 K; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre  $200\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

Observa-se que o modo em  $317\text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 05), atribuído à deformação angular  $\delta(\text{C2C1C8C9})$  do esqueleto molecular, torna-se mais intenso e apresenta uma largura mais estreita à medida que a temperatura diminui. Um novo modo em  $350\text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 05a) emerge no espectro Raman a 110 K, tornando-se mais visível a 70 K, apesar de sua baixa intensidade. O ajuste desse modo foi realizado a 110 K, mas não se encontrou correlação para ele no espectro simulado. Portanto, não há atribuição pelo PED para esse modo, e ele não foi encontrado nas referências consultadas para atribuição vibracional.

O modo em  $388\text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 06) está associado ao estiramento antissimétrico  $\nu_{as}(\text{CC})$  e às deformações angulares antissimétricas  $\delta_{as}(\text{CCO})$  das unidades do grupo carboxílico. Este modo é acompanhado por outro, em forma de ombro, a  $397\text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 07). Com a diminuição da temperatura, ambos os modos se tornam mais definidos, especialmente o modo em forma de ombro, que se estreita a 250 K.

Por fim, o modo em  $582\text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 08), atribuído a uma combinação de  $\tau(\text{HOCC})$  e  $\gamma(\text{OCOC})$  da cadeia lateral molecular, também se torna mais intenso e apresenta uma largura de linha mais estreita com a diminuição da temperatura.

As alterações nessa região espectral são consistentes com o comportamento esperado de cristais orgânicos em baixas temperaturas, caracterizadas por mudanças suaves nos modos e deslocamentos lineares para maiores números de onda. No entanto, o modo 05a é uma exceção, apresentando comportamento anarmônico.

#### 4.4.1.3 Região espectral entre $650$ a $1260\text{ cm}^{-1}$

Na Figura 32, são apresentados os espectros Raman coletados em baixas temperaturas na faixa de número de onda de  $650$  a  $1260\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros foram subdivididos em faixas espectrais menores para facilitar a visualização dos modos de baixa intensidade nesta região. As posições correspondentes dos modos Raman em função da temperatura são mostradas na Figura 32 (d). Nesta região são observados os modos vibracionais associados às vibrações do tipo *rocking* das unidades  $\text{CH}_2$  e  $\text{CO}_2^-$  e estiramentos  $\text{CC}$  e  $\text{CO}^-$  entre outras.

Na Figura 32 (a), observa-se um modo localizado em  $687\text{ cm}^{-1}$ , associado a uma deformação angular na unidade  $\delta(\text{CO}_2^-)$ . À medida que a temperatura diminui, a intensidade deste modo aumenta, enquanto o deslocamento na posição de número de onda é mínimo. No espectro Raman a 110 K, nota-se um modo com baixa intensidade emergindo em cerca de  $753\text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 09a), atribuído como um movimento *rocking*  $\rho(\text{CO}_2^-)$  pela localização da

banda ser próxima ao reportado para a D-metionina em condições ambiente (Melo *et al.*, 2014). Este modo já está presente no espectro a 190 K, porém, devido à sua baixa intensidade, só foi possível ajustá-lo a partir de 110 K, quando se tornou mais visível.

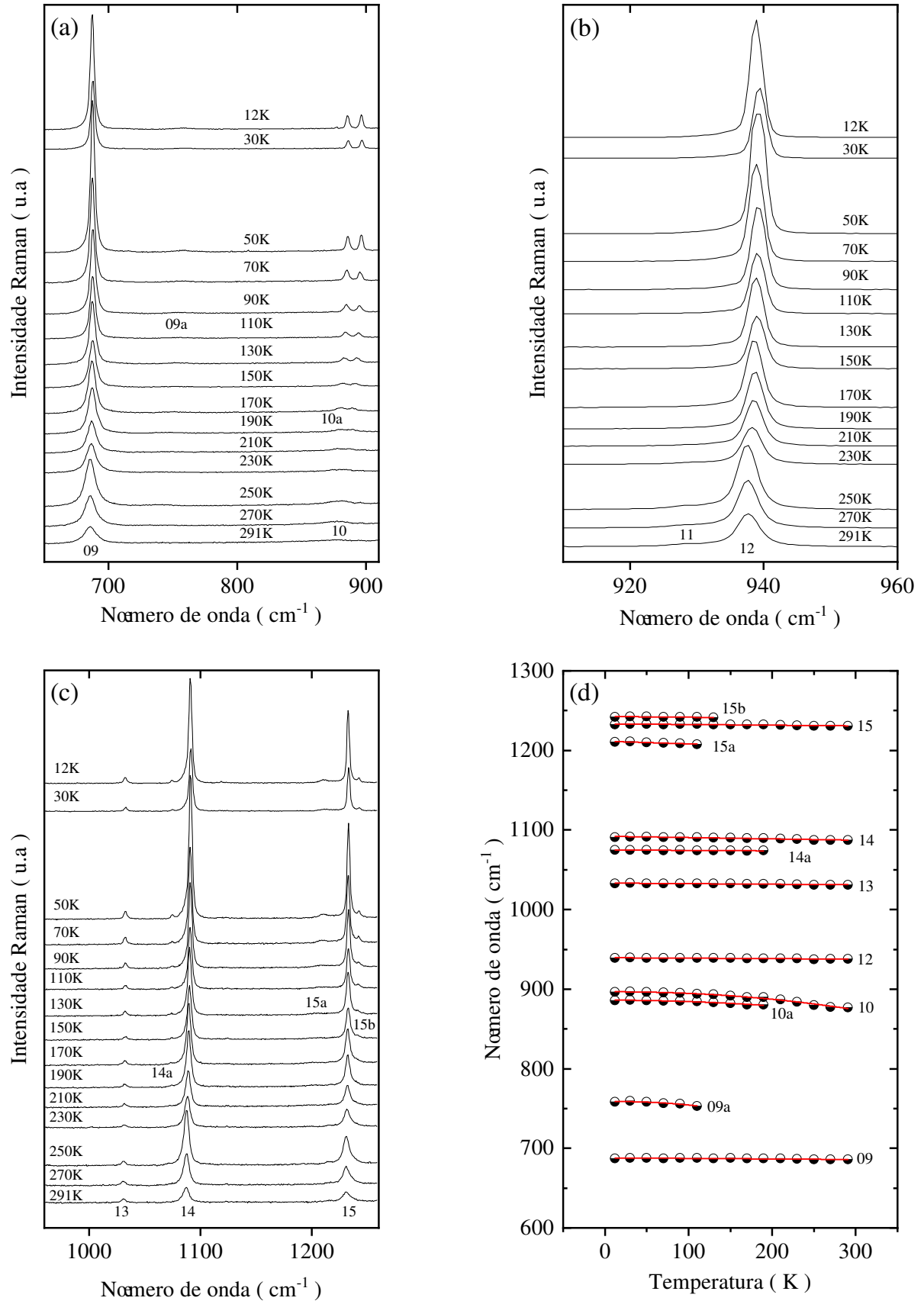
No final da Figura 32 (a), no espectro Raman a 190 K, o modo inicialmente observado em  $882\text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 10), relacionado a um movimento *rocking*  $\rho(\text{CH}_2)$ , se divide em dois modos, com o novo modo aparecendo em  $875\text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 10a). Ambos aumentam em intensidade, suas larguras de linha se estreitam e se deslocam para números de onda maiores com a diminuição da temperatura. Além disso, ocorre uma troca de intensidade entre os modos na faixa de temperatura entre 70 K e 50 K.

O modo Raman mais intenso nesta região espectral está em  $939\text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 12) e foi atribuído a um estiramento antissimétrico nos átomos C–C do esqueleto da molécula, conforme mostrado na Figura 32 (b). À medida que a amostra é resfriada, esse modo mantém sua posição de número de onda sem deslocamentos consideráveis. Além disso, na mesma figura, há um modo em  $930\text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 11) que aparece como um ombro à temperatura ambiente e também sofre deslocamentos em sua posição de número de onda, os quais são mais pronunciados, resultando na sobreposição com o modo de maior intensidade em torno da temperatura de 150 K. Devido a isso, e também pela proximidade com o modo 12 de alta intensidade, não foi possível realizar o ajuste preciso deste modo.

Na Figura 32 (c), percebe-se um modo localizado em  $1033\text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 13), associado à combinação de movimentos  $\delta(\text{HCC})$ ,  $\tau(\text{HCCO})$  e  $\gamma(\text{OCOC})$  de toda a estrutura molecular, que se mantém estável diante das variações de temperatura. O modo localizado em  $1088\text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 14) refere-se a um estiramento da unidade  $\nu(\text{C8C1})$ . Conforme a temperatura diminui, esse modo se torna mais estreito e intenso. Em particular, na temperatura de 190 K, nota-se o aparecimento de um modo adjacente localizado em  $1072\text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 14a). Este modo não foi encontrado nas referências consultadas.

Finalmente, o modo observado em  $1235\text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 15) refere-se à combinação de estiramento e deformação angular antissimétrica das unidades  $\nu(\text{CO}^-)$  e  $\delta(\text{HCO})$  do grupo carboxílico. Nos espectros Raman a 110 K e 130 K, nota-se o aparecimento de dois modos adjacentes ao modo 15, localizados em  $1208$  e  $1240\text{ cm}^{-1}$  (rotulados como 15a e 15b), respectivamente. Ambos os modos não sofrem deslocamentos significativos na posição de número de onda, mas suas intensidades aumentam. Esses modos também não foram encontrados nas referências consultadas.

Figura 32 – Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral de 650 a 1260  $\text{cm}^{-1}$  para a temperatura variando de 12 K a 291 K, subdivididos em três intervalos: (a) 650 a 910  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 910 a 960  $\text{cm}^{-1}$ ; (c) 960 a 1260  $\text{cm}^{-1}$ ; (d) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 650 a 1260  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

#### 4.4.1.4 Região espectral entre 1260 a 1750 $\text{cm}^{-1}$

Na Figura 33, são apresentados os espectros Raman coletados para baixas temperaturas na faixa de número de onda de 1260 a 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram subdivididos em faixas menores para facilitar a visualização dos modos de baixa intensidade nesta região. As posições dos modos Raman em função da temperatura são mostradas na Figura 33 (d). Nesta região, observam-se modos associados às vibrações de deformação angular das unidades  $\text{CH}_2$  e  $\text{COH}$ , torções  $\text{OHCC}$  e estiramento da carbonila  $\text{C}=\text{O}$ , entre outras.

A primeira banda observada na Figura 33 (a) é assimétrica à temperatura ambiente, com dois modos muito próximos em torno de 1293 e 1297  $\text{cm}^{-1}$  (rotulados como 16 e 17), atribuídos a torções  $\tau(\text{OHCC})$  e deformações angulares  $\delta(\text{COH})$ , respectivamente. A 210 K, essa banda se divide em duas, destacando-se o estreitamento da largura à meia altura dos modos, além do deslocamento para número de ondas maiores conforme a temperatura diminui. A banda larga em torno de 1375  $\text{cm}^{-1}$  também se divide em duas com a diminuição da temperatura, apresentando modos em 1372 e 1381  $\text{cm}^{-1}$  (rotulados como 18 e 19), resultando em linhas mais definidas. Esses modos no intervalo entre 270 e 170 K apresentam uma inversão de intensidade, onde em 150 K os dois modos ficam estáveis, com o modo 18 sendo um pouco mais intenso que o modo 19. Um modo de baixa intensidade em torno de 1395  $\text{cm}^{-1}$  (rotulado como 19a) aparece no espectro Raman a 110 K. Embora o modo 19a não possua atribuição definida, os modos 18 e 19 são atribuídos a uma vibração do tipo *wagging* da unidade  $\omega(\text{CH}_2)$  e uma deformação angular do grupo carboxílico  $\delta(\text{CO}_2^-)$ , respectivamente. Todos os modos nesta faixa de frequência apresentam comportamento anarmônico, exceto o modo 19a.

Vale ressaltar que esses *splittings* podem estar associados ao fato de esses modos estarem relacionados a ligações de hidrogênio, tornando-os mais suscetíveis a variações de temperatura (Vasconcelos, 2021). Observações semelhantes foram feitas em estudos de baixas temperaturas em cristais de DL-alanina, onde mudanças nos números de onda dos modos vibracionais de *rocking*  $\rho(\text{CO}_2^-)$  indicaram pequenas alterações na orientação do grupo  $\text{CO}_2$ , sem a ocorrência de transição de fase (Lima *et al.*, 2010). Dessa forma, uma interpretação análoga pode ser aplicada ao comportamento do monocristal de ácido succínico, embora a única mudança sutil observada no comportamento desses modos tenha sido a inversão de intensidade nos intervalos de temperatura mencionados no parágrafo anterior.

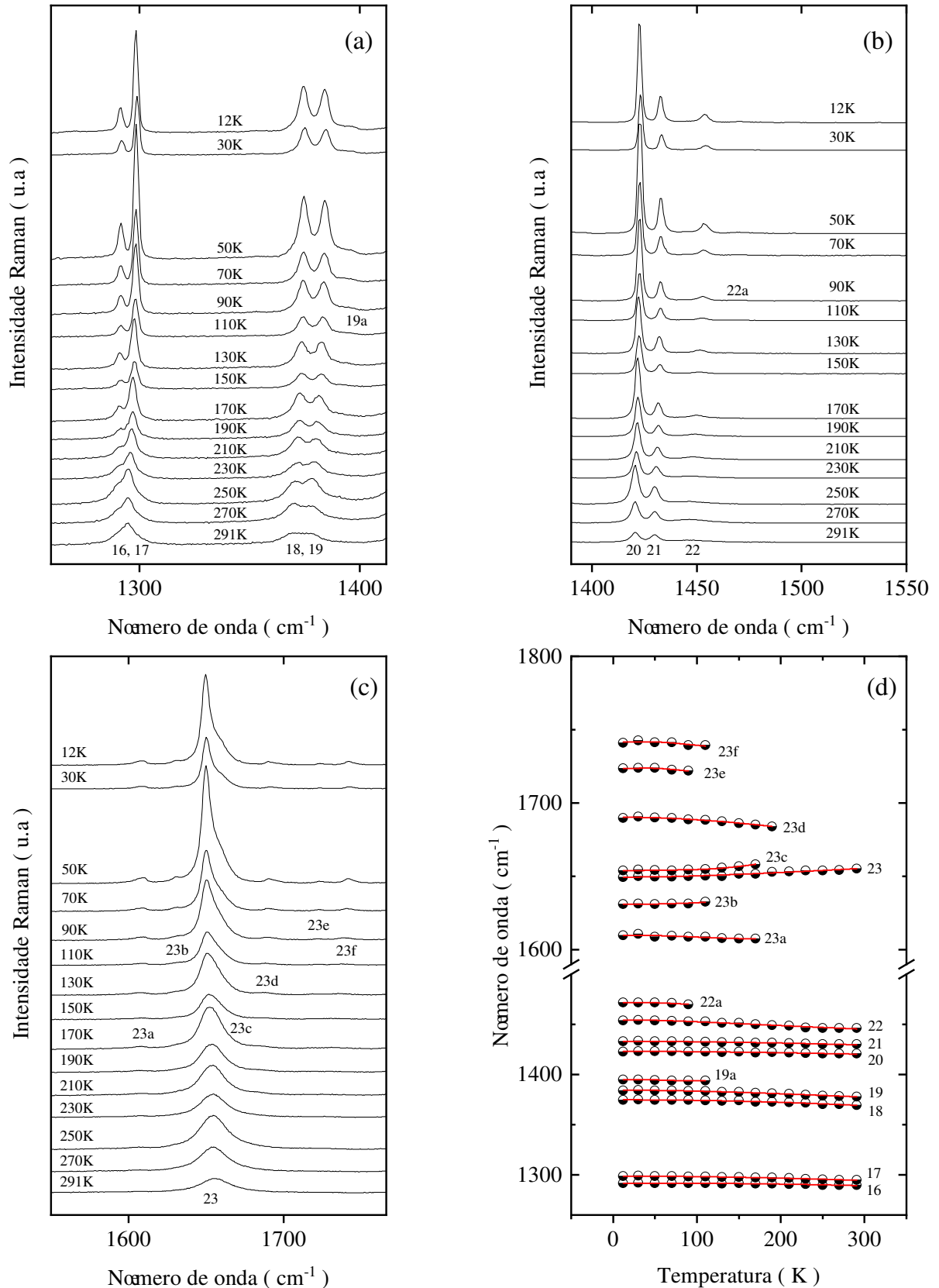
Na Figura 33 (b), encontram-se três modos centrados em 1423, 1430 e 1446  $\text{cm}^{-1}$  (rotulados como 20, 21 e 22). Os dois primeiros são atribuídos às deformações angulares das



unidades de metileno  $\delta(\text{CH}_2)$  e  $\delta_{as}(\text{CH}_2)$ , respectivamente, enquanto o último é atribuído a uma vibração *scissoring*  $s(\text{CH}_2)$ . Todos os três modos ganham intensidade com a queda da temperatura e, no espectro Raman a 90 K, observa-se um modo emergindo em torno de  $1470 \text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 22a), de baixa intensidade, que não foi encontrado nas referências consultadas. Todos os modos nesta faixa espectral apresentam comportamento anarmônico, exceto o modo 22.

