



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

JOSE ENEDILTON MEDEIROS PEREIRA

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL EM CRISTAIS
DO ÁCIDO *TRANS*-CINÂMICO COMPLEXADO
COM EURÓPIO SOB CONDIÇÕES EXTREMAS

FORTALEZA

2014

JOSE ENEDILTON MEDEIROS PEREIRA

**ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL EM CRISTAIS
DO ÁCIDO *TRANS*-CINÂMICO COMPLEXADO
COM EURÓPIO SOB CONDIÇÕES EXTREMAS**

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

Orientador:

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

FORTALEZA

2014

JOSÉ ENEDILTON MEDEIROS PEREIRA

**ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL EM CRISTAIS DO ÁCIDO TRANS-CINÂMICO
COMPLEXADO COM EURÓPIO SOB CONDIÇÕES EXTREMAS**

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

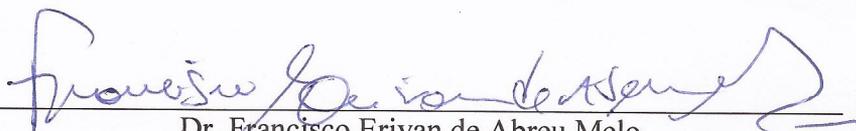
Aprovada em 16 / 07 / 2014 .

BANCA EXAMINADORA



Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



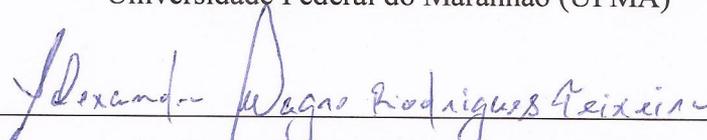
Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho

Universidade Federal do Maranhão (UFMA)



Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira

Universidade Regional do Cariri (URCA)

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

-
- P492e Pereira, Jose Enedilton Medeiros
 Espectroscopia vibracional em cristais do ácido *trans*-cinâmico complexado com európio sob condições extremas / Jose Enedilton Medeiros Pereira. – Fortaleza, 2014.
 90 f.: il. color. enc.; 30 cm.
- Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2014.
 Orientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.
 Área de concentração: Física da Matéria Condensada.
1. Espectroscopia Raman. 2. Ácido *trans*-cinâmico. 3. Propriedades vibracionais.
I. Freire, Paulo de Tarso Cavalcante. II. Título.

CDD 535.846

AGRADECIMENTOS

À toda minha família pelo total apoio, especialmente aos meus pais, Antônio Mano e Maria de Fátima, por todos esforços dedicados a minha formação pessoal, profissional e principalmente, por me ensinarem princípios essenciais à vida.

Ao professor Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, pela orientação dedicada para a realização deste trabalho.

Aos professores: Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo, Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho e Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira por participarem da banca examinadora.

Ao professor Dr. José Marcos Sasaki e membros do Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC, pela ajuda no processo de refinamento.

Ao Dr. Wagner Eduardo Silva, pela síntese da amostra utilizada.

A Dr^a. Aldilene Saraiva Souza, pela concessão da amostra e apoio para a realização deste trabalho.

A Eveline Magalhães, por todo apoio, carinho e cumplicidade. Muito bom estar ao seu lado.

Ao amigo, José Gadelha, por toda ajuda na realização deste trabalho e em diversos momentos desde a graduação. Certamente um privilégio tê-lo como amigo.

Ao amigo, Joel de Castro, pelo treinamento em equipamentos do laboratório.

Aos amigos: Samuel Martins, Jorge Luiz Araújo, Marcos Aurélio, Thiago Moura, Jorge Luiz-Capuan, Bruno Sousa, Bruno Poti, Emanuel Wendell, Rodrigo Almeida pelo incentivo e momentos de descontração durante a realização deste trabalho.

A todos que, de alguma forma, me ajudaram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado.

RESUMO

O presente trabalho está focado na caracterização de uma amostra policristalina do composto de coordenação com íons Eu^{3+} utilizando como ligante o ácido *trans*-cinâmico, $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$. O interesse em compostos de coordenação com lantanídeos deve-se às suas amplas aplicações tecnológicas. O processo de luminescência dos compostos de coordenação contendo lantanídeo, também chamado de efeito antena, tem como principal objetivo o uso de novos ligantes com aplicações diversas, tanto no aumento da eficiência de receptores de energia na região do ultravioleta quanto no desenvolvimento de marcadores biológicos. Neste trabalho, para realizar a caracterização do material policristalino, foi utilizada a espectroscopia Raman, a fim de determinar o comportamento vibracional do material à temperatura e pressão ambiente. Também foi verificado o comportamento do composto sob baixas temperaturas, no qual foram observadas variações em vários modos vibracionais, indicando, por conseguinte, a ocorrência de transição de fase. Utilizando uma célula de pressão a extremos de diamante o material foi estudado a altas pressões hidrostáticas através de espectroscopia Raman. O intuito desta metodologia era mapear possíveis transições de fase e descobrir a ocorrência de eventual polimorfismo. Entretanto, até a pressão atingida nos experimentos – cerca de 5,2 GPa – verificou-se que a fase original permaneceu estável. Uma discussão sobre a luminescência da amostra também é fornecida neste trabalho.

ABSTRACT

This work is focused on characterization of a polycrystalline sample of the coordination compound with ions Eu^{3+} using as a binder the *trans*-cinnamic acid, $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$. The interest in coordination with lanthanide compounds is due to their large technological applications. The process of luminescence of coordination compounds containing lanthanide, also called antenna effect, has a main objective the use of new ligands with various applications, both in increasing the efficiency of energy receptors in the ultraviolet region and the development of biomarkers. In this work, to characterize the polycrystalline material, Raman spectroscopy was used to determine the vibrational behavior of the material at ambient temperature and pressure. It was also shown the behavior of the compound at low temperatures, in which variations in various vibrational modes were observed, indicating thus the occurrence of phase transition. Using a diamond anvil cell the material was studied by high hydrostatic pressure Raman spectroscopy. The purpose of this methodology was to map possible phase transitions and discover the occurrence of possible polymorphism. However, until the pressure reached in the experiments - about 5.2 GPa - it was found that the original phase remained stable. A discussion of the luminescence of the sample is also provided in this work.

Lista de Tabelas

1	Distribuição eletrônica dos lantanídeos trivalentes.	p. 17
2	Meios transmissores de pressão e sua faixa de pressão útil [26].	p. 34
3	Dados cristalográficos obtidos com o refinamento.	p. 44
4	Dados atômicos obtidos no refinamento.	p. 44
5	Tabela de caracteres do grupo pontual C_{3v} [40].	p. 46
6	Modos Raman observados no intervalo espectral de 70 cm^{-1} a 1100 cm^{-1}	p. 49
7	Modos Raman e transições eletrônicas do európio observados no intervalo espectral de 1100 cm^{-1} a 2350 cm^{-1}	p. 51
8	Modos Raman e transições eletrônicas do európio entre 2350 e 3500 cm^{-1}	p. 52

Lista de Figuras

1	Níveis de energia para vários Ln^{3+} (mais alto ocupado = níveis acima pontilhados, mais baixo desocupado = níveis abaixo pontilhados). Extraído de [6].	p. 17
2	Esquemática do efeito antena na sensibilização do Ln^{3+} , a direita cromóforos de captura e a esquerda cromóforos suspensos. Extraído de [7].	p. 18
3	Fotodimerização do t-CIA: cabeça-cauda (acima), cabeça-cabeça (abaixo). Retirado de [12].	p. 19
4	Espalhamentos:(a) Raman Stokes; (b) Rayleigh; (c) Anti-Stokes.O nível mais alto corresponde a um estado virtual enquanto que os dois níveis de menor energia correspondem a estados vibracionais.	p. 22
5	Representação da variação de energia entre dois níveis	p. 24
6	Representação esquemática das diversas regiões do espectro eletromagnético [20].	p. 24
7	Modos de <i>stretching</i> :(a) <i>stretching</i> simétrico; (b) <i>stretching</i> assimétrico.	p. 26
8	Modos de vibrações <i>bending</i> :(a) <i>Scissoring</i> ; (b) <i>Wagging</i> ; (c) <i>Twisting</i> ; (d) <i>Rocking</i> . Onde: \odot indica movimento para fora do plano da folha e \otimes indica movimento para dentro do plano da folha.	p. 27
9	Célula unitária	p. 27
10	Rede cristalina.	p. 27
11	Redes de Bravais [20].	p. 28
12	Representação esquemática do deslocamento dos átomos numa rede unidimensional.	p. 29
13	Representação esquemática do deslocamento dos átomos para uma rede biatômica.	p. 30
14	Curvas de dispersão de uma rede formada por dois átomos [24].	p. 31

15	Configuração básica de uma DAC: diamantes opostos e a gaxeta de metal para o confinamento da amostra e do meio transmissor de pressão [26].	p. 32
16	Configurações de alinhamento dos diamantes em uma DAC [28].	p. 33
17	(a)Gaxeta grossa (b) Gaxeta fina. As linhas finas mostram o movimento do aço durante a pressurização. Em (a) o aço se move para o exterior e o orifício da gaxeta fica forma de barril. Em (b), a gaxeta se encontra pressurizada pelo movimento para dentro [28].	p. 34
18	No tubo de raio X, elétrons são emitidos do cátodo C, acelerados pela diferença de potencial V até o alvo A (ânodo), então emitem raios X quando freados ao atingir o alvo [32].	p. 36
19	Representação do experimento realizado por Laue.	p. 36
20	Reflexão de um feixe de raios-X por planos de um cristal [35].	p. 36
21	Difratômetro modelo XPert Pro MPD – Panalytical.	p. 37
22	Representação do espalhamento Raman na geometria de retroespalhamento.	p. 38
23	Sistema de microanálise Raman	p. 39
24	Diagrama do funcionamento óptico do espectrômetro T64000	p. 39
25	Fontes de Laser (à esquerda) e espectrômetro T64000 (à direita) do Laboratório de Espalhamento de Luz do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.	p. 40
26	DAC utilizada.	p. 40
27	Ilustração esquemática da DAC utilizada.	p. 41
28	Sistema de medida em baixa temperatura utilizado.	p. 42
29	Difratograma refinado. As barras verticais () indicam as posições dos picos de Bragg. O traço de cor magenta representa a diferença entre os valores de intensidade experimentais e calculados.	p. 43
30	Estrutural tridimensional da célula unitária de $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$	p. 45
31	Estrutural tridimensional da molécula de $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$	p. 45
32	Espectro Raman na região entre 70 cm^{-1} e 400 cm^{-1}	p. 48

33	Espectro Raman na região entre 400 cm^{-1} e 1100 cm^{-1}	p. 48
34	Espectro Raman na região entre 1100 cm^{-1} e 1750 cm^{-1}	p. 50
35	Espectro Raman na região entre 1750 cm^{-1} e 2350 cm^{-1}	p. 50
36	Espectro Raman na região entre 2350 cm^{-1} e 2800 cm^{-1}	p. 52
37	Espectro Raman na região entre 2800 cm^{-1} e 3500 cm^{-1}	p. 52
38	Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para diversas temperaturas na região espectral entre 50 cm^{-1} e 300 cm^{-1}	p. 53
39	Número de onda <i>versus</i> temperatura dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 50 cm^{-1} e 300 cm^{-1}	p. 54
40	Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para diversas temperaturas na região espectral entre 300 cm^{-1} e 600 cm^{-1}	p. 55
41	Número de onda <i>versus</i> temperatura dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 300 cm^{-1} e 600 cm^{-1}	p. 56
42	Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para diversas temperaturas na região espectral entre 600 cm^{-1} e 900 cm^{-1}	p. 57
43	Número de onda <i>versus</i> temperatura dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 600 cm^{-1} e 900 cm^{-1}	p. 58
44	Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para diversas temperaturas na região espectral entre 900 cm^{-1} e 1250 cm^{-1}	p. 59
45	Número de onda <i>versus</i> temperatura dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 900 cm^{-1} e 1250 cm^{-1}	p. 60
46	Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para diversas temperaturas na região espectral entre 1250 cm^{-1} e 2000 cm^{-1}	p. 61
47	Número de onda <i>versus</i> temperatura dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 1250 cm^{-1} e 2000 cm^{-1}	p. 62
48	Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para diversas temperaturas na região espectral entre 2000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1}	p. 63
49	Número de onda <i>versus</i> temperatura dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 2000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1}	p. 64

50	Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para diversas temperaturas na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3500 cm^{-1}	p. 65
51	Número de onda <i>versus</i> temperatura dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3500 cm^{-1}	p. 66
52	Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para várias pressões hidrostáticas na região de 70 cm^{-1} a 250 cm^{-1}	p. 67
53	Número de onda <i>versus</i> pressão hidrostática dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 70 cm^{-1} e 250 cm^{-1}	p. 68
54	Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para várias pressões hidrostáticas na região de 250 cm^{-1} a 600 cm^{-1}	p. 69
55	Número de onda <i>versus</i> pressão hidrostática dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 250 cm^{-1} e 600 cm^{-1}	p. 70
56	Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para várias pressões hidrostáticas na região de 600 cm^{-1} a 1200 cm^{-1}	p. 71
57	Número de onda <i>versus</i> pressão hidrostática dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 600 cm^{-1} e 1200 cm^{-1}	p. 72
58	Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para várias pressões hidrostáticas na região de 1400 cm^{-1} a 1800 cm^{-1}	p. 73
59	Número de onda <i>versus</i> pressão hidrostática dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1800 cm^{-1}	p. 74
60	Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para várias pressões hidrostáticas na região de 1800 cm^{-1} e 2880 cm^{-1}	p. 75
61	Número de onda <i>versus</i> pressão hidrostática dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 1800 cm^{-1} e 2880 cm^{-1}	p. 76
62	Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para várias pressões hidrostáticas na região de 2880 cm^{-1} e 3500 cm^{-1}	p. 77
63	Número de onda <i>versus</i> pressão hidrostática dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 2880 cm^{-1} e 3500 cm^{-1}	p. 78

Lista de Siglas

Ln	Lantanídeo
Sc	Escândio
Y	Ítrio
Ce	Cério
Eu	Európio
La	Lantânio
Lu	Lutécio
t-CIA	Ácido <i>trans</i> -cinâmico
DAC	Diamond Anvil Cell
NBS	National Bureau Standard
DRX	Difração de raios X
Dy	Disprósio
Nd	Neodímio
Eu	Európio

Sumário

1	INTRODUÇÃO	p. 16
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	p. 21
2.1	Efeito Raman	p. 21
2.2	Vibrações moleculares	p. 23
2.2.1	Modos normais de vibração	p. 24
2.2.2	Tipos de vibrações	p. 26
2.3	Análise vibracional em cristais	p. 27
2.3.1	Vibrações em uma rede unidimensional	p. 28
2.4	Célula de bigornas de diamante	p. 31
2.4.1	Os diamantes	p. 32
2.4.2	Gaxeta	p. 33
2.4.3	Transmissão de pressão hidrostática	p. 34
2.4.4	Calibre da pressão	p. 35
2.5	Difração de raios X	p. 35
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	p. 37
3.1	Experimento de DRX	p. 37
3.2	Experimentos de espectroscopia Raman	p. 38
3.3	Medidas com altas pressões hidrostáticas	p. 40
3.4	Medidas a baixa temperatura	p. 41
4	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO [EU(CIN)₃]	p. 43