Na última região desta faixa espectral, encontra-se o modo de alta intensidade centrado em  $1655 \text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 23), correspondente ao estiramento antissimétrico da unidade carbonila  $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$  dos grupos carboxílicos, conforme mostrado na Figura 33 (c). Ao contrário dos modos observados nas regiões anteriores, este modo se desloca para números de onda menores à medida que a temperatura diminui. No espectro Raman a 170 K, essa banda se torna assimétrica, surgindo um modo como ombro em torno de  $1658 \text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 23c), apresentando o mesmo comportamento do modo 23. Além disso, nota-se o surgimento de outro modo localizado em  $1607 \text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 23a) neste mesmo espectro. Outros modos aparecem nos espectros Raman a 130 K, 110 K e 90 K, centrados em 1687, 1739 e  $1722 \text{ cm}^{-1}$  (rotulados como 23d, 23f e 23e), respectivamente. Todos esses modos tornam-se mais intensos à medida que a temperatura diminui, apresentando comportamento anarmônico em seus deslocamentos. Nenhum dos modos adicionais foi encontrado em referências consultadas para atribuição vibracional.

Figura 33 – Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral de 1260 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  para temperaturas variando de 12 K a 291 K, subdivididos em três intervalos: (a) 1260 a 1410  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 1390 a 1550  $\text{cm}^{-1}$ ; (c) 1550 a 1750  $\text{cm}^{-1}$ ; (d) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 650 a 1260  $\text{cm}^{-1}$ .

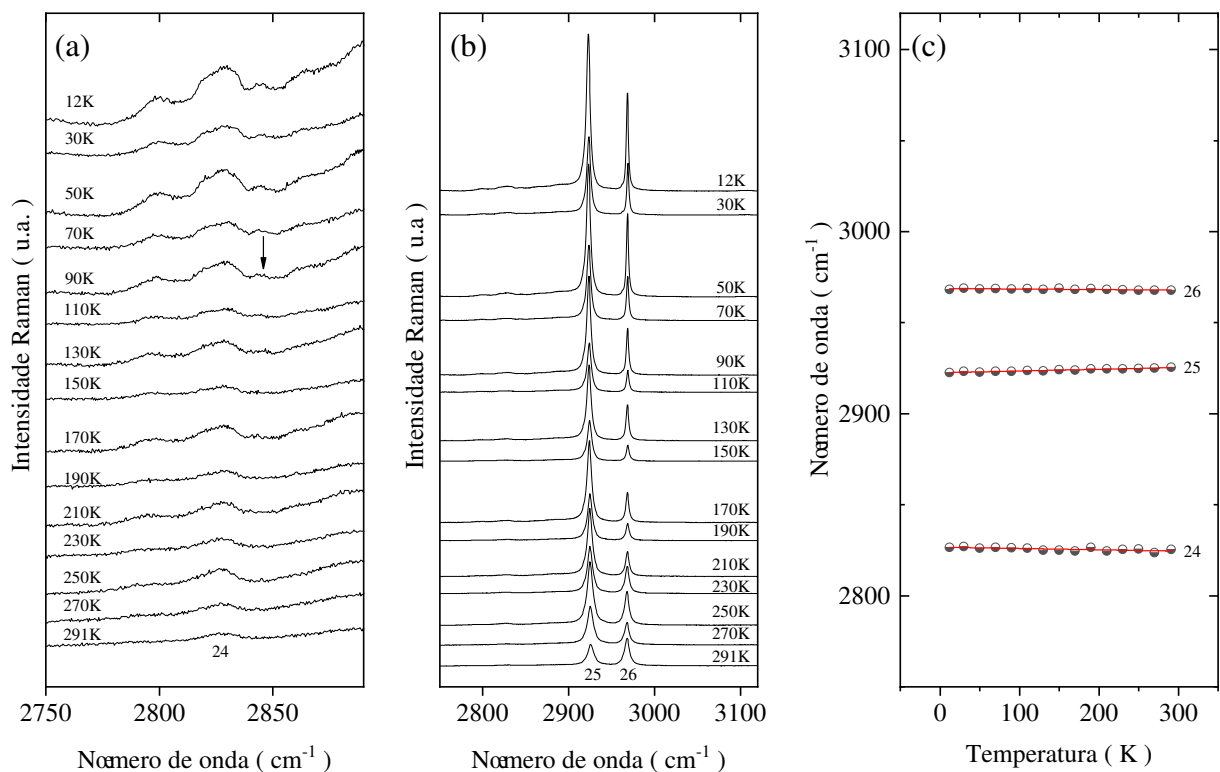


Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

#### 4.4.1.5 Região espectral entre 2750 a 3120 $\text{cm}^{-1}$

Na Figura 34, são apresentados os espectros Raman coletados para baixas temperaturas na faixa de número de onda de 2750 a 3120  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram subdivididos em faixas espectrais menores para facilitar a visualização dos modos de baixa intensidade nesta região. As correspondentes posições dos modos Raman em função da temperatura são mostradas na Figura 34 (c). Como mencionado anteriormente, esta região apresenta modos associados à vibração de estiramento simétrico e antissimétrico das unidades  $\nu(\text{CH})$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$  e  $\nu(\text{OH})$ . Todos os modos observados nesta faixa de frequência apresentam comportamento linear.

Figura 34 – Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral de 2750 a 3120  $\text{cm}^{-1}$  para a temperatura variando de 12 K a 291 K, subdivididos em dois intervalos; (a) 2750 a 2890  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 2890 a 3120  $\text{cm}^{-1}$ ; (c) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 2750 a 3120  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

O modo relacionado ao estiramento da unidade de hidroxila  $\nu(\text{OH})$  está localizado em 2827  $\text{cm}^{-1}$ , conforme mostra a Figura 34 (a). Em análise, nota-se um aumento de intensidade à medida que a temperatura diminui, no entanto, sem estreitamento da largura à meia altura. Além disso, no espectro Raman a 90 K, percebe-se um modo emergindo (marcado por uma seta). Esse modo não foi ajustado, devido à baixíssima intensidade.

Os dois modos restantes com alta intensidade em  $2930$  e  $2972\text{ cm}^{-1}$  observados na região espectral da Figura 34 (b) foram atribuídos aos movimentos  $\nu(\text{CH})$  e  $\nu_{as}(\text{CH})$ , respectivamente. Conforme a amostra é resfriada até  $12\text{ K}$ , esses modos se tornam mais intensos e localizados, onde o modo  $2930\text{ cm}^{-1}$  desloca-se ligeiramente para maiores números de onda, enquanto o modo  $2972\text{ cm}^{-1}$  se desloca minimamente para menores números de onda. Além disso, nota-se uma inversão de intensidade entre  $291\text{ K}$  e  $270\text{ K}$ .

No total, foram observados 41 dos 42 modos previstos pela análise de teoria de grupos, com o modo faltante estando abaixo de  $100\text{ cm}^{-1}$  (veja a seção 4.3). Alguns desses modos emergiram à medida que a temperatura diminuía, enquanto outros se dividiam, demonstrando uma dependência em relação à temperatura. Em destaque, estão os modos relacionados ao movimento *rocking* das carboxilas  $\rho(\text{CO}_2^-)$  que participam das ligações de hidrogênio. Como o comportamento desses modos apresentou anarmonicidade neste intervalo de temperatura, isso indica que as ligações de hidrogênio estão sofrendo grandes modificações quando o cristal é submetido a condições de baixa temperatura.

#### **4.4.2 Difração de raios X do monocristal do ácido succínico nas temperatura $100\text{ K}$ e $295\text{ K}$**

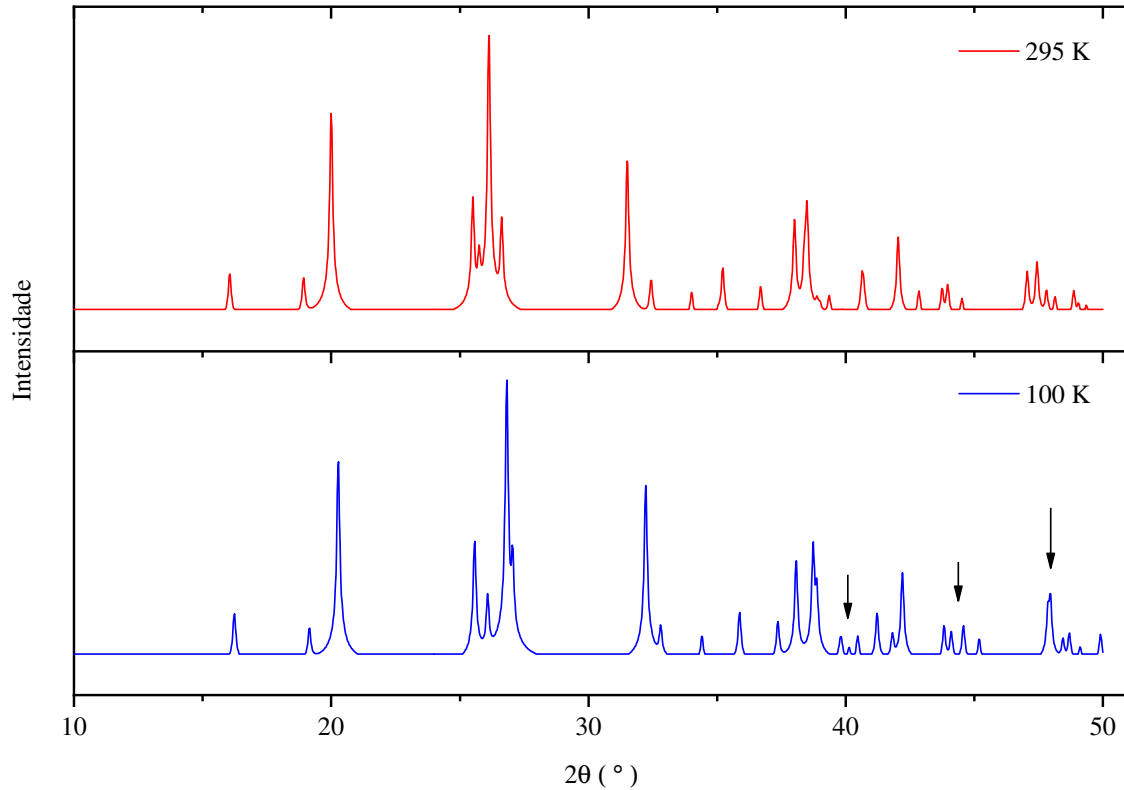
Para investigar a estabilidade cristalina do monocristal de ácido succínico no intervalo de temperatura abordado anteriormente, conduzimos uma análise de difração de raios X a  $100\text{ K}$ . Realizamos uma comparação direta dos resultados para identificar eventuais alterações na célula unitária. A Figura 35 mostra o padrão de difração de raios X do monocristal a  $295\text{ K}$  e  $100\text{ K}$ .

É notável que a maioria dos picos apresenta perfis de intensidade e largura semelhantes em ambas as temperaturas. No entanto, são observados deslocamentos para ângulos maiores da temperatura ambiente para  $100\text{ K}$ , indicativos de uma redução na distância interplanar dos planos cristalinos. Essa variação sugere uma diminuição no comprimento das ligações intermoleculares (ligações de hidrogênio), o que as fortalece e, conseqüentemente, leva ao encolhimento do monocristal. Essa interpretação tem como base um estudo anterior de difração de raios X realizado em altas temperaturas para óxido de zinco, que correlaciona o deslocamentos dos picos induzidos pela temperatura com a variação dos parâmetros de rede (Singh *et al.*, 2008).

Em uma análise mais detalhada, é possível observar alterações de intensidade e surgimento de picos no padrão de difração do monocristal a  $100\text{ K}$ , no intervalo de  $40\text{-}50^\circ 2\theta$  (marcados com uma seta). Essas alterações sugerem que, em baixas temperaturas, certos planos cristalinos, já previstos para o material, se tornam detectáveis. De fato, segundo o estudo de

(Leviel *et al.*, 1981) de difração de nêutrons para o ácido succínico nas temperaturas de 77 K e 300 K, não reporta nenhuma transição de fase para este material em baixas temperaturas, apenas alterações nos parâmetros de rede da célula unitária e no ângulo diedral da estrutura molecular.

Figura 35 – Padrões de difração de raios X calculados a partir do CIF do monocrystal do ácido succínico nas temperaturas 295 K e 100 K.



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados de difração de raios X do monocrystal.

A Tabela 7 mostra os valores dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária nas temperaturas de 295 K e 100 K. Observa-se, com base nesses resultados, que cada parâmetro da rede teve um decréscimo em seu comprimento a 100 K, o que resulta em uma redução de 4,05% no volume da célula unitária. Adicionalmente, estudos anteriores em medidas de difração de raios X que abordaram a expansão térmica dos ácidos  $\beta$ -succínico e  $\alpha$ -adípico em relação às suas estruturas cristalinas (Amoros *et al.*, 1965), no intervalo de temperatura entre -150°C e 130°C, relataram que, no caso particular do succínico, a expansão mínima corresponde ao eixo cristalográfico c, o qual coincide com a direção da cadeia molecular das ligações de hidrogênio.

Tabela 7 – Parâmetros de rede comparados em 100 K e 295 K.

Temperatura ( K )	a ( Å )	b ( Å )	c ( Å )	Ângulo $\beta$ ( ° )	Volume da célula unitária ( Å <sup>3</sup> )
295	5,5185	8,8729	5,0943	91,614	249,344
100	5,4641	8,7534	5,0099	93,17	239,254

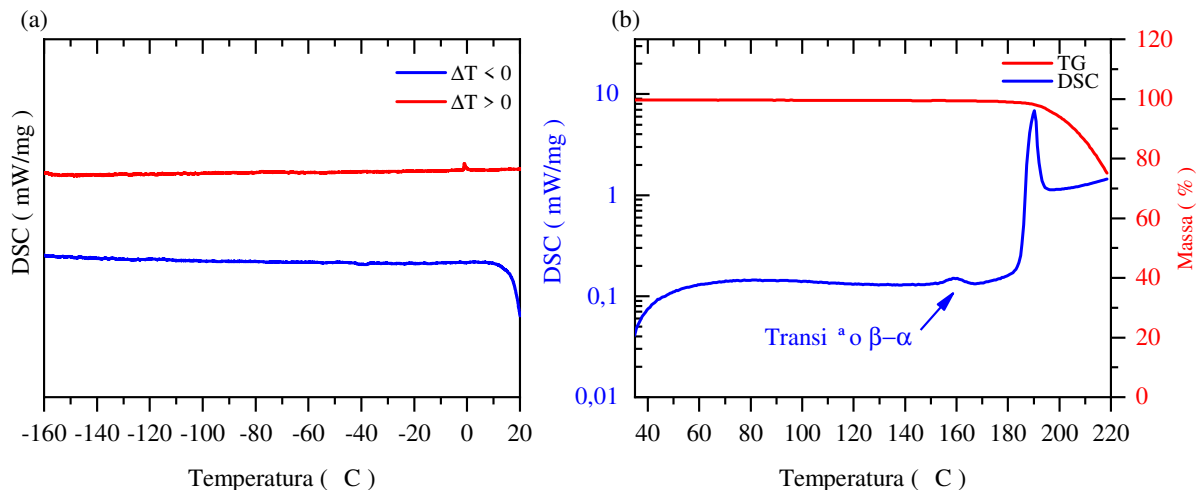
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.4.3 Análise térmica

Com o objetivo de se entender melhor o comportamento do ácido succínico em função da temperatura, realizou-se uma análise térmica que consistiu em medidas de DSC e TG. Esses experimentos podem fornecer informações importantes sobre várias características do material. A Figura 36 (a) apresenta o resultado do experimento de DSC em baixas temperaturas, no intervalo de  $-160^{\circ}\text{C}$  a  $20^{\circ}\text{C}$ . Observa-se que o material permanece estável em toda a faixa de temperatura, tanto no resfriamento quanto no aquecimento, representados pelas linhas azul e vermelha, respectivamente. No entanto, nota-se um pequeno pico endotérmico na linha vermelha em torno de  $0^{\circ}\text{C}$ , que pode ser interpretado como a fusão de cristais de gelo, conforme descrito na referência (Wilhoit *et al.*, 1985). Portanto, não foi identificado nenhum evento térmico que indique alguma transição de fase na amostra para baixas temperaturas.

Na Figura 36 (b), a curva TG mostra a variação de massa em função da temperatura, revelando a estabilidade térmica inicial e indicando a decomposição do material em altas temperaturas, com uma leve perda de massa inicial em torno de  $80-100^{\circ}\text{C}$ , possivelmente devido à perda de água ou solventes adsorvidos. A curva DSC, por outro lado, revela um processo de reação endotérmico em duas etapas. O primeiro estágio ocorre em torno de  $160^{\circ}\text{C}$ , indicando a transição de fase já prevista na referência (Rieck, 1944), embora tenha iniciado após o valor reportado de  $137^{\circ}\text{C}$ . O segundo evento ocorre em torno de  $185^{\circ}\text{C}$  e finaliza em  $195^{\circ}\text{C}$ , que é a fusão da amostra. Este evento coincide com a observação na curva TG de uma perda substancial de massa no mesmo intervalo de temperatura, indicando a decomposição térmica da amostra.

Figura 36 – (a) Curvas de DSC do ácido succínico em baixas temperaturas em regime de resfriamento e aquecimento e (b) curvas de DSC e TG em altas temperaturas.



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

#### 4.4.4 Espectroscopia Raman em altas temperaturas

Após a análise das regiões espectrais em baixas temperaturas, o foco se volta para o comportamento do ácido succínico em altas temperaturas. Com o aumento da temperatura, são esperadas pequenas modificações nos modos internos e externos, como a diminuição da intensidade, o alargamento das bandas e o deslocamento dos modos para menores números de onda, sem que ocorra transição de fase. No entanto, o surgimento e desaparecimento de modos, assim como descontinuidades no comportamento do número de onda em função da temperatura, usualmente indicam uma transição de fase (Cavaignac *et al.*, 2016). As posições das bandas, principalmente aquelas associadas aos modos externos, e sua dependência em relação à temperatura estão correlacionadas com as ligações de hidrogênio, que influenciam diretamente a expansão térmica, a condutividade térmica e os efeitos harmônicos (Santos *et al.*, 2020).

Nesta seção, são apresentados os espectros Raman do monocristal em altas temperaturas, variando entre 23°C e 170°C, com intervalos de 10°C. Os coeficientes de ajuste dos modos vibracionais, tanto em temperatura ambiente quanto em condições de altas temperaturas, podem ser consultados na Tabela 9 do Apêndice B. Para facilitar a análise qualitativa dos espectros Raman, a discussão é dividida por regiões espectrais nas subseções seguintes, e os modos serão referidos pelos seus respectivos rótulos.

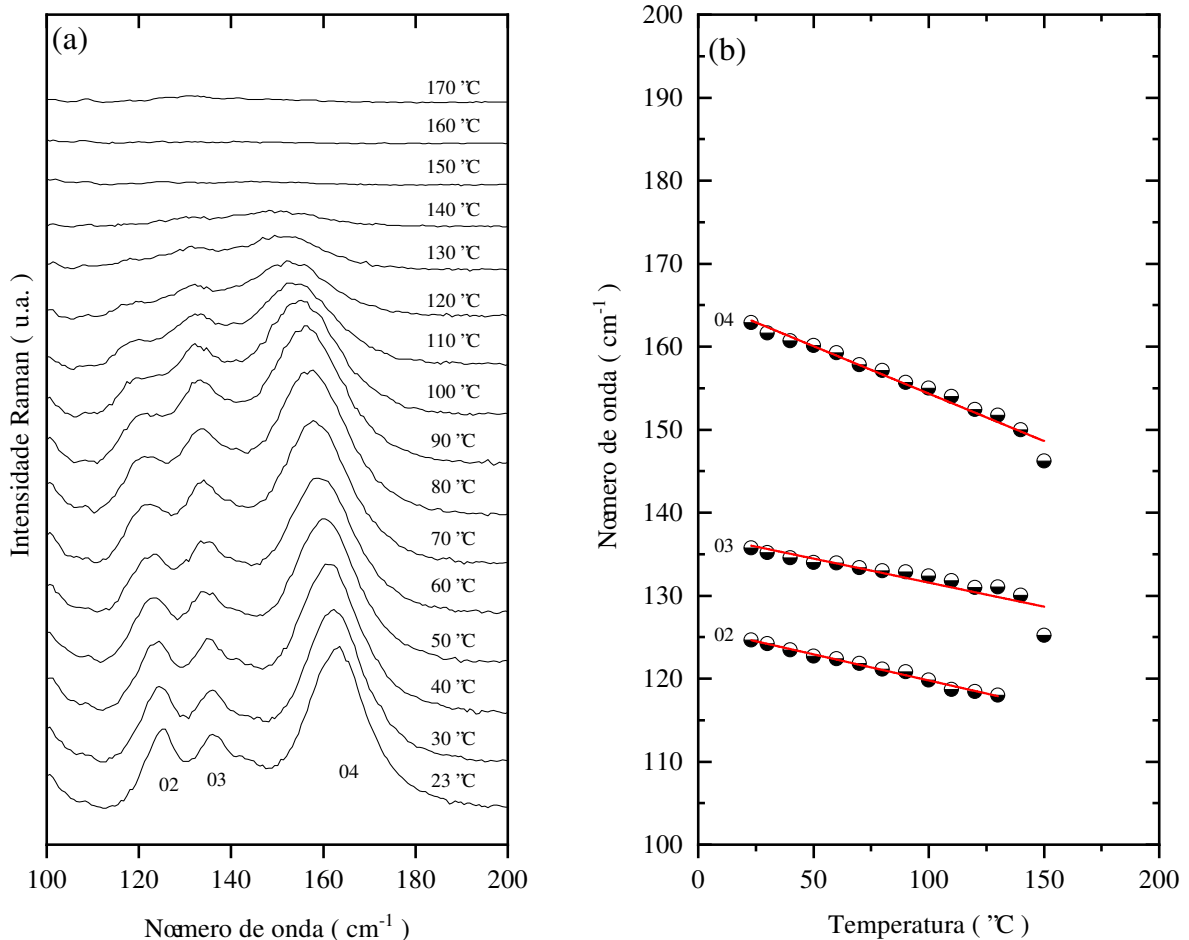
##### 4.4.4.1 Região espectral entre 100 a 200 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 37 (a) apresenta os espectros Raman coletados para altas temperaturas na região espectral entre 100 e 200  $\text{cm}^{-1}$ . A Figura 37 (b) mostra o comportamento do número de onda com a temperatura dos modos vibracionais, apresentando os pontos experimentais e o ajuste linear. Podemos observar que os modos 02, 03 e 04, classificados como vibrações externas (modos de rede), ampliam sua largura à meia altura, deslocam-se rapidamente para menores números de onda e reduzem sua intensidade até desaparecerem a 140°C. O comportamento no  $d\omega/dT$  evidencia a linearidade dos modos, com um leve desvio de linearidade no modo 03.

Conforme observado tanto na Figura 37 (a) quanto na (b), a diminuição do número de onda de todos os modos reflete o enfraquecimento das ligações de hidrogênio à medida que a temperatura aumenta. A ausência de identificação dos modos a 150°C sugere uma amorfização da amostra. No entanto, as curvas de DSC e TG para altas temperaturas mostram que o primeiro evento térmico ocorre em 160°C, que é a transição de fase de  $\beta$  para  $\alpha$ , embora este valor seja

superior ao conhecido, que é 137°C. Vale destacar que a estrutura cristalina do  $\beta$ -succínico permanece estável até aproximadamente 137°C; após essa temperatura, a amostra transita para a fase  $\alpha$ -succínico conforme reportado na referência (Yu *et al.*, 2012).

Figura 37 – (a) Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral de 100 a 200  $\text{cm}^{-1}$  para a temperatura variando de 23°C a 170°C; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 100 e 200  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

#### 4.4.4.2 Região espectral entre 200 a 650 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 38 (a) apresenta vários espectros Raman coletados do monocristal em altas temperaturas na região espectral entre 200 e 650  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região, são encontrados os modos relativos às vibrações internas da molécula. Observamos que o modo 05 ( $\delta_{\text{C}2\text{C}1\text{C}8} + \delta_{\text{as}}\text{C}9\text{C}8\text{C}1$ ) mantém-se inalterado na largura à meia altura, enquanto perde intensidade com o aumento da temperatura e se desloca suavemente para menores números de onda. Da mesma forma, o modo 08 ( $\tau(\text{HOCC}) + \gamma(\text{OCOC})$ ) apresenta o mesmo comportamento, porém se desloca para maiores números de onda conforme a temperatura aumenta.

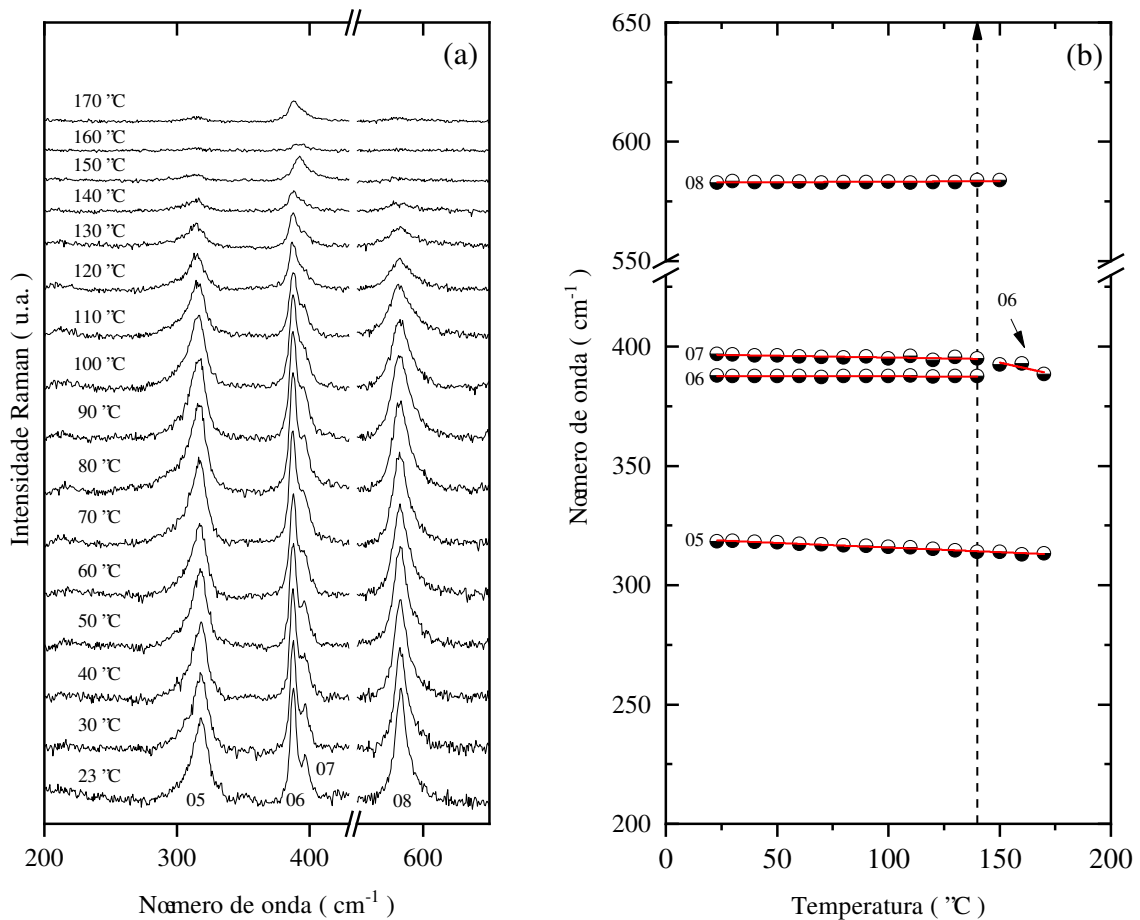


Ainda nessa região, podemos observar o modo 06 ( $\nu_{as}(\text{C8C1}) + \delta_{as}(\text{O13C9C9})$ ) e o modo 07, para o qual não há atribuição pelo PED. O primeiro mostrou-se muito estável até 140°C; após essa temperatura, o modo sofre uma descontinuidade para um maior número de onda. Já o modo 07, que aparece como ombro do modo 06, se desloca para menores números de onda até sofrer um pronunciado alargamento, tornando-se indetectável no espectro a 150°C.

Na Figura 38 (b), é mostrada a evolução dos modos em função da temperatura observados nessa região espectral, destacando-se com uma seta o deslocamento para maiores números de onda que ocorreu no modo 06 entre 140°C e 150°C.

De forma similar à região anterior, todos os modos exibem comportamento linear; contudo, os modos internos continuam detectáveis acima de 140°C, ao contrário dos modos externos. Em particular, o modo 06 indica uma descontinuidade no  $d\omega/dT$  em torno da temperatura de 150°C. Para efeitos de comparação, o coeficiente linear do modo 06 abaixo de 150°C, conforme mostrado na Tabela 9, é  $-2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ , enquanto acima de 150°C é  $-2 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ .

Figura 38 – (a) Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral 200 a 650  $\text{cm}^{-1}$  para a temperatura variando de 23°C a 170°C; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 200 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

#### 4.4.4.3 Região espectral entre 650 a 1200 $\text{cm}^{-1}$

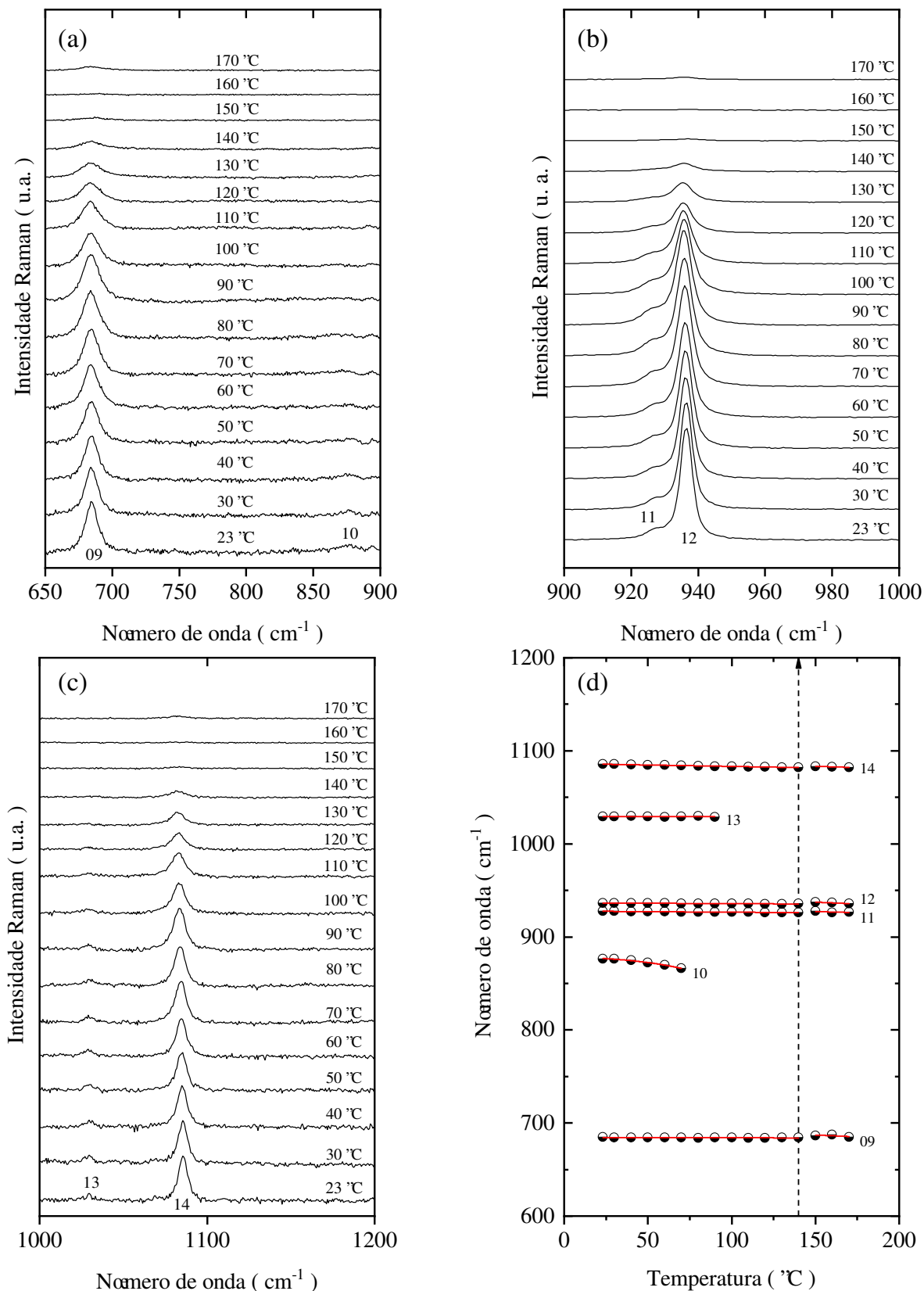
Os espectros Raman coletados em altas temperatura do monocristal no intervalo de frequência entre 650 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  são apresentados na Figura 39 (a). Os espectros foram subdivididos em faixas espectrais menores para facilitar a visualização dos modos de baixa intensidade nesta região. As correspondentes posições dos modos Raman em função da temperatura são mostradas na Figura 39 (d).