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	p. 47
5.1 Espectros Raman à temperatura e pressão ambiente	p. 47
5.1.1 Regiões espectrais entre 70 cm^{-1} e 1100 cm^{-1}	p. 47
5.1.2 Regiões espectrais entre 1100 cm^{-1} e 2350 cm^{-1}	p. 50
5.1.3 Regiões espectrais entre 2350 cm^{-1} e 3500 cm^{-1}	p. 51
5.2 Propriedades vibracionais do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ sob baixas temperaturas	p. 53
5.3 Propriedades vibracionais do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ sob altas pressões hidrostáticas	p. 67
Conclusões	p. 79
Apêndice A – Abordagem clássica do efeito Raman	p. 81
Apêndice B – Análise teórica dos modos normais de vibração	p. 84
Referências	p. 87

1 Introdução

Os lantanídeos (Ln) formam um grupo de elementos químicos pertencentes ao sexto período da tabela periódica que vão do número atômico 57 ao 71. Compreendem uma série de elementos de transição interna, formam muitas séries isomórficas de compostos e são sempre encontrados como misturas complexas em rochas e minerais que compõem a crosta terrestre [1]. Quando incluímos os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y) denominamos o grupo de terras raras, os elementos Sc e Y apresentam estruturas eletrônicas diferentes dos lantanídeos, porém possuem propriedades químicas semelhantes aos elementos desta série, por isso a inclusão. Apesar do nome, as terras raras são abundantes na natureza, todos os elementos são metais reativos e prateados e ocorrem geralmente juntos. Em condições naturais, todos os membros apresentam o mesmo estado de oxidação (3+) com comportamento anômalo sob algumas condições para o cério, Ce^{4+} e o európio, Eu^{2+} [2]. Devido as semelhantes propriedades químicas dos lantanídeos, aliado a insensibilidade dos elétrons do subnível $4f$ para o ambiente iônico, torna os quelatos de terras raras sistemas ideais para estudar o mecanismo de transferência de energia intramolecular para íons metálicos complexados [3].

Os elementos terras raras apresentam uma diminuição de tamanho dos átomos e dos íons com o aumento do número atômico, ou seja, o lantânio (La) possui o maior e o lutécio (Lu) o menor raio atômico, este fenômeno é chamado de contração lantanídica e ocorre devido uma blindagem imperfeita de um elétron por outro no mesmo orbital. A blindagem de um elétron $4f$ por outro é imperfeita devido as formas dos orbitais, logo, a cada novo elétron $4f$ acrescentado, a carga nuclear efetiva aumenta, causando a redução do raio da configuração $4f^N$, como pode ser visto na tabela (1). Este efeito reflete nas propriedades de luminescência dos lantanídeos, especificamente para a emissão de banda estreita, para o longo tempo de vida dos estados excitados e um aumento na estabilidade dos complexos. Na formação de compostos as terras raras são tipicamente trivalentes; nos íons, os níveis $6s$ e $5d$ estão vazios ou são usados na formação da ligação coordenativa [4].

Tabela 1: Distribuição eletrônica dos lantanídeos trivalentes.

ELEMENTO	SÍMBOLO	NÚMERO ATÔMICO (Z)	CONFIGURAÇÃO Ln^{3+}
Lantânio	La	57	$[\text{Xe}]4f^0$
Cério	Ce	58	$[\text{Xe}]4f^1$
Praseodímio	Pr	59	$[\text{Xe}]4f^2$
Neodímio	Nd	60	$[\text{Xe}]4f^3$
Promécio	Pm	61	$[\text{Xe}]4f^4$
Samário	Sm	62	$[\text{Xe}]4f^5$
Európio	Eu	63	$[\text{Xe}]4f^6$
Gadolínio	Gd	64	$[\text{Xe}]4f^7$
Térbio	Tb	65	$[\text{Xe}]4f^8$
Disprósio	Dy	66	$[\text{Xe}]4f^{10}$
Erbio	Er	68	$[\text{Xe}]4f^{11}$
Túlio	Tm	69	$[\text{Xe}]4f^{12}$
Itérbio	Yb	70	$[\text{Xe}]4f^{13}$
Lutécio	Lu	71	$[\text{Xe}]4f^{14}$

Vários íons lantanídeos apresentam luminescência nas regiões espectrais do visível ou do infravermelho próximo. Os cátions trivalentes apresentam absorção e emissão de bandas devido as transições $4f-4f$. Como os orbitais $4f$ são relativamente insensíveis ao campo ligante, os espectros de emissão e absorção dos íons Ln^{3+} consistem de bandas estreitas características de cada metal, sendo as absorções muito fracas pois os coeficientes de absorção molar ε são menores que $10 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [5] e possuem longos tempos de vida de luminescência na faixa dos milissegundos. O número de bandas observadas depende do íon lantanídeo e do seu arranjo eletrônico. Apenas uma quantidade muito limitada da radiação é absorvida pela excitação direta nos subníveis $4f$, na figura (1) temos os níveis energéticos para alguns Ln^{3+} , este problema pode ser resolvido utilizando

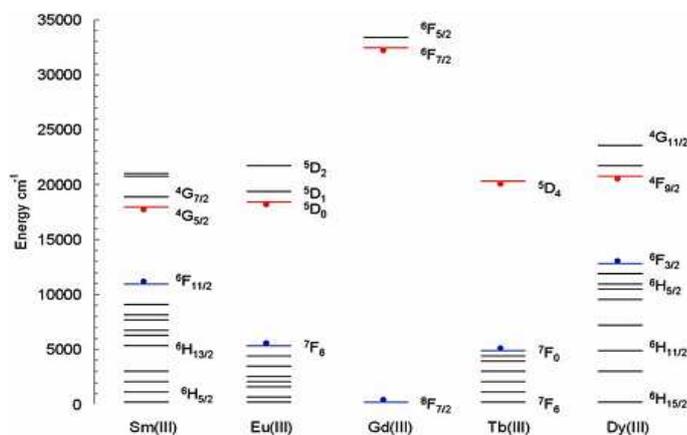


Figura 1: Níveis de energia para vários Ln^{3+} (mais alto ocupado = níveis acima pontilhados, mais baixo desocupado = níveis abaixo pontilhados). Extraído de [6].

um cromóforo fortemente absorvente para sensibilizar a emissão do Ln^{3+} , processo denominado de efeito antena, no qual a excitação inicial ocorre através do cromóforo que transfere a energia para o Ln^{3+} , levando o metal centrado ao estado excitado, que então emite [7].

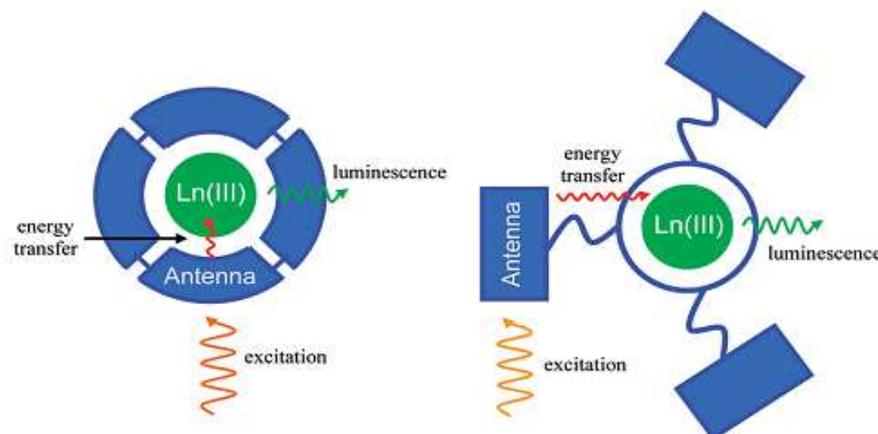


Figura 2: Esquemática do efeito antena na sensibilização do Ln^{3+} , a direita cromóforos de captura e a esquerda cromóforos suspensos. Extraído de [7].

O estudo com compostos de coordenação com íons lantanídeos, foram inicialmente realizados buscando melhorar o processo de separação dos elementos lantanídeos, porém, com o uso de tecnologias baseadas na luminescência das terras raras em aplicações industriais e médicas [8], ampliou o interesse e necessidade de investigar tais materiais. Um problema característico do próprio sistema de quelato, é que a energia deve ser submetida a um certo número de transições no ligante orgânico, assim como uma transferência intramolecular, antes que ela atinja o íon. Cada etapa fornece uma oportunidade para o atraso no processo e para a perda de energia através de caminhos competitivos com a transferência para o íon. Estes passos podem variar amplamente de um composto a outro [9]. A necessidade de uma força de ligação favorável exige uma complementaridade adicional que pode ser exemplificado por cargas de sinal oposto ou pelos átomos de doador e receptor duros e macios. Os íons lantanídeos tendem a ligar-se a moléculas de água e recebem a classificação de ácidos duros, portanto, ligam-se a bases duras contendo oxigênio e/ou nitrogênio, como átomos ligantes. A pequena razão entre carga e o raio atômico, influencia o caráter iônico da ligação metal-ligante e no número de coordenação, que pode variar de três até doze, sendo mais comuns compostos com número de coordenação oito ou nove. A presença de múltiplas pontes de hidrogênio juntamente com as considerações topológicas resultando em receptores de ânions, leva ao conceito de dupla valência para íons, bem como para os íons de metais de transição [10].

Neste trabalho foi analisado o ácido *trans*-cinâmico complexado com európio. O ácido *trans*-cinâmico (t-CIA) é um ácido carboxílico obtido de fontes naturais ou sintéticas, que sofre dimerização sobre fotólise. Nesta reação, cada monômero reage com outro que esteja com a face irradiada paralela, cuja orientação pode ser determinada, gerando o dímero. O t-CIA pode cristalizar de formas diferentes: α ou β . Na forma α os monômeros estão arranjados de forma cabeça-cauda, na β os monômeros estão arranjados de forma cabeça-cabeça [11].

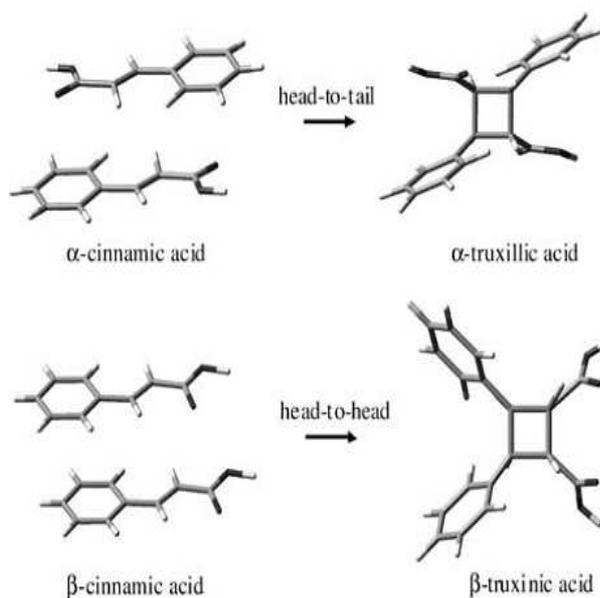


Figura 3: Fotodimerização do t-CIA: cabeça-cauda (acima), cabeça-cabeça (abaixo). Retirado de [12].

O uso do t-CIA no complexo com európio, deve-se ao fato do t-CIA possuir dois átomos de oxigênio que podem funcionar como grupos doadores de elétrons, agindo como um quelato para metais de transição interna [13].

Propriedades espectroscópicas e avaliação dos parâmetros óptico-eletrônicos de complexos contendo íons lantanídeos têm sido amplamente estudados devido a possibilidade de aplicações, tais como: sistemas conversores de luz [14], sondas luminescentes no estudo de mecanismos de biomoléculas [15], vetorização farmacológica, marcadores luminescentes em imunologia, agentes de contraste, diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos [16]. Dentre os Ln^{3+} , o íon Eu^{3+} tem sido amplamente estudado devido suas propriedades fotofísicas, uma vez que os dois níveis envolvidos na transição luminescente são não degenerados. Apenas uma linha de emissão é observada em 580 nm, aproximadamente, quando temos apenas uma espécie química presente [6].

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo das propriedades vibracionais do ácido

trans-cinâmico complexado com európio, $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$, quando submetido a baixas temperaturas, e quando sofre variação da pressão hidrostática através do uso de espectroscopia Raman. Temperatura e pressão são fatores que influenciam diretamente a estabilidade estrutural do material. Investigar os processos induzidos pelas condições extremas (altas pressões, baixas temperaturas) permitem conhecer as possíveis transformações estruturais tornando viável a elaboração de modelos que descrevam seu comportamento e possíveis aplicações.

O trabalho está dividido em seis capítulos, sendo o primeiro esta introdução. No capítulo dois são abordados os fundamentos teóricos das técnicas experimentais utilizadas. O terceiro capítulo descreve o procedimento experimental realizado. No capítulo quatro apresentamos os dados cristalográficos do material analisado e sua teoria de grupo. Os resultados obtidos são discutidos no capítulo cinco e no capítulo seis temos as conclusões e perspectivas.

2 Fundamentos teóricos

2.1 Efeito Raman

Definimos espectroscopia como toda técnica que estuda a interação entre radiação eletromagnética e a matéria, no qual um dos objetivos é a determinação dos níveis energéticos de átomos ou moléculas. Entre as diversas técnicas espectroscópicas encontra-se a espectroscopia Raman que é baseada no efeito Raman.

Este efeito foi primeiramente descrito pelo físico indiano Chandrasekhar Raman em um artigo publicado na revista *Nature*, em 1928, com co-autoria de K. S. Krishnan. Por este trabalho, em 1930, Raman recebeu o prêmio Nobel de Física [17]. Este efeito fornece informações sobre os estados quânticos moleculares através do espalhamento provocado pelo choque de fótons com as moléculas da amostra analisada.

Os fótons podem atravessar a amostra sem sofrer nenhuma alteração ou podem ser absorvidos ou espalhados pela matéria. Quando a energia do fóton for igual a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado da molécula, poderá ocorrer a absorção do fóton levando a molécula para um estado de maior energia. Adicionalmente, a luz poderá excitar a molécula para um chamado "estado virtual" bem mais elevado, decaindo para um estado vibracional diferente. A variação de energia, entre a radiação incidente e espalhada, equivale à energia com que os átomos na área analisada estão vibrando, essa frequência de vibração possibilita obter informações sobre: como os átomos estão ligados, a geometria molecular, diferenciar polimorfos (mesma substância com diferentes estruturas cristalinas) [18].