O primeiro modo observado na região da Figura 39 (a) é o modo 09, correspondente a uma deformação angular ( $\delta\text{O3C2O4} + \delta\text{O12C9O13}$ ). À medida que a temperatura aumenta, a intensidade desse modo diminui e ocorre um deslocamento para menores números de onda. A 150°C, nota-se que este modo se deslocou para um número de onda maior e, nas temperaturas posteriores, seguiu um comportamento similar. A banda 10, associada ao movimento *rocking*  $\rho(\text{CH}_2)$ , já apresenta baixa intensidade em temperatura ambiente. Conforme a temperatura aumenta, esse modo desloca-se para números de onda menores, até que, em 80°C, não seja mais possível ajustá-lo. O modo 09 exibiu um comportamento linear, enquanto a banda 10 exibiu um comportamento anarmônico.

Na Figura 39 (b), observamos os modos 11, sem atribuição pelo PED, e 12, associado ao estiramento antissimétrico do esqueleto molecular  $\nu_{as}(\text{C2C1} + \text{C9C8})$ . Ao contrário do comportamento observado em baixas temperaturas, o modo 11, em altas temperaturas, não se sobrepõe ao modo 12. Ambos os modos apresentam um comportamento linear na variação do número de onda com a temperatura, acompanhado por uma perda de intensidade. Observa-se que o coeficiente angular do modo 11 é menor do que o do modo 12. Além disso, esses modos exibem uma leve descontinuidade no  $d\omega/dT$  em torno da temperatura de 150°C.

Os dois últimos modos observados na Figura 39 (c) são o modo 13 ( $\delta\text{HCC} + \tau\text{HCCO} + \gamma\text{OCOC}$ ) e 14 ( $\nu\text{C8C1}$ ). Similarmente ao observado em baixas temperaturas, o modo 13 mantém-se estável diante das mudanças de temperatura, porém, em 100°C perde intensidade não sendo mais possível o ajuste, enquanto o modo 14 aumenta a largura à meia altura e desloca-se para números de onda menores. A 150°C, nota-se que este último modo sofre um deslocamento para um número de onda maior. Ambos os modos exibiram comportamento linear.

Figura 39 – (a) Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral 650 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  para a temperatura variando de 23°C a 170°C, subdivididos em três intervalos (a) 650 a 900  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 900 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ ; (c) 1000 a 1200; (d) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 650 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ .



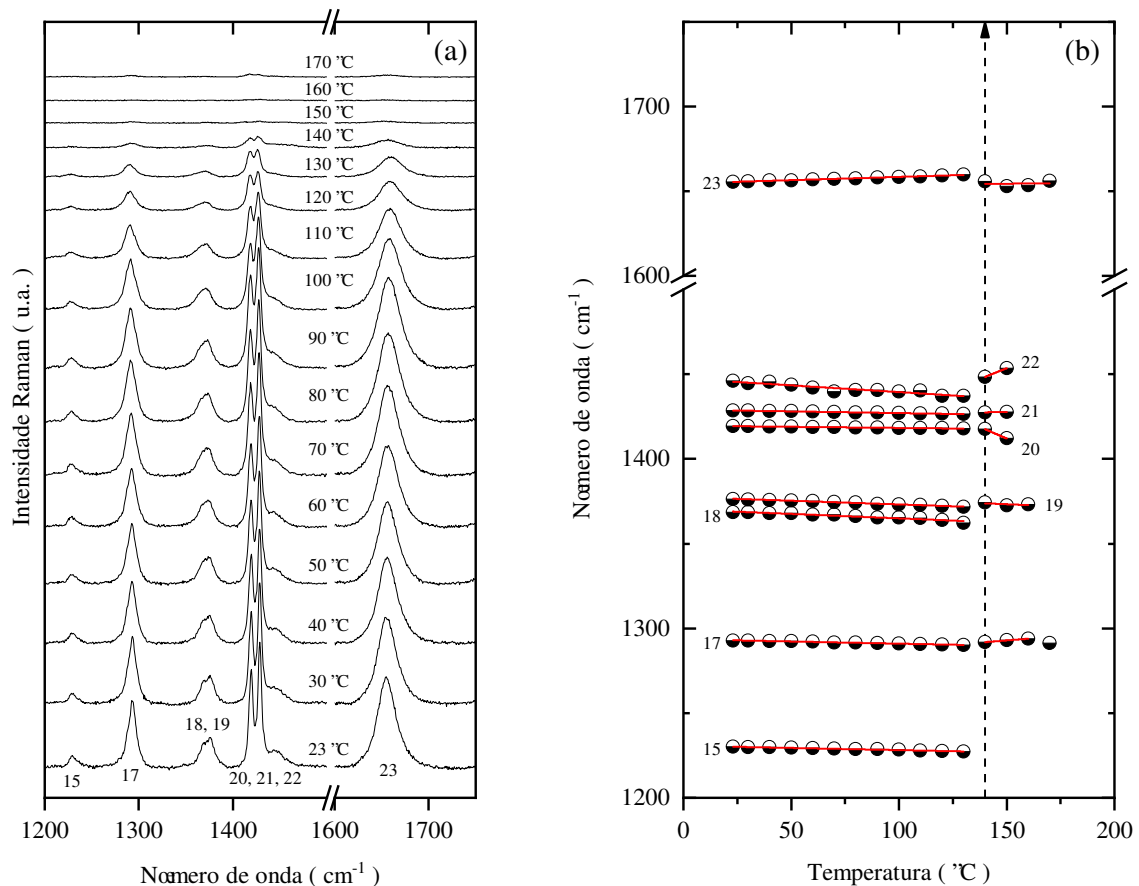
Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

#### 4.4.4.4 Região espectral entre 1200 a 1750 $\text{cm}^{-1}$

Na Figura 40 (a), são apresentados os espectros Raman coletados em altas temperaturas na faixa de frequência de 1200 a 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região, encontram-se os modos vibracionais característicos dos cristais orgânicos, como a unidade da carboxila ( $-\text{COOH}$ ). Esses modos são muito úteis para monitorar o comportamento desses sistemas quando submetidos a condições extremas de temperatura e pressão, uma vez que essas unidades fazem parte das ligações de hidrogênio (Boldyreva, 2014).

Observamos que o modo 15 ( $\nu(\text{CO}) + \delta_{as}(\text{HOC})$ ) mantém sua intensidade inalterada enquanto se desloca para menores números de onda; no entanto, a 130°C, ele perde intensidade, tornando-se impossível ajustá-lo. A banda 17, associada a  $\delta(\text{HOC})$ , é composta por dois modos muito próximos, tornando-a assimétrica. Todavia, por escolha, o modo 16 não foi ajustado devido à simetria da banda a 40°C. O comportamento da banda 17 é semelhante ao do modo 15; no entanto, no espectro Raman a 150°C, ela começa a se deslocar para números de onda maiores.

Figura 40 – (a) Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral 1200 a 1750  $\text{cm}^{-1}$  para a temperatura variando de 23°C a 170°C; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 1200 a 1750  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

Os modos 18  $\omega(\text{CH}_2)$  e 19  $\delta(\text{CO}_2^-)$  permanecem estáveis até 120°C, quando ocorre uma queda mais perceptível de intensidade. A 140°C, o modo 18 desaparece e o modo 19 se desloca para um número de onda maior. À medida que a temperatura aumenta, os modos 20, 21 e 22, associados a deformações angulares da unidade ( $\text{CH}_2$ ), continuam estáveis, embora apenas o modo 22 se desloque para menores números de onda. No entanto, a 140°C, comportamentos não usuais são observados: os modos 20 e 22 divergem do padrão anteriormente observado. Especificamente, o modo 20 se desloca para menores números de onda, o modo 21 permanece estável e o modo 22 se desloca para maiores números de onda.

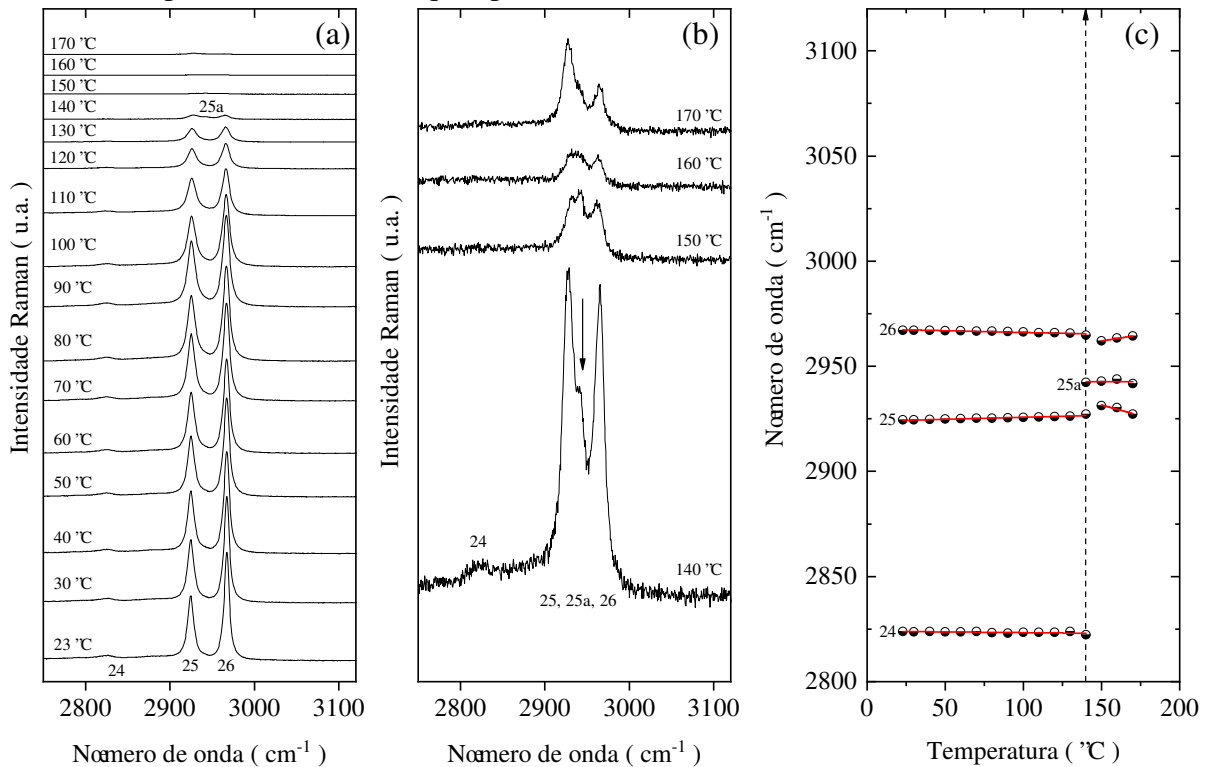
O modo 23  $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$  continua a se comportar como observado em baixas temperaturas, deslocando-se para maiores números de onda à medida que a temperatura aumenta. No entanto, no espectro Raman a 140°C, este modo sofre um deslocamento para menores números de onda, em contraste com a maioria dos modos observados nessa região de frequência. Todos os modos exibem comportamento linear, conforme mostrado na Figura 40 (b). Ainda nesta figura, uma linha vertical em torno da temperatura de 140°C evidencia o comportamento descontínuo.

#### 4.4.4.5 Região espectral entre 2750 a 3120 $\text{cm}^{-1}$

Na Figura 41, são apresentados os espectros Raman coletados em altas temperaturas na região espectral de 2750 a 3120  $\text{cm}^{-1}$ . Essa região corresponde aos estiramentos CH,  $\text{CH}_2$ , e OH. Observa-se que o modo 24, relacionado ao estiramento da hidroxila  $\nu(\text{OH})$ , permanece visível até 140°C, com um pequeno deslocamento para menores números de onda. Os modos 25 e 26, relacionados aos estiramentos  $\nu(\text{CH})$  e  $\nu_{as}(\text{CH})$ , respectivamente, mantêm o comportamento observado em baixas temperaturas. À medida que a temperatura aumenta, o modo 25 se desloca para maiores números de onda, enquanto o modo 26 se desloca para menores números de onda.

Curiosamente, a maior mudança nas medidas em altas temperaturas é observada nessa região de altas frequências: um novo modo (marcado com uma seta) aparece entre os modos 25 e 26 a 140°C, localizado em 2942  $\text{cm}^{-1}$  (rotulado como 25a), como mostrado na Figura 41 (b). Este novo modo começa a se deslocar para maiores números de onda, enquanto os modos 25 e 26 continuam a se deslocar para maiores e menores números de onda, respectivamente. A partir de 150°C, esses modos demonstram um comportamento oposto ao observado para temperaturas abaixo de 140°C. Todos os modos exibem comportamento linear, conforme mostrado na Figura 41 (c). Nesta figura, uma linha vertical em torno da temperatura de 140°C evidencia a descontinuidade no  $d\omega/dT$  dos modos.

Figura 41 – (a) Espectros Raman do ácido succínico na faixa espectral 2750 a 3120  $\text{cm}^{-1}$  para a temperatura variando de 23°C a 170°C; (b) evidência do modo 25a; (c) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 2750 a 3120  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

Combinando os resultados da seção anterior, que discute os modos vibracionais do ácido succínico em baixas temperaturas, com os resultados da presente seção, pode-se concluir que o monocristal do ácido succínico é estável no intervalo de temperatura de 12 K a 413 K.

Para temperaturas acima de 413 K, observam-se alterações no espectro Raman, como o desaparecimento e surgimento de alguns modos, além das descontinuidades no  $d\omega/dT$  em torno de 423 K. Esses são fortes indícios de uma amorfização (perda da estrutura cristalina) na amostra, uma vez que os modos externos não são mais detectáveis nessa temperatura. Contudo, a transição de fase é confirmada pela análise das curvas TGA/DSC em altas temperaturas, embora ocorra em um valor acima do que é reportado nas referências consultadas.

#### 4.5 Propriedades vibracionais do ácido succínico em função da pressão

Nesta seção, discutiremos as propriedades vibracionais do ácido succínico sob diferentes pressões, apresentando os espectros Raman correspondentes. A tabela de ajuste, contendo os coeficientes utilizados para reproduzir os resultados experimentais, está disponível na Tabela 10 do Apêndice C. As atribuições e a numeração dos modos vibracionais no espectro

Raman em condição ambiente servirão de base para a análise e discussão das propriedades vibracionais do material em função da pressão hidrostática.

#### **4.5.1 Espectroscopia Raman em altas pressões**

A aplicação de altas pressões hidrostáticas em cristais orgânicos é de grande interesse para investigar diversos aspectos, como a compressibilidade de diferentes estruturas cristalinas, a anisotropia da tensão da rede, a flexibilidade conformacional, o encurtamento ou estiramento das ligações de hidrogênio e de outras ligações, a estabilidade das estruturas funcionais em relação à ocorrência de transições de fase, os mecanismos de transição de fase e a reversibilidade dessas transições (Boldyreva, 2007).

Aqui, apresentamos os resultados da espectroscopia Raman do ácido succínico sob pressão hidrostática. O monocristal foi submetido a pressões de até 7,3 GPa. Realizamos uma análise qualitativa do comportamento vibracional do material durante a compressão, examinando a evolução dos espectros Raman em diferentes regiões espectrais, conforme descrito nas subseções seguintes. Daqui por diante, a pressão hidrostática será referida apenas como pressão.