O choque do fóton com a amostra pode ser elástico, neste a mudança de frequência da radiação é praticamente nula e o fenômeno é chamado de espalhamento elástico ou Rayleigh. Ou pode ser inelástico, também chamado de espalhamento Raman, neste observa-se uma diferença na frequência da radiação espalhada, esta variação da frequência é devido

a diferença entre dois estados vibracionais, onde as frequências vibracionais são obtidas pela diferença das radiações espalhadas e incidente [19].

Se tivermos luz incidente sobre uma amostra de frequência ν_0 , sendo espalhado em todas as direções com frequência ν_0 , neste caso temos o espalhamento Rayleigh. Se uma pequena fração da luz espalhada apresentar frequência diferente ν_1 , tal que, $\Delta E = h|\nu_0 - \nu_1|$ seja a variação da energia absorvida pela amostra, temos as seguintes possibilidades:

- $\nu_1 < \nu_0$ temos o efeito Raman Stokes
- $\nu_0 < \nu_1$ temos o efeito Raman Anti-Stokes

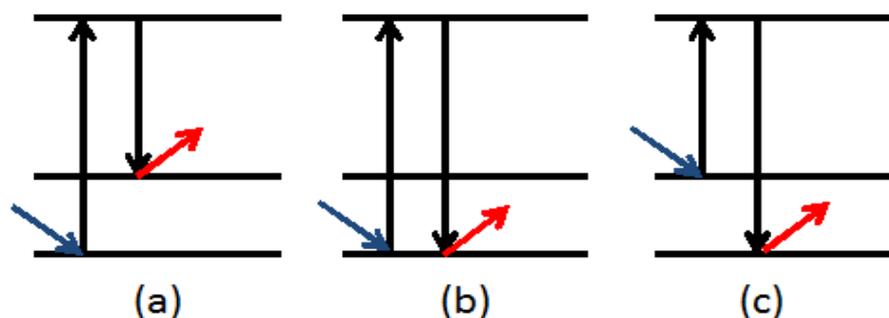


Figura 4: Espalhamentos:(a) Raman Stokes; (b) Rayleigh; (c) Anti-Stokes.O nível mais alto corresponde a um estado virtual enquanto que os dois níveis de menor energia correspondem a estados vibracionais.

Uma técnica que se baseia na absorção do fóton incidente é a espectroscopia em infravermelho, nela quando a frequência da radiação multiplicada pela constante de Planck é igual a frequência de vibração da molécula da amostra, esta passa para um estado excitado ocorrendo uma pequena perda na frequência da radiação em relação à radiação incidente. Escolhendo os mesmos estados vibracionais, a frequência Raman pode ser a mesma do infravermelho, porém existe uma diferença entre as técnicas devido os mecanismos de detecção dos efeitos observados. Para ser observado um modo vibracional ativo no infravermelho é necessário ter variação no momento dipolar durante a vibração, no efeito Raman a variação do momento de dipolo considerado deve ser induzido pela radiação eletromagnética, ou seja, uma variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração. Utilizando teoria de grupo podemos fazer a determinação do número de modos vibracionais no Raman e no infravermelho [19].

2.2 Vibrações moleculares

Podemos considerar que a energia de uma molécula é formada por componentes distintas associadas com: o movimento dos elétrons na molécula, com as vibrações dos átomos constituintes e com as rotações da molécula como um todo, e pode ser representado pela equação:

$$E_{total} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}, \quad (2.1)$$

Onde a energia da transição dos elétrons normalmente dá origem a absorção ou emissão no infravermelho e na região do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético. A rotação pura dá origem a absorção na região de microondas ou o infravermelho. Vibração molecular dá origem a bandas de absorção na maior parte da região infravermelha do espectro. Para uma molécula em uma região com campo eletromagnético, a transferência de energia do campo para a molécula ocorrerá quando a equação de Bohr for satisfeita:

$$\Delta E = h\nu, \quad (2.2)$$

onde ΔE é a diferença de energias entre dois estados quantizados, h é a constante de Planck e ν é a frequência da luz (número de vibrações por unidade de tempo).

A radiação eletromagnética é caracterizada por um comprimento de onda λ (comprimento de uma onda eletromagnética) que se relaciona com a frequência ν , pela fórmula:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.3)$$

Sendo c a velocidade da luz. Porém em espectroscopia vibracional um parâmetro mais utilizado é o número de onda $\tilde{\nu}$ com unidade de medida cm^{-1} , definido por:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.4)$$

da qual podemos obter a seguinte relação:

$$\nu = c\tilde{\nu} \quad (2.5)$$

Usando a equação (2.5) na condição de Bohr, equação (2.2) temos:

$$\Delta E = hc\tilde{\nu} \quad (2.6)$$

Dados dois estados excitados com respectivas energias E_1 e E_2 de forma que:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hc\tilde{\nu} \quad (2.7)$$

a molécula "absorve" ΔE quando excitada de E_1 para E_2 e "emite" ΔE quando passa de E_2 para E_1 . A figura 2 mostra um esquema de transição entre os níveis E_1 e E_2 .

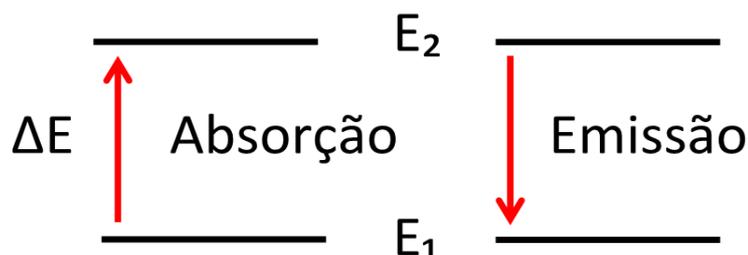


Figura 5: Representação da variação de energia entre dois níveis .

Neste trabalho estamos interessados principalmente nas transições vibracionais observadas com o espectro Raman e infravermelho. Estas transições são observadas na região de $10^2 \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ originadas por vibrações do núcleo que constitui a molécula [20].

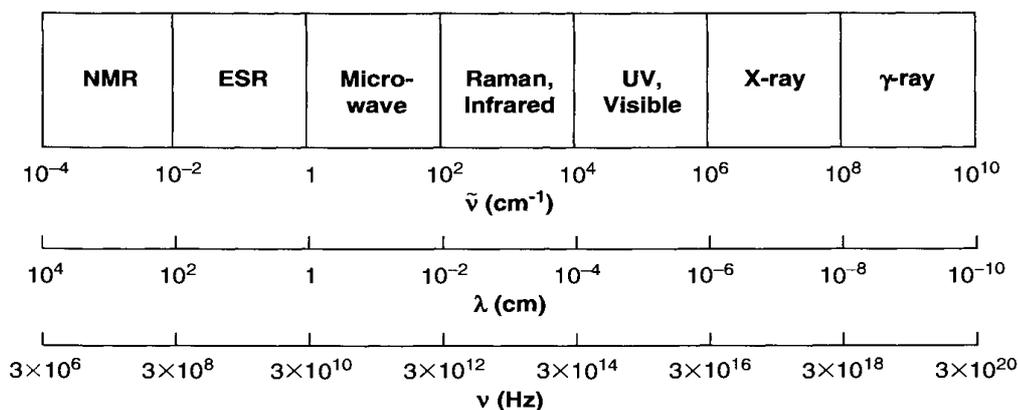


Figura 6: Representação esquemática das diversas regiões do espectro eletromagnético [20].

2.2.1 Modos normais de vibração

Podemos expressar o movimento de uma molécula com vários átomos como uma superposição de alguns movimentos vibratórios, denominados modos normais de vibração, independentes entre si. Nos modos normais de vibração, os átomos oscilam em torno de uma posição de equilíbrio em movimento aproximadamente harmônico. Todos os

átomos atingem a posição de máximo deslocamento ao mesmo tempo e atingem a posição de equilíbrio também ao mesmo tempo, porém com amplitudes de oscilação em geral diferentes.

Moléculas com n átomos em geral possuem $3n$ graus de liberdade, cada átomo pode mover-se em três direções (x,y,z). Três destes descrevem o movimento translacional e geralmente, três descrevem as possíveis rotações. Assim, o número de graus de liberdade, ou de modos normais de vibração, é $3n - 6$. Para moléculas com átomos lineares este número se reduz a $3n - 5$, já que neste caso não há rotação em torno do eixo molecular.

Para vibrações em um plano, com transformações adequadas e escolhendo um sistema de coordenadas apropriado podemos eliminar graus de liberdade de rotação e translação. No plano temos $2n$ graus de liberdade, dois são de translação e um de rotação, geralmente, no plano obtemos $2n - 3$ modos normais, portanto os graus de liberdade do átomo fora do plano são: $(3n - 6) - (2n - 3) = (n - 3)$

Em moléculas lineares podemos ter vibrações transversais e longitudinais, estas ocorrem ao longo da linha que liga os átomos. Para n átomos, temos n graus de liberdade ao longo da linha porém um deles é de translação, assim temos $(n - 1)$ possíveis modos de vibrações na direção longitudinal para n átomos. Existindo $(3n - 5)$ modos vibracionais para uma molécula linear, então devemos ter: $(3n - 5) - (n - 1) = (2n - 4)$ vibrações transversais, isto é, perpendiculares a linha dos átomos. Porém, por simetria, duas direções mutuamente perpendiculares bastam para limitar o número de vibrações transversais pela metade, ou seja: $(n - 2)$ modos vibracionais [21].

2.2.2 Tipos de vibrações

Os modos vibracionais de uma molécula são classificados através da forma como seus átomos constituintes se movimentam. Temos dois tipos básicos de movimentos, denominados: *stretching* e *bending*.

No modo *stretching* (estiramento) observamos entre os átomos movimentos vibracionais periódicos de estiramento e relaxamento, dos quais podemos distinguir dois modos distintos:

- *Stretching simétrico* (ν_s): dois átomos extremos se movem, em fase, para dentro e para fora do plano molecular;
- *Stretching assimétrico* (ν_a): dois átomos extremos se movem, alternadamente, para dentro e para fora do plano molecular;

A figura 4 ilustra esses modos.

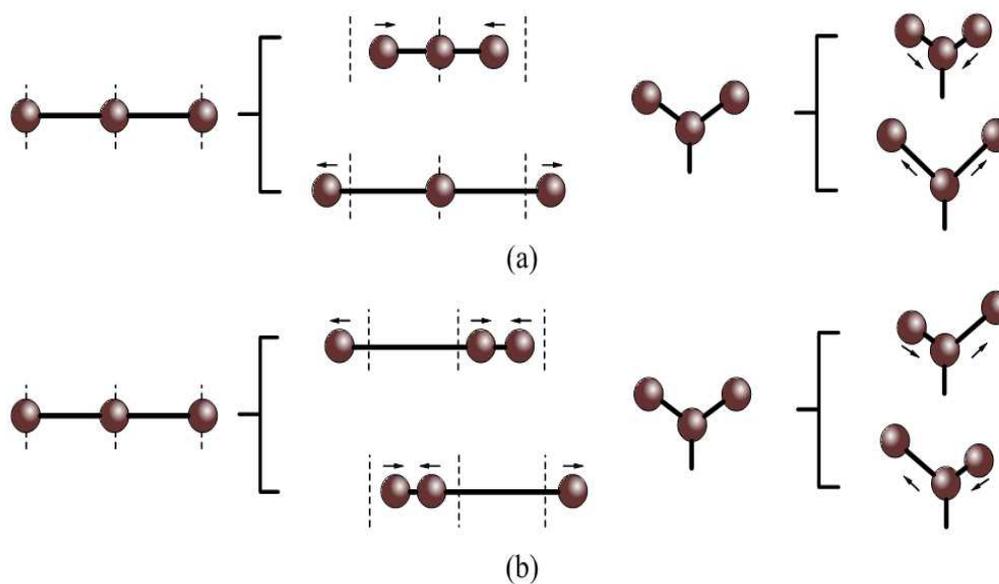


Figura 7: Modos de *stretching*:(a) *stretching* simétrico; (b) *stretching* assimétrico.

No modo *bending* (dobramento), observamos movimentos vibracionais nos quais a direção é perpendicular à ligação entre os átomos que formam a molécula. Este grupo é subdividido em quatro e estão representados na figura 5.

- *Scissoring* (δ): os átomos se movimentam na direção da mudança de ângulo, porém no mesmo plano;
- *Wagging* (ω): os átomos movem-se para cima e para baixo do plano, sem que haja mudança do ângulo entre as ligações;
- *Twisting* (τ): semelhante ao movimento *wagging*, porém com os átomos realizam movi-

mentos com fases diferentes;

- *Rocking* (ρ): os átomos oscilam em fase no mesmo plano [22].

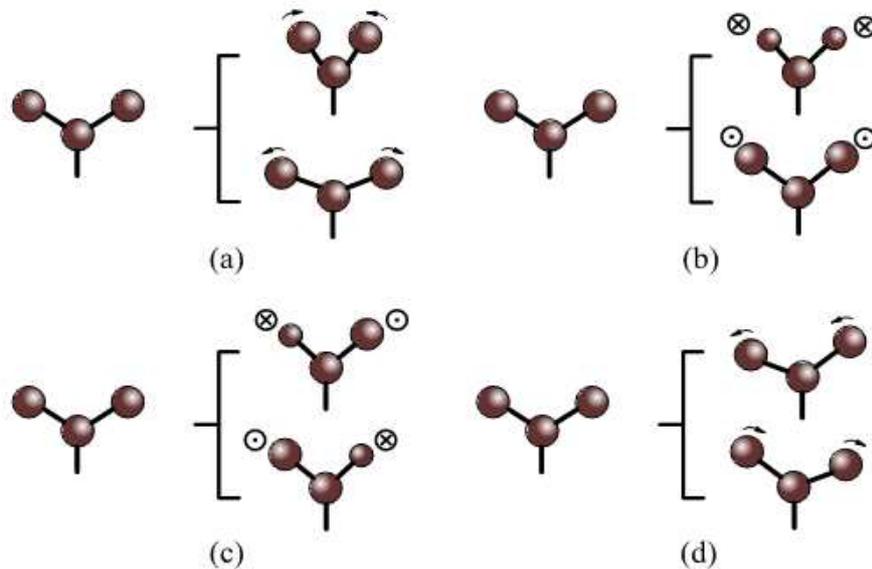


Figura 8: Modos de vibrações *bending*:(a) *Scissoring* ; (b) *Wagging* ; (c) *Twisting* ; (d) *Rocking*. Onde: \odot indica movimento para fora do plano da folha e \otimes indica movimento para dentro do plano da folha.

2.3 Análise vibracional em cristais

Crystal é um sólido caracterizado por uma ordenada disposição dos átomos que repete-se periodicamente, formando uma estrutura tridimensional. A unidade elementar de um cristal é denominada célula unitária definida por três vetores não coplanares \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , onde o módulo de \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} e os valores dos ângulos α , β , γ são os parâmetros da rede cristalina [23], como indicado na figura 9.