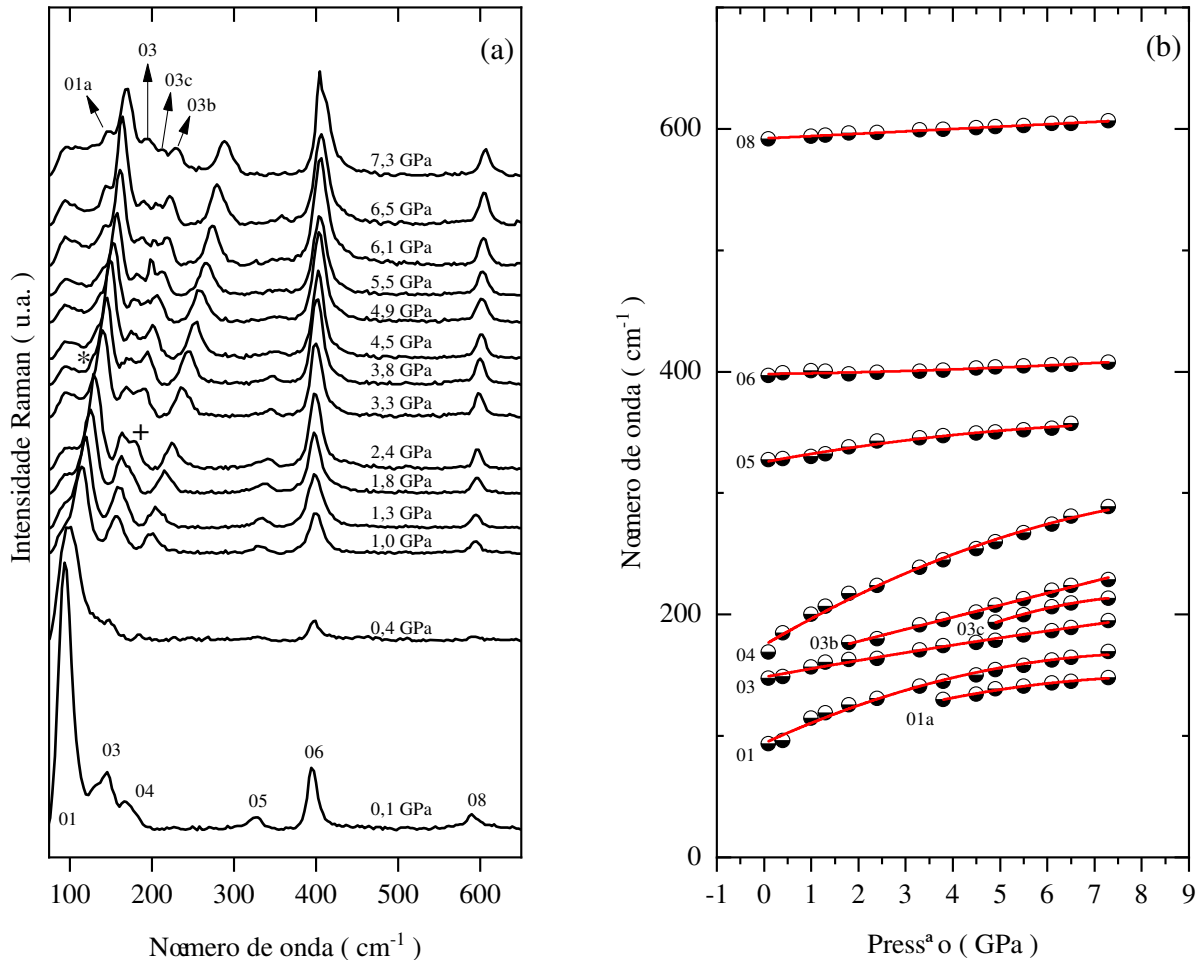
##### *4.5.1.1 Região espectral entre 75 a 650 $\text{cm}^{-1}$*

Conforme mencionado em outras seções, nessa região de número de onda são esperados modos associados aos modos externos, especialmente aqueles abaixo de  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Esses modos fornecem informações sobre a simetria da célula unitária do sistema. Com o aumento da pressão sobre o monocristal, ocorre o encurtamento das ligações, provocando uma modificação na posição dos átomos na estrutura cristalina. Dessa forma, alterações observadas nesta região podem ser um forte indício de transições de fase estruturais no material.

A Figura 42 (a) mostra o espectro Raman do monocristal de ácido succínico na região espectral entre 75 e  $650 \text{ cm}^{-1}$ . Podemos observar que todos os modos se deslocam para números de onda maiores conforme a pressão aumenta. De acordo com Abagaro, esse comportamento é uma consequência da compressão da rede cristalina, devido à redução das distâncias interatômicas sob a pressão externa aplicada (Abagaro, 2012).

A primeira modificação perceptível refere-se à banda 01, centrada em  $94 \text{ cm}^{-1}$  no espectro a 0,1 GPa, que perde considerável intensidade com o aumento da pressão. Próximo a essa banda, no espectro a 3,8 GPa, é possível observar um modo emergindo como um ombro localizado em  $130 \text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 01a), conforme destacado na Figura 42 (a) com um

Figura 42 – (a) Evolução do espectro do ácido succínico de 0,1 GPa até 7,3 GPa e (b) Gráfico do número de onda vs. pressão dos modos que aparecem entre 75 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

asterisco (\*). À medida que a pressão aumenta, este modo ganha mais intensidade e se desloca para números de onda maiores.

É relevante notar que o modo 01a pode já existir em pressões menores, porém está sobreposto pela alta intensidade da banda 01. Portanto, não podemos afirmar que o surgimento do modo 01a é consequência de uma mudança de simetria. Ao invés disso, seu aparecimento é provavelmente uma consequência de seu deslocamento devido à compressão do material causada pela pressão externa aplicada (Vasconcelos, 2021).

A banda número 03 na Figura 42 (a), centrada em  $148 \text{ cm}^{-1}$  no espectro a 0,1 GPa, é acompanhada por um modo em forma de ombro, de difícil ajuste devido à proximidade com a intensa banda 01. No espectro a 1,8 GPa, essa banda se divide em dois modos distintos (indicados com um "+"), com o novo modo aparecendo em  $177 \text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 03b). Conforme a pressão aumenta, este modo 03b ganha intensidade e se desloca para números de onda maiores. No espectro a 4,9 GPa, surge um outro modo entre os modos 03 e 03b (marcado com um círculo),



localizado em  $194\text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 03c). O modo 03c também ganha intensidade e se desloca para números de onda maiores com o aumento da pressão. O modo 04, inicialmente localizado em  $169\text{ cm}^{-1}$  no espectro a 0,1 GPa, aparece como um ombro da banda 03. Com o aumento da pressão, este modo rapidamente se torna mais definido e se desloca para números de onda maiores, apresentando um comportamento quadrático.

Uma vez que a faixa espectral de  $75\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  apresenta algumas modificações com o aumento da pressão, alguns comentários serão feitos. O primeiro é que os deslocamentos nos espectros Raman apresentados na Figura 42 (a) são mais acentuados do que aqueles observados nos experimentos a baixas temperaturas (veja a subseção 4.4.1). Lá, observam-se o surgimento de dois modos, 03a e 04a, em 210 K e 110 K, respectivamente. Enquanto que para a faixa espectral entre  $100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ , no experimento de pressão, ocorre o *splitting* da banda 03 em 1,8 GPa e, posteriormente, outro modo surge entre as bandas 03 e 04 em 4,9 GPa. Tais modos podem ser os modos 02 e 03a observados no experimento a baixas temperaturas, onde o modo 02, como comentado anteriormente, é prejudicado pela intensa banda 01 nos experimentos de alta pressão e, por último, o modo 04a pode ainda estar sobreposto pela banda 04.

O segundo comentário é uma comparação com alterações similares observadas no espectro Raman para essa faixa de número de onda em outras referências. No estudo recente de (Silva *et al.*, 2021), o maleato de glicina sob altas pressões, na faixa espectral de  $50\text{-}150\text{ cm}^{-1}$ , mostra uma longa transição de fase que começa em 1,7 GPa e se estabiliza em torno de 4,8 GPa, com mudanças na quantidade de modos. Esse comportamento pode ser associado a uma diminuição na simetria da célula cristalina, uma interpretação que é reforçada por um estudo similar de (Zakharov *et al.*, 2012), realizado no co-cristal do aminoácido glicina com ácido glutárico em baixas temperaturas, no intervalo de 300-100 K. Esse estudo reportou um aumento no número de modos na região dos modos externos, o qual foi interpretado como uma mudança de simetria de monoclinica para triclinica. Além disso, ambos os estudos indicaram que as maiores mudanças na conformação molecular estão relacionadas às moléculas de ácido maleico e ácido glutárico, em vez das moléculas de glicina nos co-cristais em condições extremas.

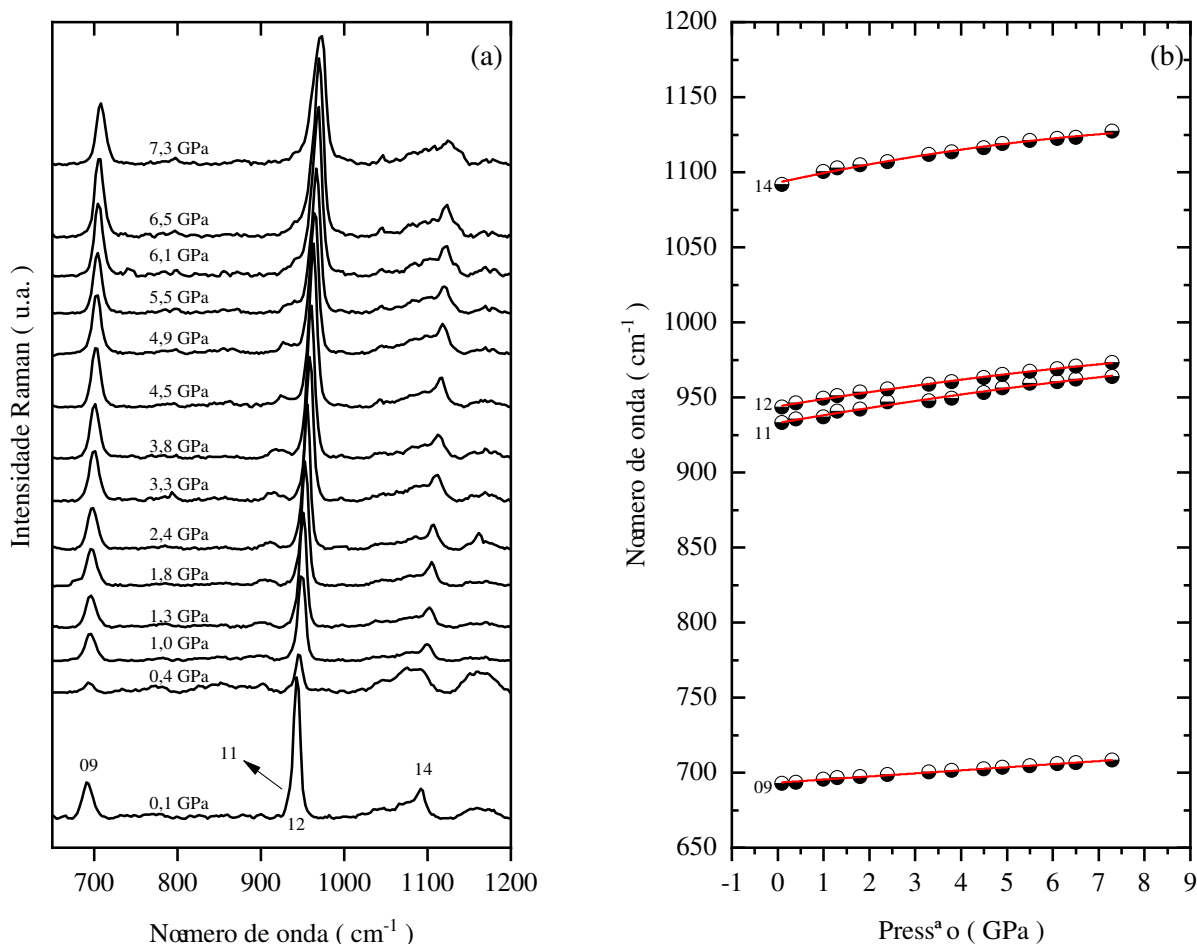
Os três últimos modos observados nesta faixa espectral são os 05, 06 e 08, centrados em  $328$ ,  $397$  e  $591\text{ cm}^{-1}$  no espectro Raman a 0,1 GPa. Esses modos estão associados à deformação das ligações de carbono do esqueleto molecular  $\delta_{esc}(\text{CC})$  e a uma combinação de  $\tau(\text{HOCC})$  e  $\gamma(\text{OCOC})$  das cadeias laterais, respectivamente, com exceção do modo 06 que não possui atribuição pelo PED. O modo 05 perde intensidade com o aumento da pressão até

desaparecer em 7,3 GPa, enquanto o modo 08 ganha intensidade com o aumento da pressão. Por sua vez, o modo 06 permanece estável no intervalo de pressão. Os modos 05 e 06 apresentaram comportamento quadrático, enquanto o modo 08 se comportou linearmente.

#### 4.5.1.2 Região espectral entre 650 a 1200 $\text{cm}^{-1}$

A faixa espectral entre 650 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  apresenta modos associados aos estiramentos antissimétricos das unidades (CC) do esqueleto molecular e deformações angulares das unidades de ( $\text{CO}_2^-$ ) dos grupos carboxílicos. A Figura 43 (a) mostra o espectro Raman do monocristal de ácido succínico nessa região.

Figura 43 – (a) Evolução do espectro do ácido succínico de 0,1 GPa até 7,3 GPa e (b) Gráfico do número de onda vs. pressão dos modos que aparecem entre 650 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

Infelizmente, nesta faixa espectral, a relação sinal-ruído na linha de base prejudicou a visualização de alguns modos que foram vistos anteriormente em condições ambientes. No entanto, dos modos que foram observados, todos apresentam comportamento quadrático, com

exceção do modo 09, centrado em  $693\text{ cm}^{-1}$  no espectro a 0,1 GPa, que apresenta um comportamento linear. Este modo, atribuído à deformação do grupo carboxílico  $\delta(\text{CO}_2^-)$ , mantém largura à meia altura e intensidade estáveis conforme a pressão aumenta.

O modo 12, de maior intensidade em relação aos demais nessa faixa de número de onda, está localizado em  $943\text{ cm}^{-1}$  no espectro a 0,1 GPa. Este modo é atribuído ao estiramento antissimétrico da ligação dos carbonos do esqueleto molecular  $\nu_{as}(\text{CC})$ . Ele é acompanhado pelo modo 11, que aparece como um ombro em  $933\text{ cm}^{-1}$  no espectro a 0,1 GPa, para o qual não há atribuição pelo PED. Ambos os modos se deslocam para números de onda maiores, com o modo 11 se deslocando mais que o modo 12, até que se sobreponham, tornando a banda 12 assimétrica.

O modo 14, observado nessa região espectral, localizado em  $1092\text{ cm}^{-1}$  no espectro a 0,1 GPa, é associado ao estiramento  $\nu(\text{C8C1})$  do esqueleto molecular. Este modo sofre com a sobreposição de modos relacionados ao fluido compressor nujol, porém foi possível acompanhá-lo em todos os espectros durante a compressão. Conforme a pressão aumenta, o deslocamento ocorreu para números de onda maiores.

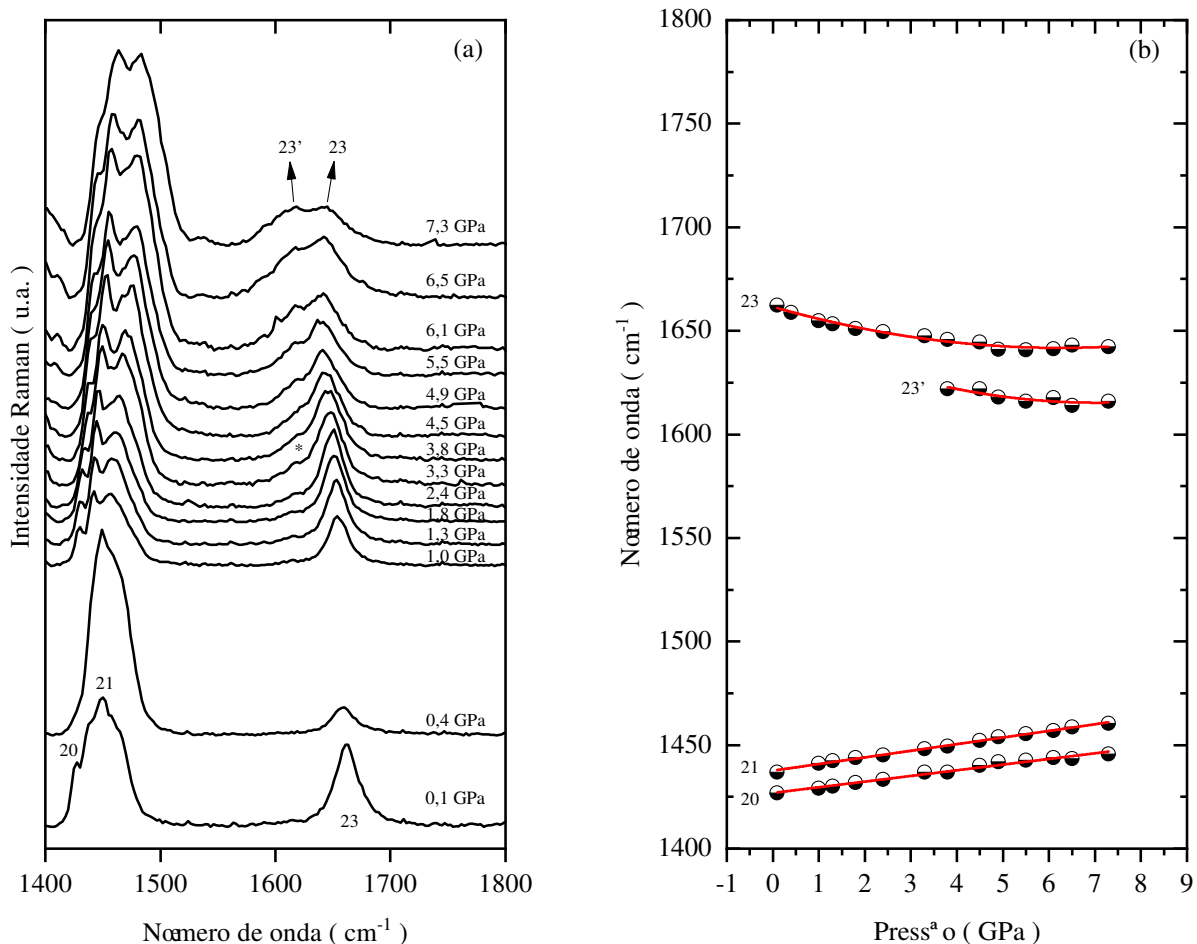
A partir desse ponto, podemos comentar que, com base em estudos recentes de espectroscopia Raman conduzidos por Rufino e colaboradores sobre o ácido maleico sob altas pressões (Rufino *et al.*, 2023), observamos que as modificações nos modos Raman, associadas aos estiramentos e deformações do grupo carboxílico, indicam mudanças nos grupos carboxílicos e nas ligações de hidrogênio intermoleculares ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ) nos ácidos dicarboxílicos. No caso do ácido succínico, como não foram observadas alterações como *splittings*, aparecimento ou desaparecimento de modos, ou descontinuidades na evolução do número de onda em função da pressão nessa faixa de número de onda, podemos concluir que essas ligações permaneceram estáveis no intervalo de pressão investigado. Consequentemente, o monocristal do ácido succínico não apresenta uma transição de fase estrutural no intervalo de pressão estudado.

#### 4.5.1.3 Região espectral entre $1400$ a $1800\text{ cm}^{-1}$

A Figura 44 (a) apresenta o espectro Raman do monocristal de ácido succínico na faixa espectral de  $1400$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Observa-se que os três modos previamente detectados em condições ambientes, entre  $1400$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ , são significativamente afetados pelos modos do fluido compressor nujol. No entanto, houve uma tentativa de acompanhar esses modos, conforme mostrado na Figura 44 (b). Os modos 20 e 21, associados a deformações angulares da unidade  $\delta(\text{CH}_2)$ , deslocam-se para frequências mais altas de forma linear com o aumento da pressão.

A maior diferença nesta faixa de número de onda ocorre no modo 23, localizado em  $1662\text{ cm}^{-1}$  no espectro a  $0,1\text{ GPa}$ , associado a uma vibração de estiramento antissimétrico da ligação  $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ . Com o aumento da pressão, esse modo se desloca para frequências mais baixas, indicando um enfraquecimento da ligação entre as unidades  $\text{C}=\text{O}$  do grupo carboxílico. Além disso, no espectro a  $3,8\text{ GPa}$ , observa-se um novo modo surgindo como um ombro do modo 23. Esse novo modo, centrado em  $1622\text{ cm}^{-1}$  (rotulado como 23') e sem atribuição pelo PED, aumenta em intensidade conforme a pressão aumenta, até que, no espectro a  $7,3\text{ GPa}$ , as intensidades dos dois modos se igualam. Durante a compressão, esses modos exibem um comportamento quadrático.

Figura 44 – (a) Evolução do espectro do ácido succínico de  $0,1\text{ GPa}$  até  $7,3\text{ GPa}$  e (b) Gráfico do número de onda vs. pressão dos modos que aparecem entre  $1400$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

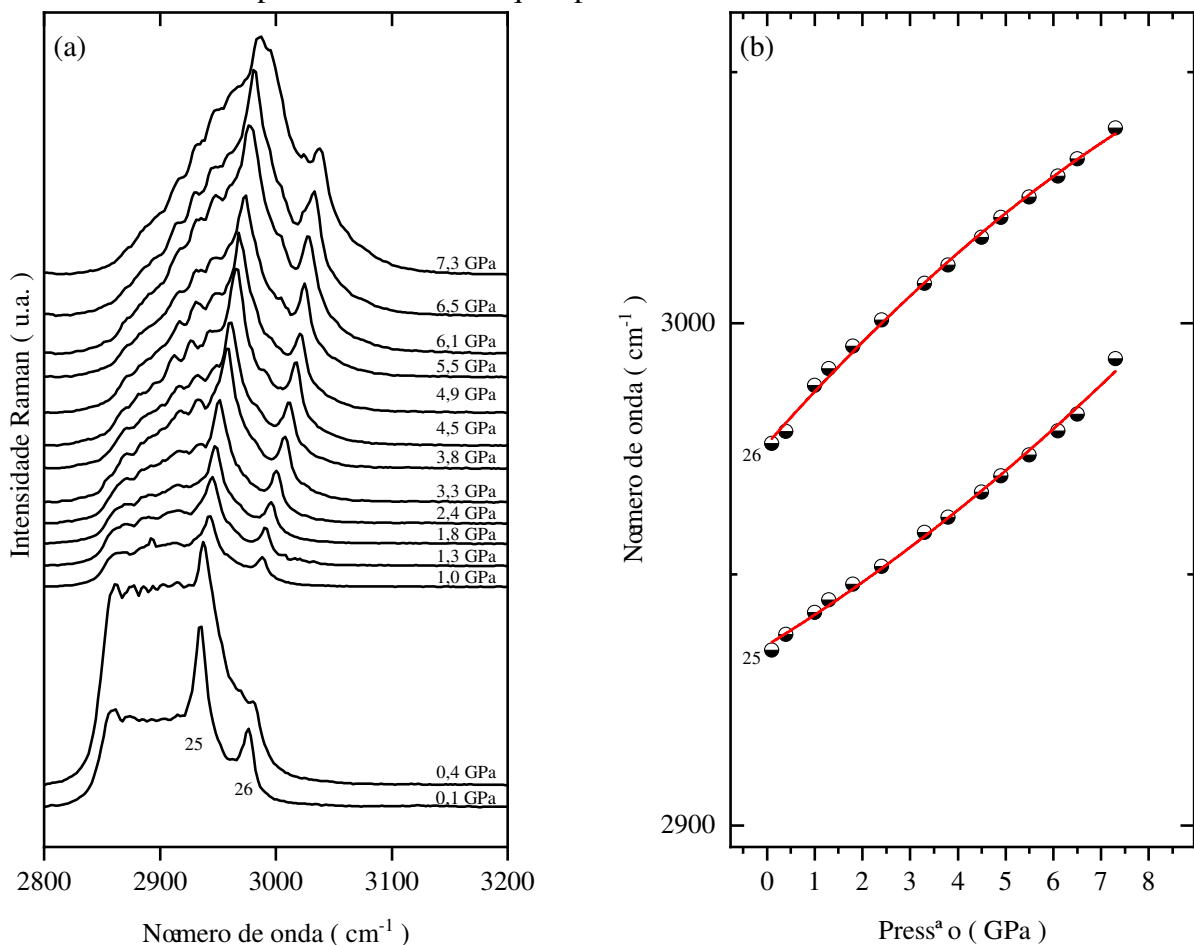
#### 4.5.1.4 Região espectral entre $2800$ a $3200\text{ cm}^{-1}$

A última região espectral registrada, entre  $2800$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$ , apresenta modos associados a vibrações de estiramento das unidades  $\nu(\text{OH})$  e  $\nu(\text{CH})$ . A Figura 43 (a) mostra

o espectro Raman do monocristal dessa região, variando a pressão de 0,1 GPa até 7,3 GPa. Podemos observar que entre 2800 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  há influência do nujol nos espectros Raman. Mesmo assim, conseguimos diferenciar os dois modos intensos característicos deste intervalo.

Os modos 25 e 26, localizados em 2935 e 2976  $\text{cm}^{-1}$  no espectro a 0,1 GPa, estão relacionados ao estiramento da unidade  $\nu(\text{CH})$ . À medida que a pressão aumenta, observa-se que esses dois modos se deslocam para um número de onda maior, juntamente com a perda de intensidade. A evolução desses modos em função da pressão é observada como quadrática.

Figura 45 – (a) Evolução do espectro do ácido succínico de 0,1 GPa até 7,3 GPa e (b) Gráfico do número de onda vs. pressão dos modos que aparecem entre 2800 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor a partir dos resultados.

No entanto, nesta região espectral, é importante destacar que, devido à presença dos modos vibracionais do nujol, não é possível afirmar com certeza se as vibrações observadas são correspondentes somente ao material.

Após essa descrição, faremos um resumo dos principais resultados relacionados ao efeito de altas pressões nos espectros Raman do ácido succínico. Foram observadas grandes

mudanças nos modos 01, 03 e 04, os quais envolvem movimentos das ligações intermoleculares em toda a rede cristalina. Essas mudanças podem estar associadas a uma reorganização nas interações de hidrogênio. O modo 23, por sua vez, apresenta um comportamento atípico em relação aos demais modos vibracionais, envolvendo o movimento dos átomos O3 e O12, que participam de ligações de hidrogênio, formando os anéis (COOH)<sub>2</sub> na célula unitária. Esse comportamento indica uma mudança significativa nas ligações de hidrogênio.

Dessa forma, pode-se afirmar que este material não apresenta uma transição de fase estrutural, uma vez que não foram observadas grandes alterações nos modos externos. No entanto, foram identificadas evidências de uma mudança conformacional, pois mudanças nos modos 01, 03, 04 e 23 foram detectadas durante a compressão, no intervalo de 1,8 a 4,9 GPa. Estudos de difração de raios X sob pressão serão necessários para esclarecer melhor o comportamento da estrutura sob essas condições extremas.

## 5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Os cristais de ácido succínico foram crescidos pelo método de evaporação lenta, com a estrutura confirmada por difratometria de pó e refinamento de Rietveld para a fase  $\beta$  do material. Realizamos medidas de espectroscopia Raman em condições ambientais e sob condições extremas de temperatura e pressão. Para auxiliar na atribuição dos modos vibracionais, foram realizados cálculos DFT utilizando o software Gaussian09W. As medidas de temperatura abrangeram o intervalo de 12 K a 443 K. Além disso, foram realizadas análises térmicas (DSC e TGA) para complementar a avaliação da estabilidade térmica da amostra, assim como medidas de difração de raios X em monocristal a temperatura ambiente e a 100 K. As medições de altas pressões hidrostáticas variaram desde a pressão ambiente até 7,3 GPa.

Nas medidas de espectroscopia Raman realizadas em condições ambientais, foi possível identificar 17 dos modos observados experimentalmente com os modos previstos no espectro simulado. A região espectral de melhor correspondência entre os espectros simulados e experimentais foi de 800 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ . As discrepâncias observadas entre os resultados calculados e experimentais podem ser atribuídas ao fato de os cálculos terem sido realizados numa molécula isolada, e não no dímero molecular ou no cristal da amostra. Os demais modos observados experimentalmente foram classificados com base em outros trabalhos da literatura.

As medidas de espalhamento Raman e as análises térmicas realizadas no regime de baixas temperaturas, no intervalo de 12 K a 291 K, sugerem que o processo de resfriamento da amostra não afeta sua estabilidade estrutural. Nos espectros Raman, não foram identificadas mudanças significativas, apenas variações nas intensidades e o surgimento de alguns modos vibracionais na região espectral dos modos externos e internos, possivelmente associadas ao ordenamento molecular e/ou a um aumento no espalhamento Raman-Stokes. Além disso, destacou-se que os novos modos, particularmente aqueles atribuídos às vibrações do grupo carboxílico ( $\text{CO}_2^-$ ), apresentam comportamento anarmônico em resposta aos efeitos de temperatura; tal observação pode ser interpretada como uma grande distorção nas ligações de hidrogênio.

Na análise dos padrões de difração de raios X em monocristal a temperatura ambiente e a 100 K, constatou-se que os deslocamentos nos picos de difração para ângulos maiores estão relacionados à diminuição dos parâmetros de rede  $e$ , conseqüentemente, à redução do volume da célula unitária, que foi de 4,05%. Adicionalmente, observou-se que o eixo cristalográfico  $c$ , que coincide com a direção das ligações dos dímeros da molécula do ácido succínico na célula unitária, apresentou a menor redução com o resfriamento.

As medidas de espalhamento Raman no regime de altas temperaturas, no intervalo de 296 K ( $\approx 23^\circ\text{C}$ ) a 443 K ( $\approx 170^\circ\text{C}$ ), apontam modificações estruturais no esqueleto molecular, caracterizando a transição de fase em torno de 423 K ( $\approx 150^\circ\text{C}$ ). Adicionalmente, os experimentos de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) confirmam a transição de fase por volta de 433 K, sugerindo que a transição de fase de  $\beta$  para  $\alpha$  se inicia um pouco abaixo de 423 K e termina um pouco acima de 433 K ( $\approx 160^\circ\text{C}$ ).

Os resultados obtidos ao analisar os espectros Raman sob altas pressões, desde a pressão ambiente até aproximadamente 7,3 GPa, revelaram que o cristal de ácido succínico não sofre uma transição de fase estrutural no intervalo de pressão hidrostática investigado. No entanto, foram notadas algumas alterações, principalmente na região dos modos externos, que apontam para uma possível reorganização nas interações de hidrogênio entre 1,8 e 4,9 GPa. Essa suposição é reforçada pelo comportamento não usual do modo 23, relacionado aos átomos O3 e O12, que participam de ligações de hidrogênio. Além disso, foi possível identificar que a maioria dos modos observados teve melhor ajuste com a função quadrática, em vez da função linear.

Quanto às perspectivas futuras para o estudo deste material, pretende-se:

- (a) Realizar medidas de espectroscopia no infravermelho no cristal de ácido succínico;
- (b) Repetir as medidas no ácido succínico usando outro meio compressor, como o argônio, para alcançar pressões hidrostáticas maiores;
- (c) Realizar medidas de difração de raios X sob altas pressões em cristais de ácido succínico;
- (d) Realizar cálculos de DFT na célula unitária do ácido succínico para uma completa atribuição dos modos vibracionais do material.



## REFERÊNCIAS

- ABAGARO, B. T. O. **Propriedades vibracionais de cristais de DL-Leucina e L-prolina monohidratada submetidos a altas pressões**. 115 p. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- ALTOMARE, A.; CUOCCI, C.; GIACOVAZZO, C.; MOLITERNI, A.; RIZZI, R.; CORRIERO, N.; FALCICCHIO, A. Expo2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. **Journal of Applied Crystallography**, England, U.K., v. 46, n. 4, p. 1231–1235, 2013. ISSN 0021-8898.
- AMOROS, J. L.; CANUT, M. L.; NEIRA, E. Thermal expansion of  $\beta$ -succinic acid and  $\alpha$ -adipic acid in relation to their crystal structures. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, London, U.K., v. 285, n. 1402, 1965. ISSN 0080-4630.
- ANANTHANARAYANAN, V. Raman spectra of single crystals of dicarboxylic acids: part I.  $\beta$ -malonic acid and  $\beta$ -succinic acid. *In*: SPRINGER. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A**. Bangalore, Indian, 1960. v. 51, n. 6, p. 328–335.
- ANDERSSON, M. P.; UVDAL, P. New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B3LYP density functional method with the triple- $\zeta$  basis set 6-311+G(d,p). **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, D.C., v. 109, n. 12, p. 2937–2941, 2005. ISSN 1089-5639.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do estado sólido**. São Paulo: Cengage Learning, 2011. 500 p.
- BAHARU, M. N.; KADHUM, A. A. H.; AL-AMIERY, A. A.; MOHAMAD, A. B. Synthesis and characterization of polyesters derived from glycerol, azelaic acid, and succinic acid. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 8, n. 1, p. 31–38, 2015. ISSN 1751-7192.
- BALKANSKI, M.; WALLIS, R. F.; HARO, E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. **Physical Review B**, New York, N.Y., v. 28, n. 4, p. 1928–1934, 1983. ISSN 0163-1829.
- BOLDYREVA, E. V. High-pressure studies of crystalline amino acids and simple peptides. **High Pressure Bioscience and Biotechnology**, Tsukuba, Japan, v. 1, n. 1, p. 28–46, 2007. ISSN 1882-1723.
- BOLDYREVA, E. V. Multicomponent organic crystals at high pressure. **Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials**, Berlin, Germany, v. 229, n. 3, p. 236–245, 2014. ISSN 2196-7105.
- BROADLEY, J. S.; CRUICKSHANK, D. W. J.; MORRISON, J. D.; ROBERTSON, J. M.; SHEARER, H. M. M. Three-dimensional refinement of the structure of  $\beta$ -succinic acid. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, London, U.K., v. 251, n. 1267, p. 441–457, 1959. ISSN 0080-4630.
- BUNKER, P.; JENSEN, P. **Fundamentals of Molecular Symmetry**. 1. ed. London, U.K.: Taylor & Francis, 2004. (Series in Chemical Physics). ISBN 978-0-75-030941-7.
- CARVALHO, A. **Cristalografia e mineralogia**. Lisboa: Universidade Aberta, 1997.