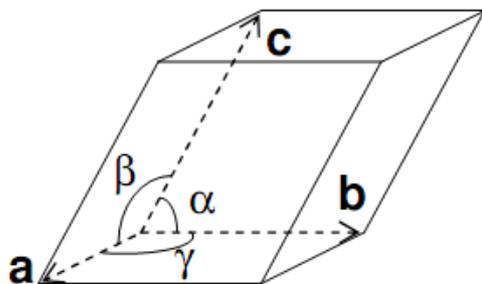


Figura 9: Célula unitária

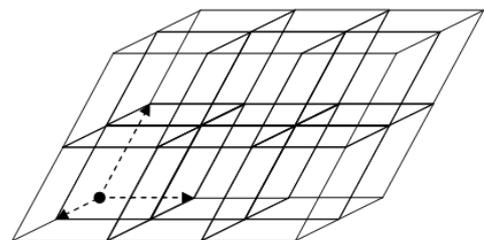


Figura 10: Rede cristalina.

Repetindo e transladando nas três dimensões a célula unitária, formamos o cristal,

com repetição de unidades idênticas Bravais mostrou que pode-se formar 14 diferentes tipos de redes cristalinas:

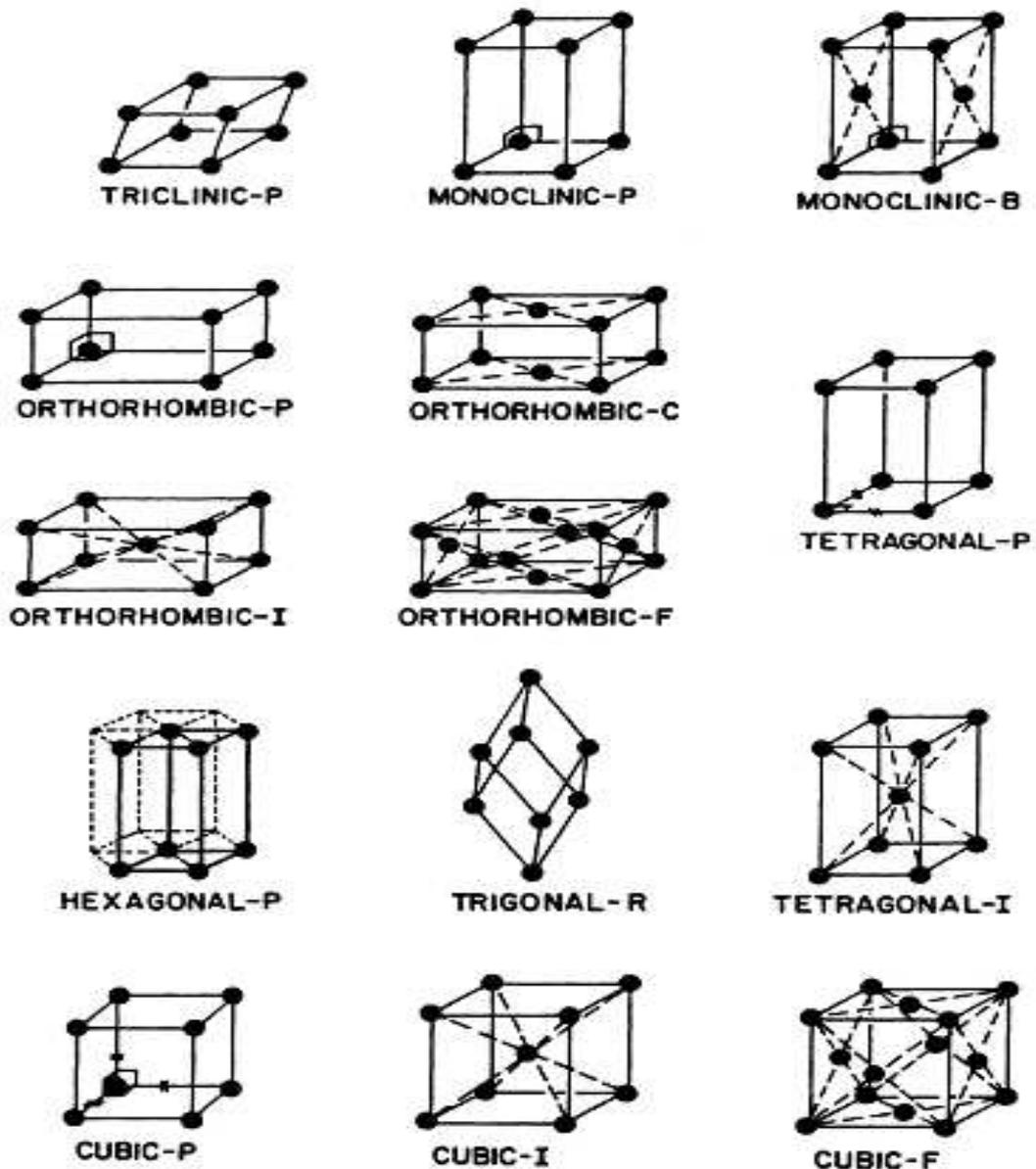


Figura 11: Redes de Bravais [20].

2.3.1 Vibrações em uma rede unidimensional

A vibração de cada átomo de um cristal influencia o movimento dos átomos vizinhos provocando um movimento oscilatório em toda a rede cristalina, logo uma onda de deslocamento se propaga pelo cristal, se o deslocamento dos átomos for paralelo a direção da propagação, então, temos ondas longitudinais [19].

Considerando uma cadeia unidimensional de átomos de massa m , com distância a entre eles. Sendo u_n o deslocamento do átomo de posição n a partir do seu estado de equilíbrio e f uma constante de força na rede, aplicando as leis de Newton temos:

$$F_n = f(u_{n+1} - u_n) - f(u_n - u_{n-1}). \quad (2.8)$$

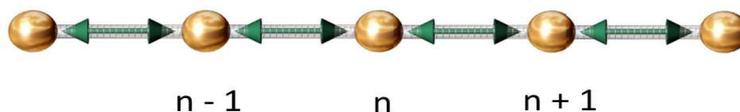


Figura 12: Representação esquemática do deslocamento dos átomos numa rede unidimensional.

A equação do movimento pode ser escrita na forma:

$$m\ddot{u}_n = f(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n). \quad (2.9)$$

A solução desta equação é:

$$u_n = u_0 e^{i(\omega t + kna)}. \quad (2.10)$$

Substituindo (2.10) em (2.9) obtemos:

$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{f}{m}} \left| \text{sen} \left(\frac{ka}{2} \right) \right|. \quad (2.11)$$

A equação (2.11) que conecta frequência e número de onda pode ser designada por relação de dispersão da rede. Teremos a frequência máxima de vibração ω_m , quando o número de onda $k_m = \pm(\frac{\pi}{a})$. Os valores de k entre $-(\frac{\pi}{a})$ e $(\frac{\pi}{a})$ pertencem a zona de Brillouin da rede. Em cristais $|k_m| = \frac{\pi}{a} \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_m \approx 10^{13} \text{ sec}^{-1}$. Esta é a máxima frequência situada na região do infravermelho.

Para uma rede unidimensional composta por N átomos, temos N soluções para (2.11) o que implica que temos N valores de k situados na primeira zona de Brillouin. Limitando a rede a um comprimento L , tal que, $L = (N - 1)a$. Adicionando um parâmetro para as soluções periódicas no comprimento L , isto é, uma condição de periodicidade

$$u(na + L) = u(na) \quad (2.12)$$

onde $L = Na$, para (2.11) os valores de k permitidos são:

$$k = \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \pm \frac{(N/2)\pi}{L} \quad (2.13)$$

esses valores de k definem os N modos vibracionais da rede [24]. Agora, considerando as mesmas condições descritas acima porém a rede é formada por dois tipos de átomos com massas m_1 e m_2 , tal que $m_1 > m_2$. Neste caso a célula unitária possui dois átomos.

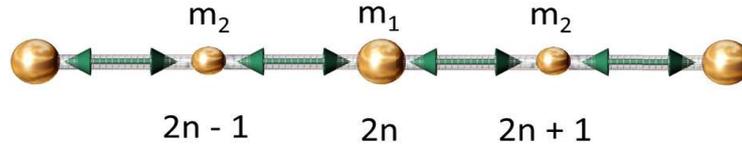


Figura 13: Representação esquemática do deslocamento dos átomos para uma rede biatômica.

A equação do movimento para cada átomo é:

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{u}_{2n} &= f(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}) \\ m_2 \ddot{u}_{2n+1} &= f(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

As soluções são:

$$\begin{aligned} u_{2n} &= A_1 e^{i(\omega t + 2nka)} \\ u_{2n+1} &= A_2 e^{i(\omega t + (2n+1)ka)} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Substituindo (2.16) em (2.15) obtemos:

$$\begin{aligned} -\omega^2 m_1 A_1 &= f A_2 (e^{ika} + e^{-ika}) - 2f A_1 \\ -\omega^2 m_2 A_2 &= f A_1 (e^{ika} + e^{-ika}) - 2f A_2 \end{aligned} \quad (2.16)$$

O sistema (2.16) tem solução não trivial se:

$$\begin{vmatrix} 2f - m_1 \omega^2 & -2f \cos(ka) \\ 2f \cos(ka) & 2f - m_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (2.17)$$

Resolvendo esta equação obtemos:

$$\omega_{\pm}^2 = f \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm f \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4 \operatorname{sen}^2(ka)}{m_1 m_2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.18)$$

Para ω_{\pm}^2 obtemos o *ramo ótico*, no qual os dois átomos vizinhos movem-se em direções opostas, mas o centro de gravidade da célula unitária permanece inalterado. Para ω_{-}^2 obtemos o *ramo acústico*, todos os átomos movem-se na mesma direção, isto é, movimento translacional em toda a rede com frequência zero. k indica a diferença de fase entre átomos equivalentes em cada célula unitária da rede [23]. Para os valores de k entre $-\left(\frac{\pi}{2a}\right)$ e $\left(\frac{\pi}{2a}\right)$

encontram-se na primeira zona de Brillouin.

Para $k = 0$ temos as seguintes raízes para a equação (2.18):

$$\omega = 0, \text{ para o ramo acústico.}$$

$$\omega = \left[2f \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \text{ para o ramo ótico.}$$

Para $k = \left(\frac{\pi}{2a} \right)$ obtemos:

$$\omega = \sqrt{\frac{2f}{m_1}}, \text{ para o ramo acústico.}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2f}{m_2}}, \text{ para o ramo ótico.}$$

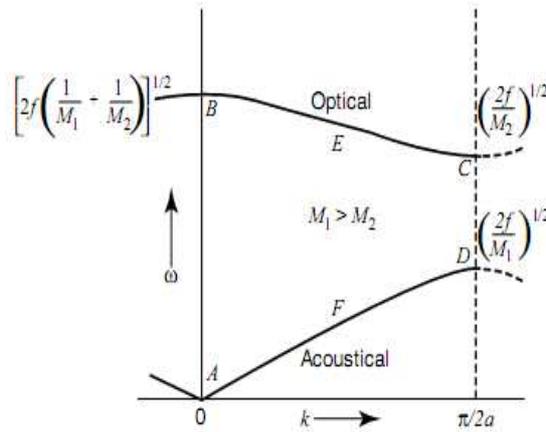


Figura 14: Curvas de dispersão de uma rede formada por dois átomos [24].

Com os resultados obtidos, verificamos que para o modo acústico a frequência máxima $k = \left(\frac{\pi}{2a} \right)$ depende da massa do átomo mais pesado, já no ótico depende da massa do átomo mais leve. Para $k = 0$ a frequência máxima ocorre no ramo ótico, que depende das duas massas [19].

Em uma rede tridimensional com N células unitárias teríamos $3N_n$ modos de vibrações, onde n é o número de partículas por célula unitária. O método apresentado para calcular os modos vibracionais em uma rede unidimensional pode ser generalizado para redes bi e tridimensionais [24].

2.4 Célula de bigornas de diamante

Estudos de transições de fase estruturais induzidas pela pressão são amplamente utilizados para a compreensão das relações entre estrutura e propriedades. Vários desses estudos tornam-se possíveis através do uso de células de bigorna de diamante, DAC (*Diamond Anvil Cell*), já que esta técnica permite monitorar as propriedades de amostras

com uma ampla gama de técnicas espectroscópicas e de difração [25].

A DAC é uma importante ferramenta que permite analisar sólidos e líquidos submetidos a pressão hidrostática, podendo atingir valores na região de Megabar ($1 \text{ Mbar} = 10^6 \text{ atm} = 100 \text{ GPa}$). Em uma DAC, a amostra é confinada imersa no meio transmissor entre as pequenas superfícies planas dos diamantes (*culets*) em uma gaxeta de metal. A pressão hidrostática é gerada quando aplica-se uma força fazendo os diamantes aproximarem-se. Existem vários modelos de DAC, porém os mais comuns são: a célula da *National Bureau Standard* (NBS), célula Mao-Bell, célula Basset, célula Syassen-Holzapfer, célula Merrill-Basset. Todas possuem o mesmo princípio de funcionamento, variando apenas o modo como a força é aplicada e o mecanismos de alinhamento da célula [26]. Na figura (15), temos a configuração do sistema básico de uma DAC.

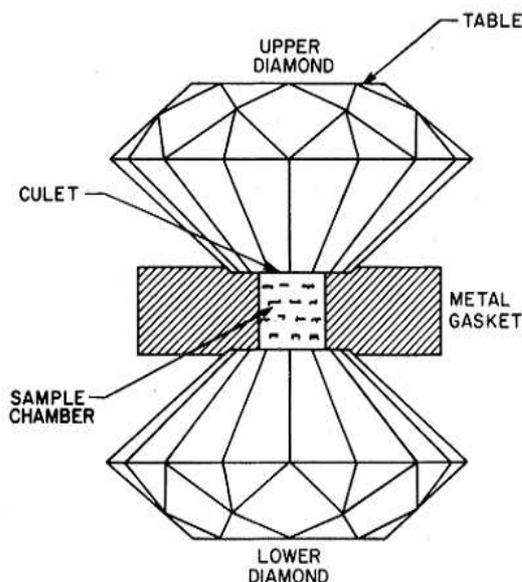


Figura 15: Configuração básica de uma DAC: diamantes opostos e a gaxeta de metal para o confinamento da amostra e do meio transmissor de pressão [26].

2.4.1 Os diamantes

Bigornas de diamante são usadas para gerar altas pressões porque o diamante é a substância mais dura conhecida e por ser transparente aos fótons, para uma ampla faixa de energias (infravermelho, visível, ultravioleta próximo (energia $\leq 5 \text{ eV}$) e aos raios X, com energia $\geq 10 \text{ KeV}$). Todos os diamantes comerciais vendidos para DAC são especialmente selecionados por sua falta de falhas mecânicas. Os diamantes são cortados na forma de octógonos ou polígonos com até 16 lados. As áreas das superfícies dos diamantes usadas para a compressão são pequenas, podendo alcançar pressões de centenas de kilobar (1 bar

= 100 Pa) com diâmetro variando entre 0,3 a 0,7 mm. O diâmetro da superfície oposta ao *culet* possui valores entre 2 a 5 mm. A escolha de diamantes pequenos deve-se ao alto custo, e também, porque quanto maior o diamante, maior é a probabilidade de que exista uma falha na bigorna. Aqueles com 16 lados suportam tensões mais elevadas do que aqueles com oito lados [27]. Embora muito resistente para compressões em determinadas direções, o diamante é fraco em tensão e em corte para outras direções, portanto, a DAC é projetada para realizar movimentos na direção perpendicular às superfícies dos diamantes, qualquer outro movimento é susceptível de quebrar o diamante, portanto, é necessário que os diamantes estejam alinhados para evitar forças radiais no interior da DAC.

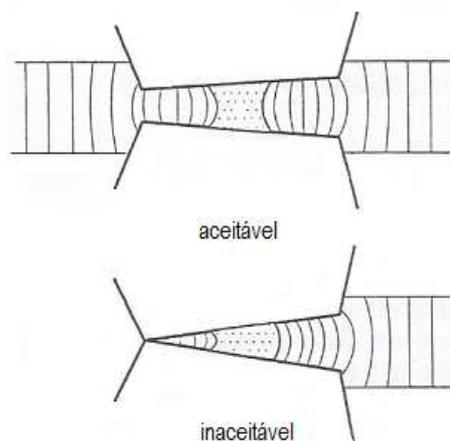


Figura 16: Configurações de alinhamento dos diamantes em uma DAC [28].

2.4.2 Gaxeta

A gaxeta de metal utilizada pra DAC serve pra confinar a amostra e como apoio para as bigornas de diamante. A gaxeta é previamente marcada pelos *culets* causando um rebaixamento, para então ser perfurada no centro da marcação. Neste orifício é colocado a amostra, o material de calibragem e o fluido de transmissão de pressão hidrostática. A pressão que a gaxeta pode suportar depende do diâmetro do orifício, da espessura e também da resistência ao corte do material.

Dependendo da DAC utilizada, podemos selecionar uma gaxeta apropriada de acordo com a pressão necessária, tamanho da amostra e o número de ciclos requeridos. Uma gaxeta de espessura grossa pode ser escolhida para se obter um espaço maior para a amostra, ou uma curva mais linear na relação força-pressão, e menos histerese entre o aumento e diminuição da pressão. A escolha de uma gaxeta de espessura fina permite alcançar pressões mais elevadas e ter melhor controle em baixas pressões. Independente

da espessura da gaxeta, o experimento deve ser interrompido quando o orifício da gaxeta demonstrar grandes variações, ou a relação força-pressão não for linear. Observa-se que uma gaxeta fina exige menos precisão no alinhamento dos *culets*, uma vez que o orifício da amostra diminui em vez de se expandir de forma assimétrica, como é o caso de uma gaxeta grossa entre diamantes desalinhados [29].



Figura 17: (a)Gaxeta grossa (b) Gaxeta fina. As linhas finas mostram o movimento do aço durante a pressurização. Em (a) o aço se move para o exterior e o orifício da gaxeta fica forma de barril. Em (b), a gaxeta se encontra pressurizada pelo movimento para dentro [28].

2.4.3 Transmissão de pressão hidrostática

O estudo das propriedades físicas de materiais submetidos a elevadas pressões em uma DAC, necessitam de um ambiente de pressão hidrostática. A utilização de um fluido confinado na DAC como meio de transmissão de pressão, geralmente satisfaz este requisito, desde que o fluido não se solidifique no intervalo de pressão considerada. Para a manutenção da condição hidrostática, em sistemas de alta pressão, é necessário a seleção de um fluido apropriado [30]. A tabela (2) fornece dados para vários fluidos utilizados para a transmissão de pressão.

Tabela 2: Meios transmissores de pressão e sua faixa de pressão útil [26].

MEIO TRANSMISSOR	PRESSÃO DE CONGELAMENTO À TEMPERATURA AMBIENTE (kbar)	FAIXA DE PRESSÃO COMPORTAMENTO HIDRO
Metanol: Etanol (4:1)	104	~ 200
Metanol: Etanol: Água (16:3:1)	145	~ 200
<i>He</i>	118	<600
<i>Ne</i>	47	160
<i>Ar</i>	12	90
<i>Xe</i>	-	300
<i>H₂</i>	57	<600
<i>D₂</i>	53 ± 2	-
<i>N₂</i>	24	130
<i>O₂</i>	59	-

2.4.4 Calibre da pressão

A calibragem da pressão na DAC é feita pelo método da fluorescência do rubi. Este método é aplicável em qualquer sistema de pressão com acesso ótico. Um pequeno fragmento de cristal de rubi ($Al_2O_3 : Cr^{+3}$) é inserido no orifício da gaxeta, junto com a amostra e o meio compressor. O rubi é utilizado como mecanismo para calibrar a pressão no interior da DAC, pois possui duas linhas que à pressão atmosférica estão em 692,7 nm e 694,2 nm que sofrem desvios lineares para pressões até 200 Kbar [31] para valores de pressão superiores o desvio deixa de ser linear, portanto é necessário realizar correções no cálculo dos desvios das linhas. Podemos determinar o valor da pressão (em GPa) no interior da DAC utilizando a seguinte expressão:

$$P = \frac{\omega_{Ri} - \omega_{Ri}^0}{7,535}, \quad (2.19)$$

onde, ω_{Ri} é o número de onda de uma das duas linhas do rubi, expressa em cm^{-1} e ω_{Ri}^0 é o número de onda da respectiva linha à pressão ambiente.

2.5 Difração de raios X

Os raios X foram descobertos por Wilhelm Conrad Röntgen em 1895, enquanto realizava experimentos com tubos de raios catódicos. Röntgen, utilizando um sistema de fendas, identificou que tal radiação se propagava em linha reta e que não possuía carga, pois não sofria desvios por campos elétricos ou magnéticos. Raios X são radiações eletromagnéticas com aproximadamente $1,0 \text{ \AA}$ que apresentam propriedades como polarização, interferência e difração. São produzidos quando uma partícula de alta energia cinética, acelerada por uma diferença de potencial é rapidamente desacelerada [32].

O uso de raios X no estudo de cristais, foi introduzido por Max Von Laue, que sugeriu o uso de uma estrutura cristalina como grade de difração. No cristal, os átomos estão dispostos em uma rede regular, com espaçamento entre os planos cristalinos da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X. O feixe de raios X incide no cristal, uma parte atravessa sem sofrer alterações, a outra é espalhada pelos átomos do cristal [33], com esse experimento, Laue obteve um padrão de difração de um cristal.

W.L. Bragg, em 1913, apresentou uma explicação para a difração de raios X (DRX) em cristais, no qual a radiação é refletida de forma especular nos planos do cristal, onde as camadas de átomos regularmente espaçadas atuam como superfícies refletoras. Conhe-

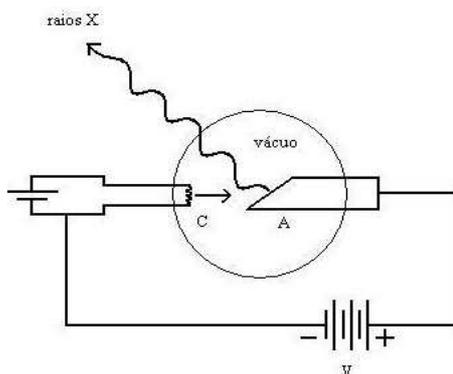


Figura 18: No tubo de raio X, elétrons são emitidos do cátodo C, acelerados pela diferença de potencial V até o alvo A (ânodo), então emitem raios X quando freados ao atingir o alvo [32].

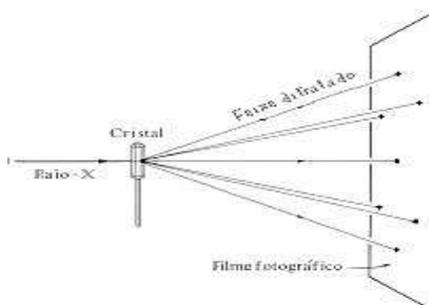


Figura 19: Representação do experimento realizado por Laue.

sendo a distância d entre sucessivas camadas de átomos no cristal e os ângulos iguais de incidência e reflexão, o comprimento de onda do raio X é dada pela equação:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (2.20)$$

onde θ é o ângulo entre a direção do feixe incidente e o plano de atômico, n é um número inteiro e λ o comprimento de onda da radiação [34]. Somente quando a equação (2.20) é satisfeita, surge um pico de intensidade da radiação espalhada, fator responsável pelos pontos claros no padrão de Laue.

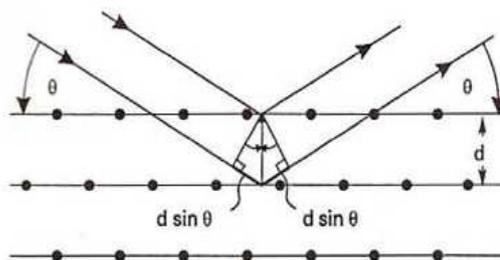


Figura 20: Reflexão de um feixe de raios-X por planos de um cristal [35].

3 Procedimento Experimental

Neste capítulo, descreve-se o procedimento experimental realizado na espectroscopia Raman e difração de raios X (DRX).

3.1 Experimento de DRX

Para a caracterização da estrutura da amostra utilizada, foram realizados experimentos de difração de raios-X no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, utilizando difratômetro modelo XPert Pro MPD – Panalytical com a configuração $\theta - 2\theta$, com 2θ variando no intervalo de 10° a 70° a uma taxa de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$ para obter os dados cristalográficos das amostras medidas.



Figura 21: Difratômetro modelo XPert Pro MPD – Panalytical.

3.2 Experimentos de espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro triplo, modelo T64000 da Jobin Yvon - SPEX, Division d'Instruments S.A. Ao espectrômetro são acoplados um sistema de microanálise, um microcomputador e um sistema de detecção do tipo CCD (Coupled Charge Device) resfriado a nitrogênio líquido. O sistema é configurado na geometria de retroespalhamento, figura (22), essa configuração consiste na incidência de um

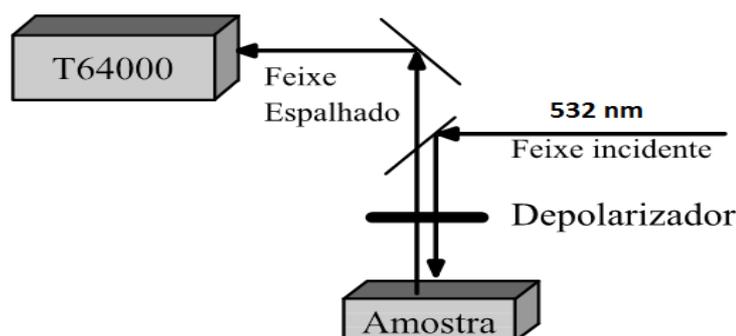


Figura 22: Representação do espalhamento Raman na geometria de retroespalhamento.

feixe de radiação eletromagnética (\vec{E}_i) na amostra que é aproximadamente paralela a radiação espalhada (\vec{E}_e). Como fonte de excitação foi utilizado um laser de Neodímio dopado com ítrio ortovanadato, Nd:YVO₄, simplesmente referido como "vanadato", modelo Verdi V-5 da Coherent Inc., emitindo na linha de 532 nm com potência de 5 W. A região espectral observada nessas análises foi de 70 cm⁻¹ a 3700 cm⁻¹. Pelo caminho ótico foram posicionados espelhos, prismas, lentes, polarizadores e diafragmas. O sistema de microanálise é constituído por uma câmera de vídeo ligada a um monitor e adaptada a um microscópio confocal Olympus BX40, figura (23), com uma lente objetiva plano cromática com distância focal de 20 mm e abertura numérica 0,35. O uso do microscópio que tem como objetivo focalizar, com precisão, o feixe do laser sobre a superfície da amostra a ser analisada. Na figura (24), podemos verificar o caminho percorrido pela luz no sistema, desde a saída do laser, passando pela amostra e sendo, por último, analisada pelo espectrômetro. No espectrômetro, a luz retroespalhada entra pela fenda F_1 e sofre dispersão na grade de difração G_1 . Parte da luz é orientada a passar pela fenda F_2 . Esta luz agora se encontra com comprimentos de onda selecionados entre λ_1 e λ_2 . Novamente, a luz é dispersa, agora pela grade G_2 , e uma nova faixa de comprimentos de onda é selecionada na passagem pela fenda F_3 . A luz sofre mais uma nova dispersão (em G_3) e então é detectada pelo dispositivo de cargas acopladas, cuja unidade é resfriada com nitrogênio líquido (N_2). As fendas do espectrômetro foram ajustadas de modo a fornecer uma resolução

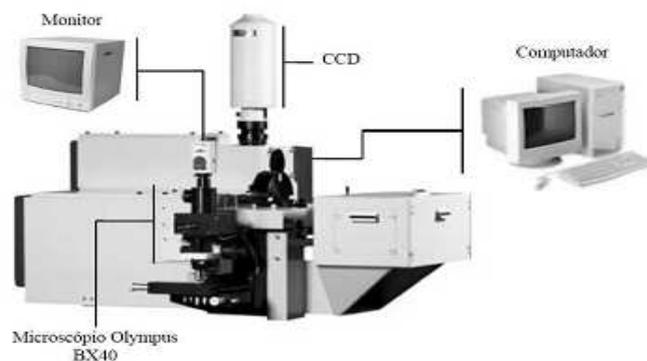


Figura 23: Sistema de microanálise Raman .

espectral da ordem de 2 cm^{-1} . O sistema é alinhado utilizando uma amostra padrão de silício usando a sua banda Raman posicionada em 521 cm^{-1} . Uma interface apropriada possibilita a transferência dos sinais coletados no espectrômetro para o computador, no qual foram analisados com auxílio dos softwares PeakFit, da SPSS Inc., e Origin, da OriginLab corporation. Os espectros foram ajustados por somas de picos, cada um descrito por uma função Gaussiana + Lorentziana, e extraídos como dados de posição, intensidade e largura de linha das bandas Raman observadas. Após este processo, pode-se interpretar os dados obtidos. Na figura (25), temos o espectrômetro e fonte de laser utilizados.