CAVAIGNAC, A. L. O.; LIMA, R. J. C.; FAÇANHA FILHO, P. 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 Condensed Matter**, Amsterdam, Netherlands, v. 484, 2016. ISSN 0921-4526.

CHAHARDOLI, A.; JALILIAN, F.; MEMARIANI, Z.; FARZAEI, M. H.; SHOKOOHINIA, Y. Analysis of organic acids. *In*: Sanches Silva, A.; NABAVI, S. F.; SAEEDI, M.; NABAVI, S. M. (Ed.). **Recent Advances in Natural Products Analysis**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2020. cap. 26, p. 767–823. ISBN 978-0-12-816455-6.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. 3. ed. Michigan: Pearson Education, 2014. (Person Custom Library). ISBN 978-1-29-204054-7.

DOLOMANOV, O. V.; BOURHIS, L. J.; GILDEA, R. J.; HOWARD, J. A. K.; PUSCHMANN, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. **Journal of Applied Crystallography**, England, v. 42, n. 2, p. 339–341, Apr 2009.

EHRENBERG, M. The crystal structure of succinic anhydride. **Acta Crystallographica**, England, v. 19, n. 5, p. 698–703, Nov 1965.

FIORUCCI, A. R.; SOARES, M. H. F. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. Ácidos orgânicos: dos primórdios da química experimental á sua presença em nosso cotidiano. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 15, p. 6–10, maio 2002.

FLAKUS, H. T.; HACHUŁA, B.; HOŁAJ-KRZAK, J. T. Long-distance inter-hydrogen bond coupling effects in the polarized IR spectra of succinic acid crystals. **Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, Netherlands, v. 142, p. 126–134, 2015. ISSN 1386-1425.

FLAKUS, H. T.; MIROS, A. Infrared spectra of the hydrogen bond in pimelic acid crystals: polarization and temperature effects. **Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, Netherlands, v. 57, n. 12, p. 2391–2401, 2001. ISSN 1386-1425.

FLAKUS, H. T.; TYL, A.; JABŁOŃSKA, M. Effects of strong inter-hydrogen bond dynamical couplings in the polarized IR spectra of adipic acid crystals. **Chemical Physics**, Melville, N.Y., v. 364, n. 1-3, p. 76–89, 2009. ISSN 0301-0104.

FORMAN, R. A.; PIERMARINI, G. J.; BARNETT, J. D.; BLOCK, S. Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence. **Science**, Washington, D.C., v. 176, n. 4032, p. 284–285, 1972. ISSN 1095-9203.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; JR, J. A. M.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C. *et al.* **Gaussian 09, Revision D.01**. 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT.

GOLDBERG, I.; ROKEM, J. Organic and fatty acid production, microbial. *In*: SCHAECHTER, M. (Ed.). **Encyclopedia of Microbiology**. 3. ed. Oxford: Academic Press, 2009. p. 421–442. ISBN 978-0-12-373944-5.

GOPALAN, R. S.; KUMARADHAS, P.; KULKARNI, G. U.; RAO, C. N. R. An experimental charge density study of aliphatic dicarboxylic acids. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, Netherlands, v. 521, n. 1-3, p. 97–106, 2000. ISSN 0022-2860.

HADZI, D.; DETONI, S. Hydrogen bonding in carboxylic acids and derivatives. *In*:PATAI, S. (Ed.). **Acid Derivatives**. [S. l.]: Wiley Online Library, 1979, (PATAI'S Chemistry of Functional Groups, v. 1). cap. 6, p. 213–266. ISBN 978-0-47-199610-1.

HAZEN, R. M. **high-pressure phenomena**. [S. l.]: Encyclopedia Britannica, 2009. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/high-pressure-phenomena>. Acesso em: 10 abr. 2024.

HOŁAJ-KRZAK, J. T.; REKIK, N.; ALSAIF, N. A.; LAKSHMINARAYANA, G. Elucidating the infrared spectral properties of succinic molecular acid crystals: illustration of the structure and the hydrogen bond energies of the crystal and its deuterated analogs. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 126, n. 33, p. 5604–5620, 2022. ISSN 1520-5215.

ISSA, N.; BARNETT, S. A.; MOHAMED, S.; BRAUN, D. E.; COPLEY, R. C.; TOCHER, D. A.; PRICE, S. L. Screening for cocrystals of succinic acid and 4-aminobenzoic acid. **CrystEngComm**, London, U.K., v. 14, n. 7, p. 2454–2464, 2012. ISSN 1466-8033.

JAHN, M. K.; MÉNDEZ, E.; NAIR, K. P. R.; GODFREY, P. D.; MCNAUGHTON, D.; ÉCIJA, P.; BASTERRETxea, F. J.; COCINERO, E. J.; GRABOW, J. U. Conformational steering in dicarboxy acids: the native structure of succinic acid. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, England, v. 17, n. 30, p. 19726–19734, 2015. ISSN 1463-9076.

JAMRÓZ, M. H. Vibrational energy distribution analysis (VEDA): scopes and limitations. **Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, Netherlands, v. 114, 2013. ISSN 1386-1425.

JEFFREY, G. **An Introduction to Hydrogen Bonding**. Oxford: Oxford University Press, 1997. (Topics in Physical Chemistry - Oxford University Press). ISBN 978-0-19-509549-4.

KARLE, J.; BROCKWAY, L. O. An electron diffraction investigation of the monomers and dimers of formic, acetic and trifluoroacetic acids and the dimer of deuterium acetate1. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, D.C., v. 66, n. 4, p. 574–584, 1944.

KEMSLEY, J. Hydrogen bond reformulation. **Chem. Eng. News**, Washington, D.C., v. 88, p. 32–33, 2010.

KLINKE, C.; AFZALI, A.; AVOURIS, P. Interaction of solid organic acids with carbon nanotube field effect transistors. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, Netherlands, v. 430, n. 1-3, p. 75–79, 2006. ISSN 0009-2614.

KLOTZ, S.; CHERVIN, J. C.; MUNSCH, P.; MARCHAND, G. L. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. **Journal of Physics D Applied Physics**, London, U.K., v. 42, n. 7, p. 075413, 2009. ISSN 0022-3727.

KUZMANY, H. **Solid-State Spectroscopy**: an introduction. 2. ed. Heidelberg, Germany: Springer Berlin Heidelberg, 2013. 554 p. ISBN 978-3-66-203594-8.

LARKIN, P. J. Basic principles. *In*:LARKIN, P. J. (Ed.). **Infrared and Raman Spectroscopy**. 2. ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2018. cap. 2, p. 7–28. ISBN 978-0-12-804162-8.

LEVIEL, J. L.; AUVERT, G.; SAVARIAULT, J. M. Hydrogen bond studies. A neutron diffraction study of the structures of succinic acid at 300 and 77 K. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, England, U.K., v. 37, n. 12, p. 2185–2189, 1981. ISSN 0567-7408.

- LI, L.; QU, W.; ZHANG, X.; LU, J.; CHEN, R.; WU, F.; AMINE, K. Succinic acid-based leaching system: a sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, Lausanne, Switzerland, v. 282, 2015. ISSN 0378-7753.
- LIMA, J. A. **Espectroscopia Raman dos aminoácidos L - metionina e DL - alanina e de nanotubos de carbono**. 187 p. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- LIMA, J. A.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J.; SOUSA, G. P. de; LIMA, R. J. C.; FAÇANHA FILHO, P. F.; BORDALLO, H. N. Low-temperature Raman spectra of racemate DL-alanine crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, London, U.K., v. 41, n. 7, p. 808–813, 2010. ISSN 1097-4555.
- LIMA, R. da S.; AFONSO, J. C.; PIMENTEL, L. C. F. Raios-x: fascinação, medo e ciência. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 263–270, 2009. ISSN 0100-4042.
- LUCAIOLI, P.; NAUHA, E.; GIMONDI, I.; PRICE, L. S.; GUO, R.; IUZZOLINO, L.; SINGH, I.; SALVALAGLIO, M.; PRICE, S. L.; BLAGDEN, N. Serendipitous isolation of a disappearing conformational polymorph of succinic acid challenges computational polymorph prediction. **CrystEngComm**, London, U.K., v. 20, p. 3971–3977, 2018.
- LUCAZEAU, G. Effect of pressure and temperature on Raman spectra of solids: anharmonicity. **Journal of Raman Spectroscopy**, London, U.K., v. 34, n. 7-8, p. 478–496, 2003. ISSN 0377-0486.
- MAURYA, R.; MIR, J. **Molecular Symmetry and Group Theory: approaches in spectroscopy and chemical reactions**. Boston: De Gruyter, 2019. ISBN 9783110635126.
- MELO, W. D. C. **Transições de fase em monocristais de D-metionina**. 87 p. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- MELO, W. D. C.; FREIRE, P. T. C.; MENDES FILHO, J.; MELO, F. E. A.; LIMA, J. A.; PARAGUASSU, W. Raman spectroscopy of D-methionine under high pressure. **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdam, Netherlands, v. 72, 2014. ISSN 0924-2031.
- MERRILL, L.; BASSETT, W. A. Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal x-ray diffraction studies. **Review of Scientific Instruments**, New York, N.Y., v. 45, n. 2, p. 290–294, 1974. ISSN 0034-6748.
- MORENO, A. J. D. **Estudo de transições de fase por espectroscopia Raman em monocristais de L-asparagina monohidratada**. 139 p. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1996.
- MORENO, J.; PEINADO, R. Carboxylic acids: structure and properties. *In*: MORENO, J.; PEINADO, R. (Ed.). **Enological Chemistry**. San Diego: Academic Press, 2012. cap. 8, p. 109–120. ISBN 978-0-12-388438-1.
- MORRISON, J. D.; ROBERTSON, J. M. The crystal and molecular structure of certain dicarboxylic acids. part IV.  $\beta$ -succinic acid. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, London, U.K., p. 980–986, 1949. ISSN 0368-1769.
- MURAKAMI, S.; FUJISHIRO, R. Thermochemical evidence of O–H  $\cdots$   $\pi$  type intermolecular hydrogen bonds. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, Japan, v. 40, n. 8, p. 1784–1789, 1967. ISSN 0009-2673.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. 8. ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 2022. 1248 p. ISBN 978-6-55-882069-7.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica: fluidos, oscilações e ondas, calor**. 5. ed. São Paulo: Blucher, 2014. v. 2. ISBN 978-8-52-120747-4.

OLIVEIRA, G. **Simetria de Moléculas e Cristais: fundamentos da espectroscopia vibracional**. 1. ed. São Paulo: Bookman, 2009. ISBN 978-8-57-780498-6.

OMAR, M. **Elementary Solid State Physics: principles and applications**. 4. ed. Indian: Pearson Education, 1999. ISBN 978-8-17-758377-9.

PAULING, L. **The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: an introduction to modern structural chemistry**. New York, N.Y.: Cornell University Press, 1960. (George Fisher Baker Non-Resident Lecture Series). ISBN 978-0-80-140333-0.

PETIT, L.; LAPALU, L.; SAUTET, P. Self-assembly of diacid molecules: a theoretical approach of molecular interactions. **Journal of Physical Chemistry C**, United States, v. 113, n. 40, p. 17566–17571, 2009. ISSN 1932-7447.

PIMENTEL, G. C.; MCCLELLAN, A. L. **The Hydrogen Bond**. New York, N.Y.: W.H. Freeman, 1960. 475 p. (A Series of chemistry books).

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, London, U.K., v. 121, n. 3048, p. 501–502, 1928. ISSN 0028-0836.

RIECK, G. D. The crystal structure of  $\alpha$ -succinic acid. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, Leiden, Netherlands, v. 63, n. 9, p. 170–180, 1944. ISSN 0165-0513.

ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, London, U.K., v. 10, n. 1, p. 253–290, 1981. ISSN 1097-4555.

RUFINO, F. M. **Propriedades vibracionais e estruturais do ácido maleico em condições extremas de temperatura e pressão**. 137 p. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2023.

RUFINO, F. M.; VASCONCELOS, D. L. M.; FREIRE, P. T. C.; OLIVEIRA, R. C.; REMÉDIOS, C. M. R.; SILVA, J. H. da; ALABARSE, F. G.; LIMA, J. A. In situ Raman spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction studies on maleic acid under high pressure conditions. **Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, Netherlands, v. 303, 2023. ISSN 1386-1425.

SAKURAI, J.; NAPOLITANO, J.; DAHMEN, S. **Mecânica Quântica Moderna**. 2. ed. São Paulo: Bookman, 2013. 568 p. ISBN 978-8-56-583709-5.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Editora Unesp, 2008. 276 p. ISBN 978-8-71-39868-9.

SANTOS, C. A. A. S.; LIMA, R. J. C.; FAÇANHA FILHO, P. F.; SANTOS, A. O.; LIMA, J. A.; FREIRE, P. T. C. Low-wavenumber Raman spectra of L-tyrosine, L-tyrosine hydrochloride, and L-tyrosine hydrobromide crystals at high temperatures. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, N.Y., v. 136, 2020. ISSN 0022-3697.

SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica Section A**, England, U.K., v. 64, n. 1, p. 112–122, Jan 2008.

SHELDRICK, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallographica Section A**, England, U.K., v. 71, n. 1, p. 3–8, Jan 2015.

SILVA, R.; CASTRO, A. J. R. de; SILVA FILHO, J. G.; SOUSA, F. F.; PARAGUASSU, W.; FREIRE, P. T. C.; FAÇANHA FILHO, P. F. Pressure-induced phase transition in glycinium maleate crystal. **Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, Netherlands, v. 262, 2021. ISSN 1386-1425.

SINGH, P.; KUMAR, A.; KAUSHAL, A.; KAUR, D.; PANDEY, A.; GOYAL, R. In situ high temperature XRD studies of ZnO nanopowder prepared via cost effective ultrasonic mist chemical vapour deposition. **Bulletin of Materials Science**, Bangalore, India, v. 31, p. 573–577, 2008. ISSN 0250-4707.

SMEKAL, A. Zur quantentheorie der dispersion. **Die Naturwissenschaften**, Germany, v. 11, n. 43, p. 873–875, 1923. ISSN 0028-1042.

SOARES, R. A.; LIMA, R. J. C.; FAÇANHA FILHO, P. F.; FREIRE, P. T. C.; LIMA, J. A.; SILVA FILHO, J. G. High-pressure Raman study of mono-L-alaninium nitrate crystals. **Physica B Condensed Matter**, Amsterdam, Netherlands, v. 521, p. 317–322, 2017. ISSN 09214526.

SOLOMONS, T. G.; FRYHLE, B. C.; SCOTT, S. A. **Química Orgânica**. 12. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2018. v. 1. ISBN 978-8-52-163547-5.

SUTOR, J. D. The C–H···O Hydrogen Bond in Crystals. **Nature**, v. 195, p. 68–69, 1962.

SUZUKI, M.; SHIMANOUCI, T. Infrared and Raman spectra of succinic acid crystal. **Journal of Molecular Spectroscopy**, San Diego, USA, v. 28, n. 3, p. 394–410, 1968. ISSN 1096-083X.

TARAKESHWAR, P.; MANOGARAN, S. Conformations and vibrations of dicarboxylic acids. An ab initio study. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, Netherlands, v. 362, n. 1, p. 77–99, 1996. ISSN 0166-1280.

TOZAWA, T.; JONES, J. T.; SWAMY, S. I.; JIANG, S.; ADAMS, D. J.; SHAKESPEARE, S.; CLOWES, R.; BRADSHAW, D.; HASELL, T.; CHONG, S. Y. *et al.* Porous organic cages. **Nature materials**, v. 8, n. 12, p. 973–978, 2009.