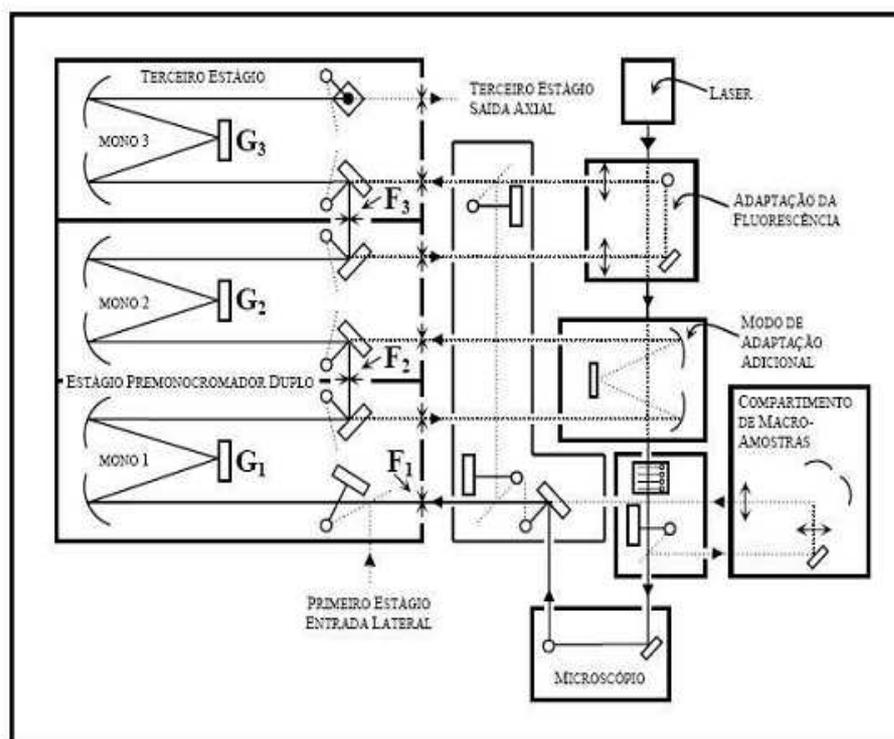


Figura 24: Diagrama do funcionamento óptico do espectrômetro T64000 .



Figura 25: Fontes de Laser (à esquerda) e espectrômetro T64000 (à direita) do Laboratório de Espalhamento de Luz do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

3.3 Medidas com altas pressões hidrostáticas

A DAC utilizada nas medidas de espectroscopia Raman sob pressão hidrostática é do modelo NBS, figura (26).



Figura 26: DAC utilizada.

O funcionamento dessa DAC consiste em aplicar uma força externa, produzida pela rotação do parafuso no suporte do diamante móvel, transmitida pela alavanca enquanto o outro diamante permanece fixo. Entre os diamantes está a gaxeta, que serve como apoio

para os diamantes e câmara onde é depositada a amostra, o fluido compressor e o rubi. Para montar o experimento, utiliza-se um microscópio para verificar o paralelismo dos diamantes (observando as franjas de interferências formadas) e obter a melhor centralização do orifício da gaxeta com o centro dos diamantes.

A gaxeta utilizada no experimento foi uma lâmina feita de uma liga metálica especial (aço inox 301), com espessura de $150\ \mu\text{m}$. O furo das gaxetas foi feito mecanicamente, depois de furadas as gaxetas foram lixadas para eliminar os excessos na borda do furo. Para ser carregada, a gaxeta foi colocada sobre o diamante fixo, no orifício foi depositado a amostra, o rubi e preenchida com uma mistura de metanol/etanol na proporção 4:1 respectivamente. Na figura (27), temos a ilustração da DAC utilizada carregada com uma amostra.

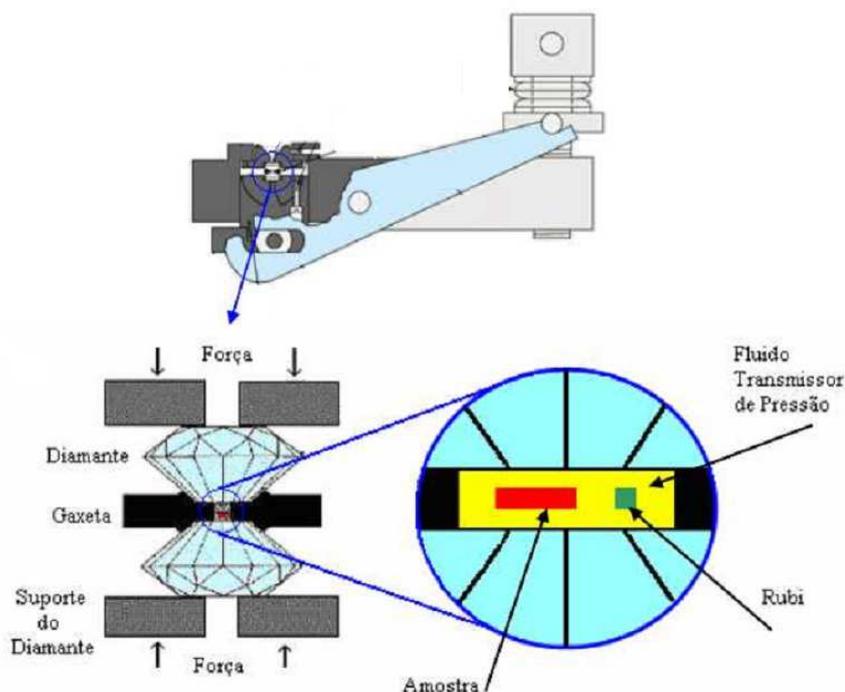


Figura 27: Ilustração esquemática da DAC utilizada.

3.4 Medidas a baixa temperatura

O experimento a baixas temperaturas, foi realizado utilizando um criostato modelo DE202S da Air Products and Chemicals Inc. acoplado a um sistema de alto vácuo modelo E2M8 da Edwards Vacuum Ltda. com refrigeração do criostato feita por um sistema de ciclo fechado de hélio contínuo da Air Products and Chemicals Inc. modelo 0-10000HR,

que bombeia o gás hélio até a extremidade do criostato onde a amostra é colocada. As medidas a baixas temperaturas foram realizados desde a temperatura ambiente até a temperatura de 40 K . A medida da temperatura foi realizada com um termopar do tipo T (Cobre/Constantan) ligado a um controlador de temperatura Lakeshore modelo 330 com uma precisão de $\pm 0,1\text{ K}$. Na figura (28) temos uma imagem do sistema utilizado.



Figura 28: Sistema de medida em baixa temperatura utilizado.

4 Propriedades estruturais do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$

Neste capítulo são apresentadas características estruturais e aplicação da teoria de grupo no objeto de estudo deste trabalho.

A fórmula estrutural do ácido *trans*-cinâmico complexado com európio $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$, foi confirmada utilizando a difração de raios X na amostra policristalina. O refinamento do difratograma foi feito utilizando o método de Rietveld com os *softwares* GSAS & EXPGUI [36, 37], ilustrado na figura (4).

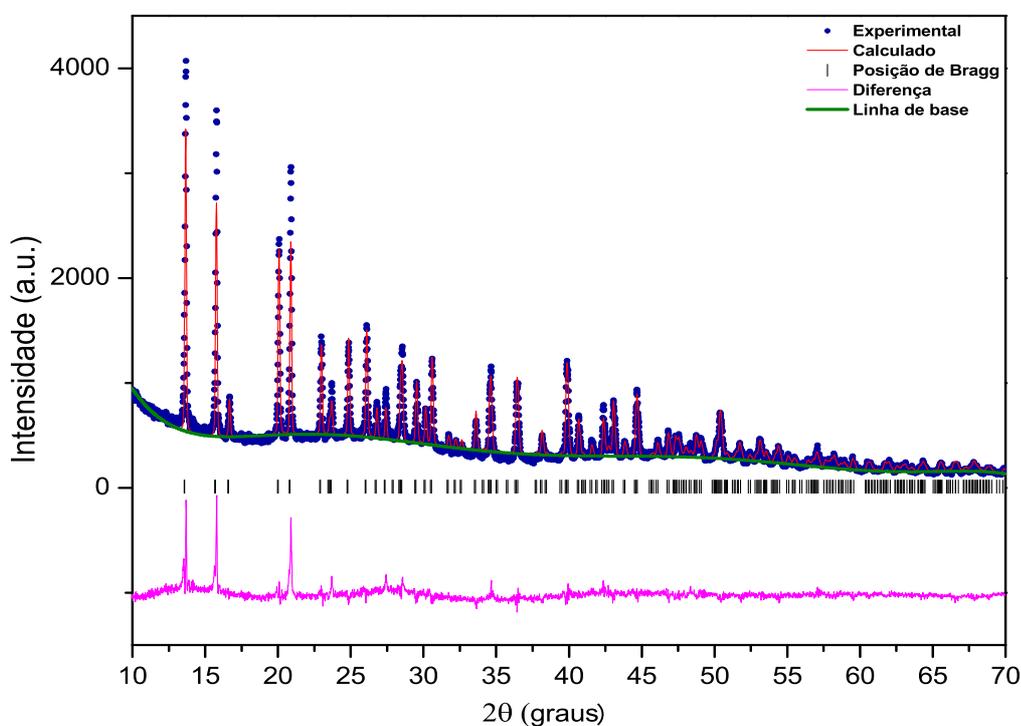


Figura 29: Difratograma refinado. As barras verticais (|) indicam as posições dos picos de Bragg. O traço de cor magenta representa a diferença entre os valores de intensidade experimentais e calculados.

Os valores obtidos no refinamento estão resumidos na tabela (3).

Tabela 3: Dados cristalográficos obtidos com o refinamento.

Parâmetros cristalográficos do [Eu(cin) ₃]	
Fórmula química do cristal	(C ₂₇ H ₂₁ O ₆ Eu)
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	C _{3V} ⁶ (<i>R3c</i>)
<i>Z</i>	6
<i>a</i>	22.613697 Å
<i>b</i>	22.613697 Å
<i>c</i>	7.730172 Å
α	90°
β	90°
γ	120°
Volume	3423.441
Densidade	1.727 gm/cm ³

A estrutura obtida é compatível com o difratograma obtido por [38], no qual afirma que compostos formados por ácido cinâmico com elementos terras raras podem formar duas formas cristalinas. Os compostos formados com os lantanídeos do intervalo (La-Dy) são isoestruturais por DRX, com sistema cristalino trigonal e grupo espacial *R3c*. Compostos formados com (Dy-Lu, Y) cristalizam no sistema monoclinico com grupo espacial *P2₁*. O [Dy(cin)₃] apresenta ambas formas estruturais.

A determinação da estrutura atômica foi realizada utilizando o dado cristalográfico de código 652085, disponível no banco de dados CCDC (*Cambridge Crystallographic Data Centre*). O elemento Nd foi substituído pelo Eu possibilitando o refinamento da estrutura. Na tabela (4) temos os dados das posições atômicas da unidade assimétrica do [Eu(cin)₃] e nas figuras (30) e (31) apresentamos, respectivamente, as estruturas tridimensionais da célula unitária e da molécula de [Eu(cin)₃].

Tabela 4: Dados atômicos obtidos no refinamento.

Posições atômicas do [Eu(cin) ₃]				
Legenda	Elemento	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)
Eu	EU	1.00000	0.00000	0.50004
O11	O	0.91901	-0.02012	0.73757
O12	O	0.92205	0.04326	0.95627
C1	C	0.89905	0.01800	0.81034
C2	C	0.84795	0.03022	0.72389
H2	H	0.82530	0.00480	0.62380
C3	C	0.83306	0.07676	0.78482
H3	H	0.85510	0.09930	0.8884
C31	C	0.78606	0.09629	0.70747
C32	C	0.73833	0.05757	0.58020
H32	H	0.73490	0.01610	0.54150
C33	C	0.69580	0.07950	0.51000
H33	H	0.66340	0.05270	0.42420
C34	C	0.70048	0.14065	0.56490
H34	H	0.67160	0.15560	0.51640
C35	C	0.74756	0.17917	0.69060
H35	H	0.75110	0.22080	0.72830
C36	C	0.78984	0.15721	0.76210
H36	H	0.82170	0.18390	0.84900

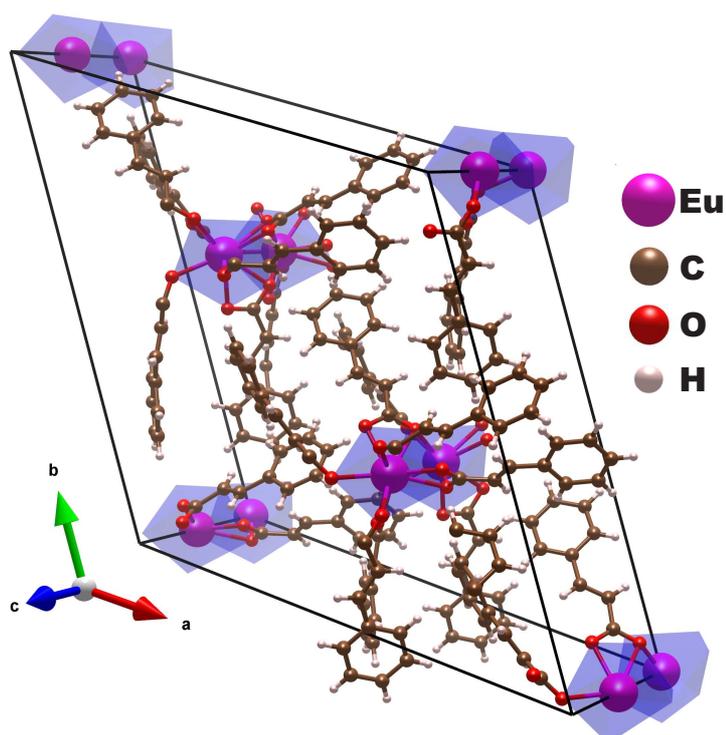


Figura 30: Estrutura tridimensional da célula unitária de $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$.

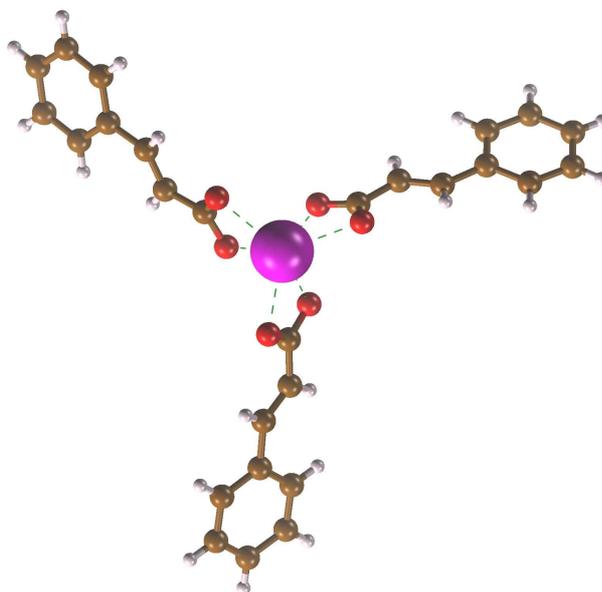


Figura 31: Estrutura tridimensional da molécula de $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$.

Cada molécula do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ é formada por 55 átomos, $N = 55$, totalizando 330 átomos por célula unitária, pois cada célula unitária possui 6 moléculas. Para encontrar as representações redutíveis foi utilizado o método do sítio nuclear [39]. Como o $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ pertence ao grupo espacial C_{3v}^6 , pela tabela 19A da referência [39], os possíveis sítios de

simetria que podem ser ocupados são:

$$C_{3v}^6 = \infty[bC_1(6)] + \infty[aC_3(2)], \quad (4.1)$$

Como $Z = 6$, obviamente, apenas os sítios C_1 estão ocupados.

Os modos óticos estão separados nas representações irredutíveis do grupo fator C_{3v}^6 como:

$$\Gamma_{\text{ótico}} = 164A_1 + 165A_2 + 329E, \quad (4.2)$$

enquanto que os modos acústicos estão distribuídos como:

$$\Gamma_{\text{acústico}} = A_1 + E, \quad (4.3)$$

Os modos translacionais, de acordo com a tabela 19B da referência [39], estão distribuídos em termos das representações irredutíveis do grupo fator C_{3v}^6 como:

$$\Gamma_T = 3A_1 + 3A_2 + 6E, \quad (4.4)$$

e analogamente, para os modos libracionais, da tabela 19C [39], teremos:

$$\Gamma_L = 3A_1 + 3A_2 + 6E. \quad (4.5)$$

O restante dos modos óticos podem ser considerados como modos vibracionais, embora pela forma da molécula, a maioria deles estejam acoplados, dificilmente encontram-se vibrações puras.

Tabela 5: Tabela de caracteres do grupo pontual C_{3v} [40].

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, 2xy)(xz, yz)$

Da equação (4.2) verifica-se que o [Eu(cin)₃] possui 987 modos óticos, dos quais 822 são Raman ativos, como pode ser visto pela tabela (5).

5 Resultados e discussões

5.1 Espectros Raman à temperatura e pressão ambiente

Nesta seção apresentamos a classificação dos modos normais de vibração do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$, observados nos espectros Raman em condições de temperatura e pressão ambiente.

5.1.1 Regiões espectrais entre 70 cm^{-1} e 1100 cm^{-1}

Nas figuras (32) e (33), temos os espectros nos intervalos de 70 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e, entre 400 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} . Os modos vibracionais foram classificados por comparação com bandas identificadas em trabalhos disponíveis na literatura. Assim, os dados utilizados na discussão a seguir, provêm principalmente do trabalho realizado pela referência [41], exceto quando for indicado o contrário.

Nestas regiões, foram observados 31 modos. A região espectral de menores números de onda contém os modos de rede, isto é, os modos externos de vibração do cristal e vibrações de baixa energia. Estes modos estão associados a simetria da célula unitária do sistema. O valor do número de onda que representa o limite para os modos externos apresenta divergências, porém, na literatura, os modos com número de onda inferior a 200 cm^{-1} são classificados como modos de rede.

Para o $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$, todos os modos com número de onda inferior a 200 cm^{-1} são classificados como modos de rede. O modo em 282 cm^{-1} é identificado como uma deformação fora do plano ($C - C$), $\gamma(C - C)$. Os modos em 406 e 482 cm^{-1} são classificados como deformações fora do plano do anel, $\delta(CC)$. Em 558 cm^{-1} temos um estiramento da coordenação $\text{Eu} - \text{O}$, $\nu(\text{Eu} - \text{O})$ [42]. Os modos em 588 e 620 cm^{-1} são classificados como deformação no plano do anel, $\alpha(CCC)$.

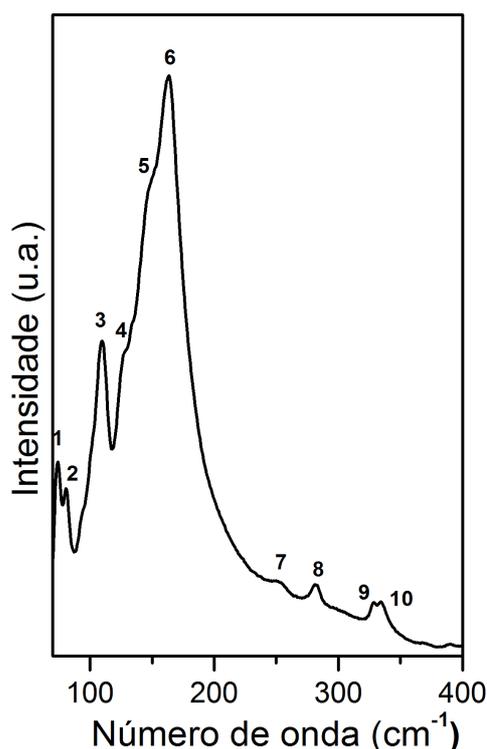


Figura 32: Espectro Raman na região entre 70 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

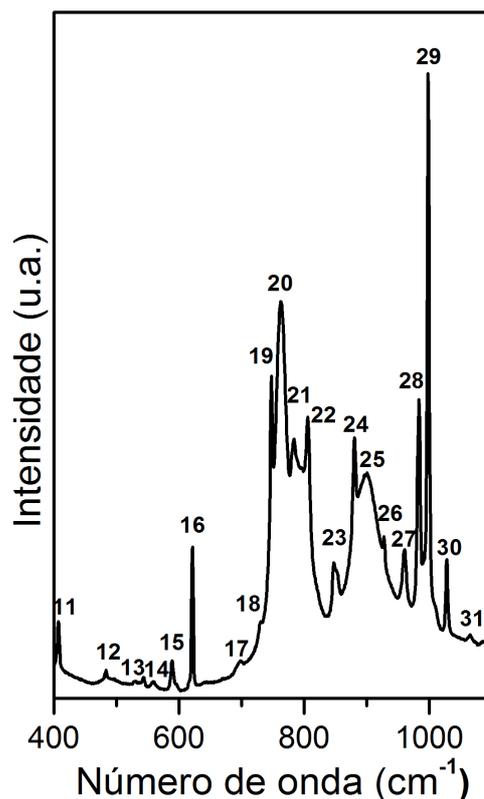


Figura 33: Espectro Raman na região entre 400 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} .

O modo observado em 696 cm^{-1} está associado a uma deformação fora do plano, $\gamma(C - C)$; em 746 cm^{-1} uma deformação no anel ($C - H$) [38], em 762 cm^{-1} temos uma deformação fora do plano, $\gamma(C - H_{anel})$ e outra deformação ($C - H$) no anel em 784 cm^{-1} [38]. O modo vibracional em 805 cm^{-1} é atribuído a deformação ($C - H$) mais estiramento ($C - C$) no anel, $\gamma(C - H_{anel}) + \nu(C - C_{anel})$; em 847 cm^{-1} uma deformação fora do plano do ($= C - H$), $\gamma(= C - H)$. O modo observado em 879 cm^{-1} é classificado como deformação fora do plano, $\gamma(C - H_{anel})$. Em 927 cm^{-1} identificamos um estiramento ($C - C$); na posição 959 cm^{-1} , temos deformação fora do plano da unidade ($O - H$), $\gamma(O - H)$. Ocorre em 983 cm^{-1} deformação fora do plano, $\gamma(= C - H)$; em 998 cm^{-1} deformação no plano (anel), $\alpha(CCC)$ para o modo localizado em 1027 cm^{-1} , é atribuído a deformação no plano $\beta(C - H_{anel})$.

Os modos normais de vibração observados estão listados e identificados na tabela (6).

Tabela 6: Modos Raman observados no intervalo espectral de 70 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} .

Modo	Número de onda (cm^{-1})	Identificação
1	74	<i>Rede</i>
2	81	<i>Rede</i>
3	109	<i>Rede</i>
4	127	<i>Rede</i>
5	147	<i>Rede</i>
6	162	<i>Rede</i>
7	251	
8	282	$\gamma(C - C)$
9	327	
10	334	
11	406	$\delta(CC)$
12	482	$\delta(CC)$
13	543	
14	558	$\nu(Eu - O)$
15	588	$\alpha(CCC)$
16	620	$\alpha(CCC)$
17	696	$\gamma(C - C)$
18	730	$(C - H)$
19	746	$(C - H)$
20	762	$\gamma(C - H_{anel})$
21	784	$(C - H)$
22	805	$\gamma(C - H_{anel}) + \nu(C - C_{anel})$
23	847	$\gamma(= C - H)$
24	879	$\gamma(C - H_{anel})$
25	898	
26	927	$\nu(C - C)$
27	959	$\gamma(O - H)$
28	983	$\gamma(= C - H)$
29	998	$\alpha(CCC)$
30	1027	$\beta(C - H_{anel})$
31	1063	

ν - estiramento; β - deformação no plano
 α - deformação no plano do anel
 δ - deformação fora plano do anel
 γ - deformação fora do plano

5.1.2 Regiões espectrais entre 1100 cm^{-1} e 2350 cm^{-1}

Nestas regiões espectrais, foram observados 24 modos normais de vibração do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ que estão numerados nas figuras (34) e (35) e tiveram a seguinte classificação.

Os modos localizados em 1156 e 1180 cm^{-1} são classificados como deformação no plano, $\beta(C - H_{anel})$. Os modos observados em 1200 e 1218 cm^{-1} foram identificados como estiramento ($C - C$), $\nu(C - C)$ [11]. Em 1302 cm^{-1} , temos deformação no plano da unidade ($= C - H$), $\beta(= C - H)$. O modo situado em 1367 cm^{-1} é classificado como deformação fora do plano do anel, $\delta(C - H)$ [43]. O modo vibracional em 1597 cm^{-1} é atribuído ao estiramento ($C - C$) do anel, $\nu(C - C_{anel})$; o modo localizado em 1637 cm^{-1} é classificado como estiramento da unidade ($C = C$), $\nu(C = C)$; os modos que ocorrem 1661 e 1677 cm^{-1} são identificados como estiramento simétrico do ($C = O$), $\nu_{sim}(C = O)$ [43]. Os picos observados em 1904 e 1917 cm^{-1} estão associados a luminescência do európio, transições eletrônicas entre os níveis 5D_0 e 7F_1 , $t({}^5D_0 - {}^7F_1)$ [44].

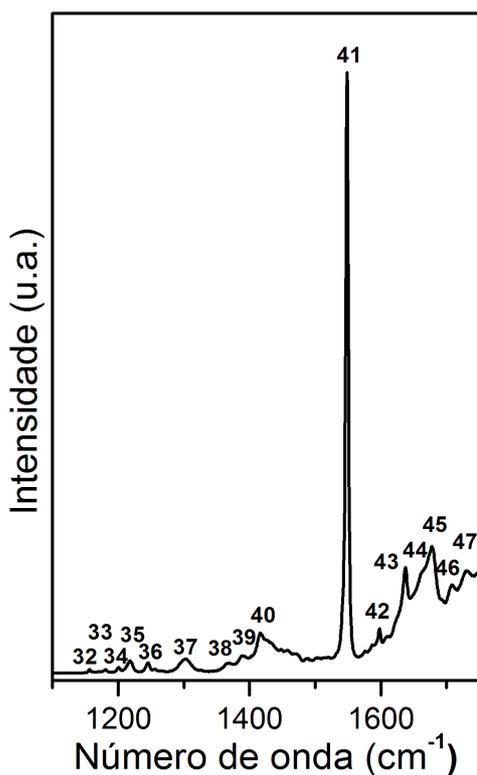


Figura 34: Espectro Raman na região entre 1100 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} .

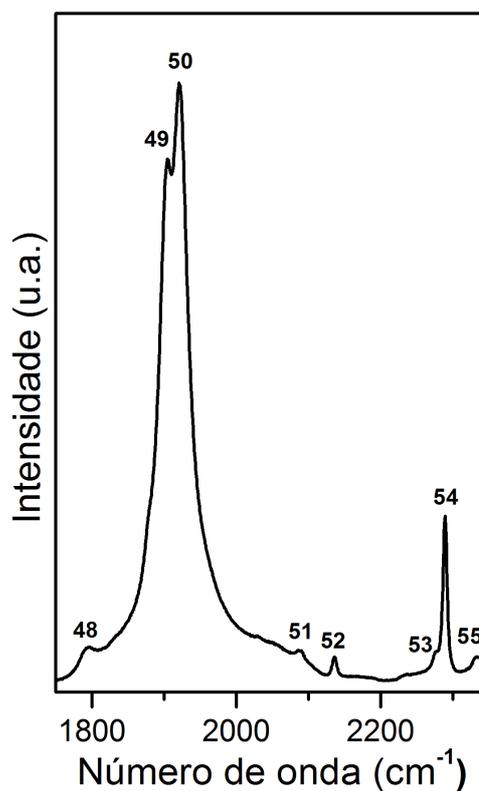


Figura 35: Espectro Raman na região entre 1750 cm^{-1} e 2350 cm^{-1} .

Os modos normais de vibração observados são apresentados na tabela (7).

Tabela 7: Modos Raman e transições eletrônicas do európio observados no intervalo espectral de 1100 cm^{-1} a 2350 cm^{-1} .

Modo	Número de onda (cm^{-1})	Identificação
32	1156	$\beta(C - H_{anel})$
33	1180	$\beta(C - H_{anel})$
34	1200	$\nu(C - C)$
35	1218	$\nu(C - C)$
36	1245	
37	1302	$\beta(= C - H)$
38	1367	$\delta(C - H)$
39	1389	
40	1417	
41	1548	
42	1597	$\nu(C - C_{anel})$
43	1637	$\nu(C = C)$
44	1661	$\nu_{sim}(C = O)$
45	1677	$\nu_{sim}(C = O)$
46	1709	
47	1730	
48	1794	
49	1904	$t(^5D_0 - ^7F_1)$
50	1921	$t(^5D_0 - ^7F_1)$
51	2086	
52	2135	
53	2275	
54	2289	
55	2332	

ν - estiramento; β - deformação no plano
 sim - simétrico; t - transição eletrônica
 δ - deformação fora plano do anel

5.1.3 Regiões espectrais entre 2350 cm^{-1} e 3500 cm^{-1}

Nestas regiões espectrais foram observados 18 modos vibracionais. Os picos observados em 2520 , 2552 e 2653 cm^{-1} estão associados a luminescência do európio, transições eletrônicas dos níveis $^5D_0 - ^7F_2$, $t(^5D_0 - ^7F_2)$ [44]. Os modos vibracionais com números 66 e 67, respectivamente, 3067 e 3097 cm^{-1} , são classificados como estiramentos, $\nu(C - H_{anel})$. Nas figuras (36) e (37) apresentamos os espectros obtidos e a tabela com a classificação realizada para estas regiões.

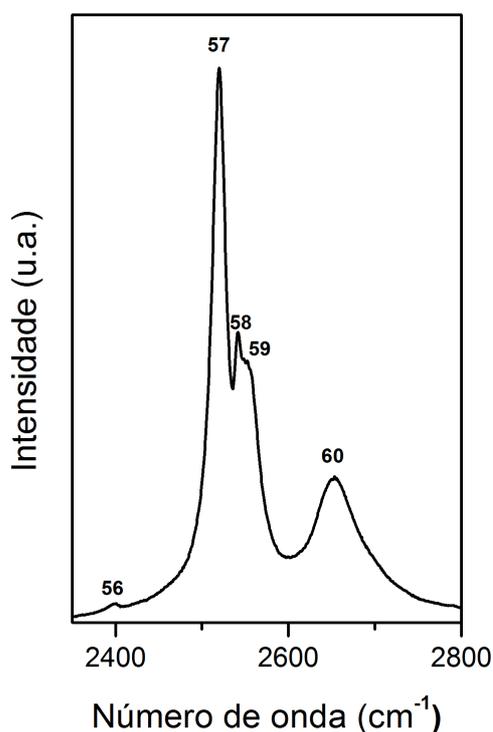


Figura 36: Espectro Raman na região entre 2350 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} .