VASCONCELOS, D. L. M. **Propriedades estruturais e vibracionais dos fármacos captopril e risperidona sob condições extremas**. 172 p. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

VERWEEL, H. J.; MACGILLAVRY, C. H. Crystal structure of succinic acid. **Nature**, London, U.K., v. 142, n. 3586, p. 161–162, 1938. ISSN 0028-0836.

WARD, M. R.; BULL, C. L.; FUNNELL, N. P.; WARREN, M. R.; OSWALD, I. D. Exploring the effects of high pressure on hydrogen bonding in pharmaceutical cocrystals: a systematic study of pyridine dicarboxylic acid systems using synchrotron and neutron diffraction. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, Netherlands, v. 647, 2023. ISSN 0378-5173.

WEINSTEIN, B. A.; ZALLEN, R. Pressure-Raman effects in covalent and molecular solids. *In*: CARDONA, M.; GÜNTHERODT, G. (Ed.). **Light Scattering in Solids IV**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984. v. 54, cap. 8, p. 463–527. ISBN 978-3-54-039522-5.

WERPY, T.; PETERSEN, G. Top value added chemicals from biomass: volume I – results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. **Office of Scientific and Technical Information**, United States, 2004.

WILHOIT, R. C.; CHAO, J.; HALL, K. R. Thermodynamic properties of key organic oxygen compounds in the carbon range C1 to C4. Part 1. Properties of condensed phases. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, New York, N.Y., v. 14, n. 1, p. 1–175, 1985. ISSN 1529-7845.

WOLFS, I.; DESSEYN, H. O. Characteristic vibrational pattern for the cyclic dimer carboxylic acid function in the solid state. **Applied Spectroscopy**, United States, v. 50, n. 8, p. 1000–1006, 1996. ISSN 0003-7028.

YU, Q.; DANG, L.; BLACK, S.; WEI, H. Crystallization of the polymorphs of succinic acid via sublimation at different temperatures in the presence or absence of water and isopropanol vapor. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, Netherlands, v. 340, n. 1, p. 209–215, feb 2012. ISSN 0022-0248.

ZAKHAROV, B. A.; LOSEV, E. A.; KOLESOV, B. A.; DREBUSHCHAK, V. A.; BOLDYREVA, E. V. Low-temperature phase transition in glycine-glutaric acid co-crystals studied by single-crystal X-ray diffraction, Raman spectroscopy and differential scanning calorimetry. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, England, U.K., v. 68, n. 3, p. 287–296, 2012. ISSN 0108-7681.

ZEIKUS, J. G.; JAIN, M. K.; ELANKOVAN, P. Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Germany, v. 51, n. 5, p. 545–552, 1999. ISSN 0175-7598.

## APÊNDICE A – OSCILADOR HARMÔNICO QUÂNTICO

### Equação de Schrodinger

A equação de onda em uma dimensão para o oscilador harmônico simples é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2u(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2u(x) = Eu(x) \quad (\text{A.1})$$

Vamos definir o par adimensional

$$a = \left( \frac{\hbar}{m\omega} \right)^{-1/2}, \quad \varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

Ao realizar a mudança de variável  $y = ax$ , obtemos

$$\frac{du(x)}{dx} = \frac{du(x)}{dy} \frac{dy}{dx} = a \frac{du(y)}{dy}$$

Portanto,

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{du(x)}{dx} \right) = \frac{d^2u(x)}{dx^2} = a^2 \frac{d^2u(y)}{dy^2}$$

Substituindo estas derivadas na equação dada,

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} a^2 \frac{d^2u(y)}{dy^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2u(y) &= Eu(y) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} a^4 \frac{d^2u(y)}{dy^2} + \frac{1}{2}m\omega^2y^2u(y) &= \hbar\omega \frac{\varepsilon}{2} a^2 u(y) \\ a^4 \frac{d^2u(y)}{dy^2} + \frac{2a^2mE}{\hbar^2} u(y) - \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} y^2 u(y) &= 0 \end{aligned}$$

Dividindo por  $a^4$ ,

$$\frac{d^2u(y)}{dy^2} + \frac{2mE}{a^2\hbar^2} u(y) - \frac{m^2\omega^2}{a^4\hbar^2} y^2 u(y) = 0$$

Finalmente,

$$\frac{d^2u(y)}{dy^2} + (\varepsilon - y^2)u(y) = 0$$

Para  $y \rightarrow \infty$ , a solução deve tender a zero, como

$$u(y) = h(y)e^{-y^2/2}$$



onde  $h(y)$  é uma função que ainda não foi determinada. Para  $\varepsilon - y^2 \approx 0$ , a equação

$$\frac{d^2u(y)}{dy^2} - y^2u(y) = 0$$

têm soluções do tipo  $u_E(y) \propto \exp(\pm \frac{y^2}{2})$ , de modo que temos a escolher a solução de sinal negativo. Assim, 'removemos' o comportamento assintótico da função de onda escrevendo

$$u(y) = h(y)e^{-y^2/2}$$

Derivando,

$$\begin{aligned} \frac{du(y)}{dy} &= h'(y)e^{-y^2/2} - h(y)ye^{-y^2/2} \\ \frac{d^2u(y)}{dy^2} &= h''(y)e^{-y^2/2} - 2h'(y)ye^{-y^2/2} - h(y)e^{-y^2/2} + h(y)y^2e^{-y^2/2} \end{aligned}$$

Substituindo estas derivadas na expressão,

$$\begin{aligned} h''(y)e^{-y^2/2} - 2h'(y)ye^{-y^2/2} - h(y)e^{-y^2/2} + h(y)y^2e^{-y^2/2} &= 0 \\ h''(y)e^{-y^2/2} - 2yh'(y)e^{-y^2/2} - h(y)e^{-y^2/2} + \varepsilon h(y)e^{-y^2/2} &= 0 \end{aligned}$$

A equação de Hermite é

$$\frac{d^2h(y)}{dy^2} - 2y\frac{dh(y)}{dy} + (\varepsilon - 1)h(y) = 0 \quad (\text{A.2})$$

Para trabalhar sobre a equação diferencial, vamos buscar

$$h(y) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n y^n \quad (\text{solução em série polinomial})$$

Derivando,

$$\begin{aligned} \frac{dh(y)}{dy} &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n n y^{n-1} \\ \frac{d^2h(y)}{dy^2} &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n n(n-1) y^{n-2} \end{aligned}$$

Substituindo na equação de Hermite, temos

$$\sum_{n=0}^{\infty} (c_{n+2}(n+2)(n+1) - 2nc_n + (\varepsilon - 1)c_n)y^n = 0$$

Igualando a zero coeficiente de  $y^n$ , obtemos a relação de recorrência entre os coeficientes:

$$c_{n+2} = \frac{2n+1-\varepsilon}{(n+1)(n+2)}c_n$$

Uma solução normalizável  $u(y)$  deve ter  $h(y)$  como uma função polinomial. Então, truncamento é imposto com a condição  $c_{n+2} = 0$  quando  $n = n_{\text{máx}}$ , de forma que  $c_{n_{\text{máx}}+2} = 0$ , assim temos:

$$\varepsilon = 2n_{\text{máx}} + 1 \quad \Rightarrow \quad c_{n+2} = 0 \text{ quando } n = n_{\text{máx}}$$

Mas  $\varepsilon = 2E/\hbar\omega$ . A quantização da energia é então dada por

$$\frac{2E_n}{\hbar\omega} = 2n + 1 \quad \Rightarrow \quad E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

Obtemos a regra de quantização

$$\boxed{E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)} \quad (\text{A.3})$$

A energia do ponto zero para o oscilador harmônico quântico é definida para  $n = 0$ , ou seja

$$E = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (\text{A.4})$$

Considere agora os polinômios de Hermite  $H_n(x)$  definidos pela função geratriz

$$\begin{aligned} g(x,t) &= e^{t^2+2tx} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{t^n}{n!} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

### Algumas propriedades de $H_n(x)$

Temos para  $H_n(x)$  que

$$H_0(x) = 1$$

uma vez que

$$g(x,t) = e^{t^2} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{t^{2n}}{n!} H_n(x) \quad (\text{A.6})$$

É óbvio que  $H_n(x) = 0$  se  $n$  for ímpar, uma vez que esta série envolve apenas potências pares de  $t$ . Por outro lado, se for restringido a valores pares de  $n$ , temos

$$g(0,t) = e^{-t^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n/2}}{(n/2)!} t^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n/2} n!}{(n/2)!} t^n \quad (\text{A.7})$$

e, portanto,  $H_n(0) = (-1)^{n/2} n! / (n/2)!$ . Além disso, para as potências ímpares de  $t$ , obtém-se  $H_n(-x) = (-1)^n H_n(x)$ .

### Propriedades de $g(x,t)$

Podemos tomar as derivadas de  $g(x,t)$  em relação a  $x$  para construirmos relações de recorrência de  $H_n(x)$ . Iniciamos com:

$$\frac{\partial g}{\partial x} = 2tg(x,t) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{t^{n+1}}{n!} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)}{(n+1)!} H_n(x) t^{n+1}$$

Por outro lado,

$$\frac{\partial g}{\partial x} = \sum_{n=0}^{\infty} H'_n(x) \frac{t^n}{n!}$$

### Relação entre as derivadas

Uma comparação direta entre as duas últimas equações fornece

$$H'_n(x) = 2nH_{n-1}(x) \quad (\text{A.8})$$

Esta informação é importante para construirmos os polinômios de Hermite  $H_n(x)$ :

$$H_0(x) = 1,$$

$$H_1(x) = 2x,$$

$$H_2(x) = 4x^2 - 2,$$

$$H_3(x) = 8x^3 - 12x.$$

Para encontrar a relevância no problema do oscilador harmônico com energia  $E$  e obtermos  $u(x)$ , procede-se com a derivada da função geratriz com respeito a  $t$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial t} &= -2tg(x,t) + 2xg(x,t) \\ &= -2 \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{t^{n+1}}{n!} + 2x \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{t^n}{n!} \\ &= -2n \sum_{n=0}^{\infty} H_{n-1}(x) \frac{t^{n+1}}{n!} + 2x \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{t^n}{n!} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

A partir daqui, a recorrência entre os polinômios é obtida, substituindo  $\partial g / \partial t$  pela expressão encontrada anteriormente:

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \sum_{n=0}^{\infty} nH_n(x) \frac{t^{n-1}}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} H_{n+1}(x) \frac{t^n}{n!} \quad (\text{A.10})$$

combinando Equação A.9 com Equação A.10, obtemos a relação de recorrência

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x) \quad (\text{A.11})$$

E que combinando com Equação A.8 encontra-se

$$\begin{aligned}
 H_n''(x) &= 2n \cdot 2(n-1)H_{n-2}(x) \\
 &= 2n[2xH_{n-1}(x) - H_n(x)] \\
 &= 2xH_n'(x) - 2nH_n(x)
 \end{aligned} \tag{A.12}$$

Em outras palavras, os polinômios de Hermite satisfazem a equação diferencial

$$H_n''(x) - 2xH_n'(x) + 2nH_n(x) = 0, \tag{A.13}$$

onde  $n$  é um inteiro não negativo. Isto contudo nada mais é que a equação de onda escrita como a Equação A.2 uma vez que  $\varepsilon - 1 = 2n$ , ou seja, a relação pura para a função de onda é dada por

$$u_n(x) = c_n H_n(x) (m\omega/\hbar)^{1/2} e^{-m\omega x^2/2\hbar}. \tag{A.14}$$

A menos de uma constante de normalização  $c_n$ . Esta constante pode ser determinada a partir da relação de ortogonalidade dos polinômios de Hermite

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(x) H_n(x) e^{-x^2} dx = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{mn} \tag{A.15}$$

## APÊNDICE B – MODOS RAMAN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Tabela 8 – Coeficientes de ajuste linear ( $\omega = \omega_0 + C \cdot T$ ) e anarmônicos (Equação 2.23) para os modos vibracionais do cristal de ácido succínico quando submetido a baixas temperaturas.

Modo	$\omega_{exp}$ (cm <sup>-1</sup> )	12 K ≤ T ≤ 291 K		
		$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	C (cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
26	2968	2968,81	-0,003	
25	2926	2922,54	0,009	
24	2825	2826,71	-0,007	
23f	1732	1768,46	-32,320	5,393
23e	1718	1751,43	-33,381	5,525
23d	1684	1692,60	-1,698	-0,687
23c	1658	1664,19	-13,831	3,467
23	1655	1647,62	1,751	0,122
23b	1632	1631,36	-1,537	1,018
23a	1605	1610,29	-0,018	
22a	1470	1472,03	-0,012	
22	1446	1458,22	-4,140	0,091
21	1430	1433,50	-0,379	-0,117
20	1421	1423,35	-0,282	-0,093
19a	1393	1394,95	-0,013	
19	1378	1385,74	-1,246	-0,144
18	1369	1374,75	0,253	-0,273
17	1295	1299,23	-0,327	-0,128
16	1290	1291,30	0,582	-0,161
15b	1240	1242,56	-0,009	
15	1231	1233,40	-0,009	
15a	1208	1211,53	-0,033	
14	1087	1092,10	-0,016	
14a	1073	1074,93	-0,006	
13	1031	1033,27	-0,007	
12	938	939,52	-0,006	
10	877	896,47	0,712	-0,455
10a	871	886,50	-0,063	-0,268
09a	746	758,01	1,687	-0,792
09	687	688,06	-0,007	
08	582	585,32	0,081	-0,030
07	394	398,92	0,295	-0,028
06	387	388,48	-0,045	-0,004
05a	350	358,88	0,134	-0,193
05	317	322,91	-0,075	-0,012
04a	186	190,93	-0,352	-0,023
04	163	182,62	-0,324	-0,009
03a	147	154,27	-0,108	-0,005
03	136	144,78	-0,109	-0,003
02	124	137,21	-0,114	-0,004

Tabela 9 – Coeficientes de ajuste linear ( $\omega = \omega_0 + C \cdot T$ ) e anarmônicos (Equação 2.23) para os modos vibracionais do cristal de ácido succínico quando submetido a altas temperaturas.

Modo	$\omega_{exp}$ (cm <sup>-1</sup> )	23°C ≤ T ≤ 140°C			150°C ≤ T ≤ 170°C	
		$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	C (cm <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	C (cm <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )
26	2967	2967,74	-0,017		2944,65	0,116
25a	2942				2943,41	-0,005
25	2924	2923,81	0,020		2962,82	-0,208
24	2824	2823,99	-0,007			
23	1655	1654,66	0,038		1652,13	0,016
22	1446	1447,43	-0,080		1377,2	0,509
21	1428	1429,05	-0,020		1423,15	0,031
20	1419	1419,62	-0,013		1494,54	-0,550
19	1376	1377,51	-0,043		1293,85	-0,009
18	1368	1370,19	-0,052			
17	1293	1293,59	-0,026		1277,98	0,100
15	1230	1230,76	-0,026			
14	1087	1086,32	-0,031		1091,88	-0,057
13	1029	1029,42	-0,001			
12	936	936,66	-0,009		949,00	-0,078
11	927	927,79	-0,012		935,03	-0,052
10	877	870,90	13,224	-6,415		
09	685	684,51	-0,003		699,02	-0,080
08	583	582,85	0,004			
07	397	396,91	-0,015			
06	388	387,70	-0,002		424,07	-0,205
05	318	319,69	-0,039			
04	163	165,78	-0,114			
03	136	137,36	-0,058			
02	125	126,08	-0,063			

## APÊNDICE C – MODOS RAMAN EM FUNÇÃO DA PRESSÃO

Tabela 10 – Coeficientes de ajuste linear ( $\omega = \omega_0 + C \cdot P$ ) e quadrático ( $\omega = \omega_0 + C \cdot P + D \cdot P^2$ ) para os modos vibracionais Raman do ácido succínico quando submetidos a altas pressões.

Modo	$\omega_{exp}$ (cm <sup>-1</sup> )	0,1 GPa ≤ P ≤ 7,3 GPa		
		$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	C (cm <sup>-1</sup> GPa <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>-1</sup> GPa <sup>-2</sup> )
26	2976	2975,93	10,777	-0,316
25	2935	2935,90	5,819	0,226
23	1662	1650,80	-10,087	0,716
23'	1622	1661,60	-6,353	0,509
21	1437	1437,65	3,199	
20	1427	1426,90	2,733	
14	1092	1093,04	6,700	-0,299
12	943	943,99	5,047	-0,149
11	933	932,95	5,275	-0,132
09	693	693,34	2,051	
08	591	592,07	1,957	
06	397	398,10	0,485	0,116
05	328	325,57	7,116	-0,389
03c	194	88,38	30,165	-1,784
03b	177	158,06	9,925	
04	169	174,75	22,824	-1,033
03	148	148,43	7,121	-0,130
01	130	88,65	13,898	-0,799
01a	94	93,96	17,742	-1,060