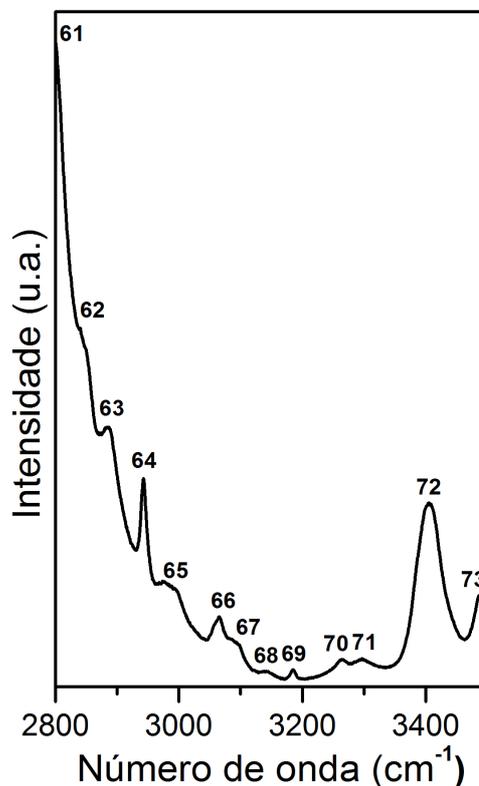


Figura 37: Espectro Raman na região entre 2800 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} .

Tabela 8: Modos Raman e transições eletrônicas do európio entre 2350 e 3500 cm^{-1} .

Modo	Número de onda (cm^{-1})	Identificação
56	2399	
57	2520	$t(^5D_0 - ^7F_2)$
58	2542	
59	2552	$t(^5D_0 - ^7F_2)$
60	2653	$t(^5D_0 - ^7F_2)$
61	2800	
62	2840	
63	2886	
64	2941	
65	2994	
66	3067	$\nu(C - H_{anel})$
67	3097	$\nu(C - H_{anel})$
68	3144	
69	3185	
70	3263	
71	3297	
72	3404	
73	3487	

ν - estiramento; t - transição eletrônica

5.2 Propriedades vibracionais do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ sob baixas temperaturas

Nesta seção, iremos analisar propriedades vibracionais do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$, quando submetido a baixas temperaturas. Na figura (38), temos os espectros Raman para o intervalo entre 50 cm^{-1} e 300 cm^{-1} em diferentes valores de temperatura.

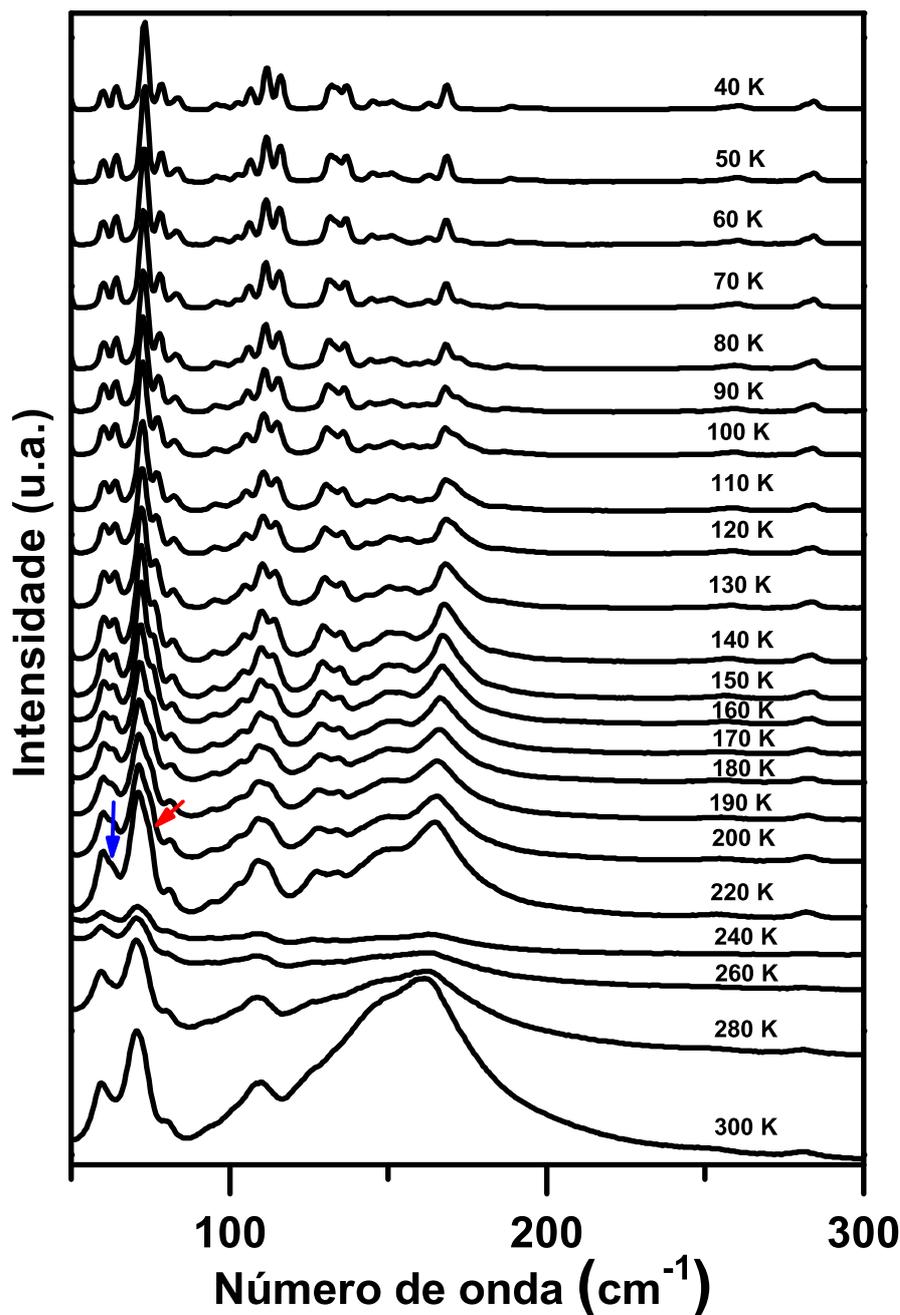


Figura 38: Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para diversas temperaturas na região espectral entre 50 cm^{-1} e 300 cm^{-1} .

Podemos observar que na temperatura de 300 K, os modos vibracionais são intensos e largos. Com o efeito do resfriamento, esses modos vão diminuindo de intensidade, tornando possível a visualização de outros modos menos intensos que estavam encobertos pelos de maior intensidades.

Algumas mudanças observadas nesta região foram que na temperatura de 220 K, surgiram modos vibracionais em 63 cm^{-1} (indicado com a seta azul) e em 74 cm^{-1} (indicado com a seta vermelha), indícios de uma provável transição de fase estrutural. Outras alterações observadas foram separações de alguns modos (*splittings*). O pico originalmente localizado em 110 cm^{-1} divide-se originando os picos em 109 e 112 cm^{-1} . Podemos acompanhar a evolução dos modos vibracionais em gráficos como o da figura (39), onde cada modo vibracional é representado por um ponto, em uma representação do número de onda *versus* temperatura. Observamos que o número de onda dos modos varia fracamente e de forma aproximadamente linear com a temperatura.

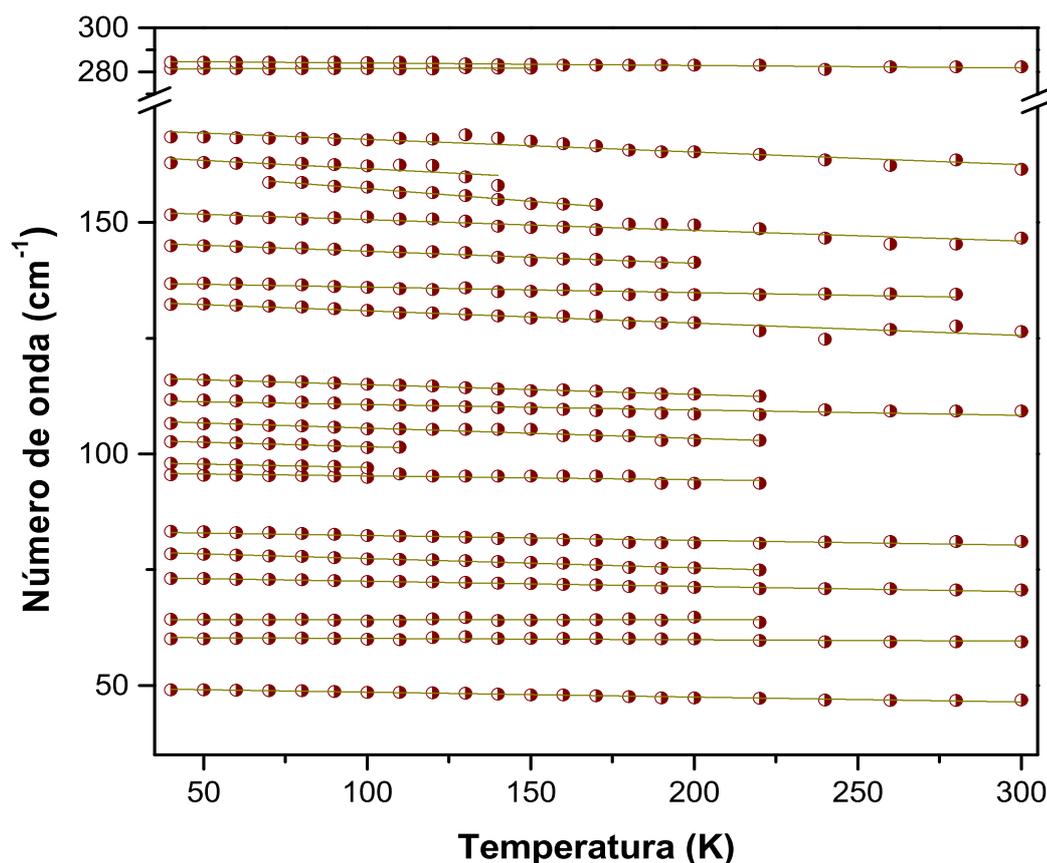


Figura 39: Número de onda *versus* temperatura dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 50 cm^{-1} e 300 cm^{-1} .

Na figura (40), temos os espectros Raman para o intervalo entre 300 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , no qual não observamos nenhuma alteração nos modos vibracionais devido a redução de

temperatura. Entretanto, a partir da temperatura de 220 K, há uma melhor definição das bandas.

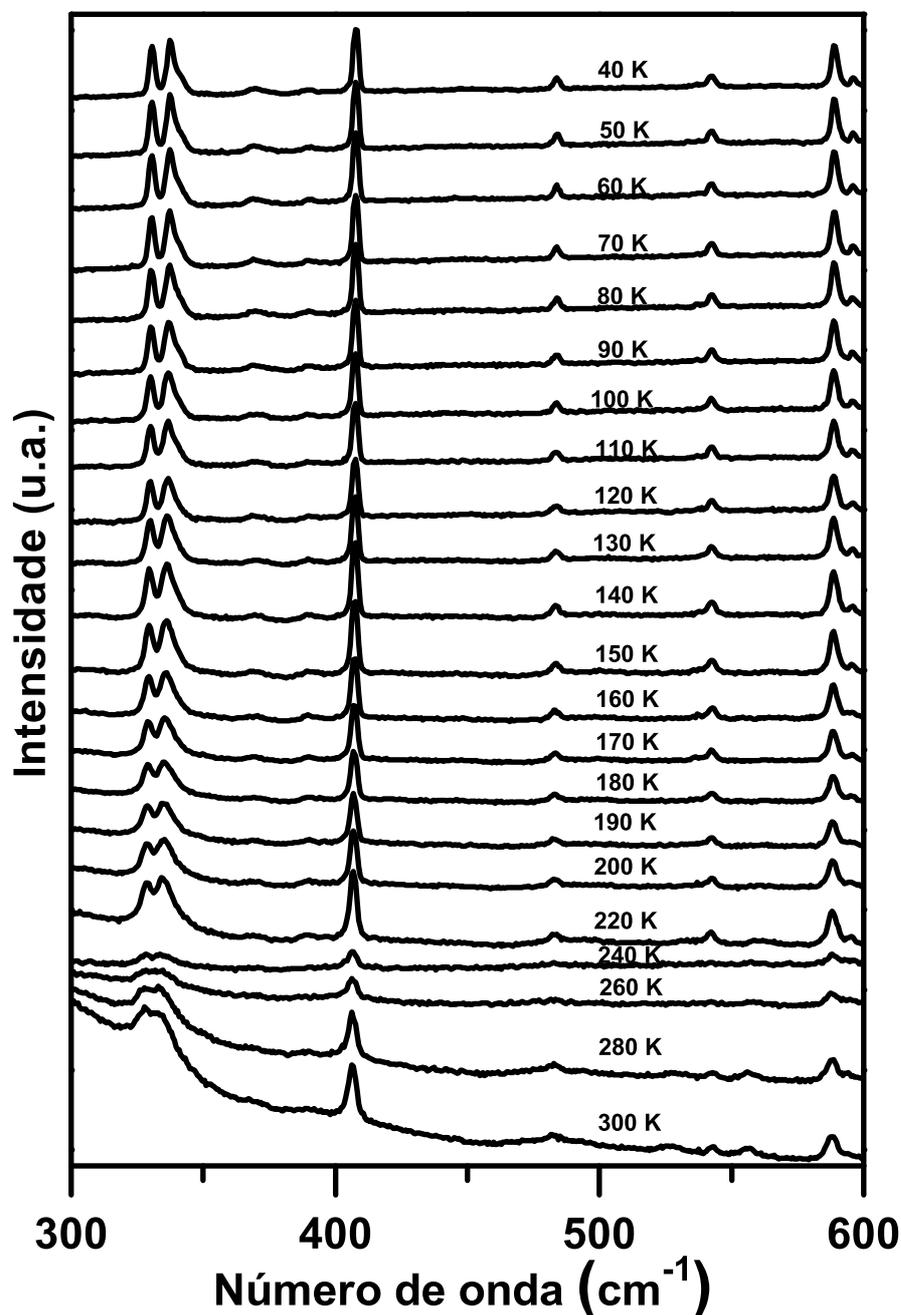


Figura 40: Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para diversas temperaturas na região espectral entre 300 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .

Na figura (41) temos o gráfico do número de onda *versus* temperatura da região espectral entre 300 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , no qual os modos vibracionais apresentam comportamento aproximadamente linear com a temperatura.

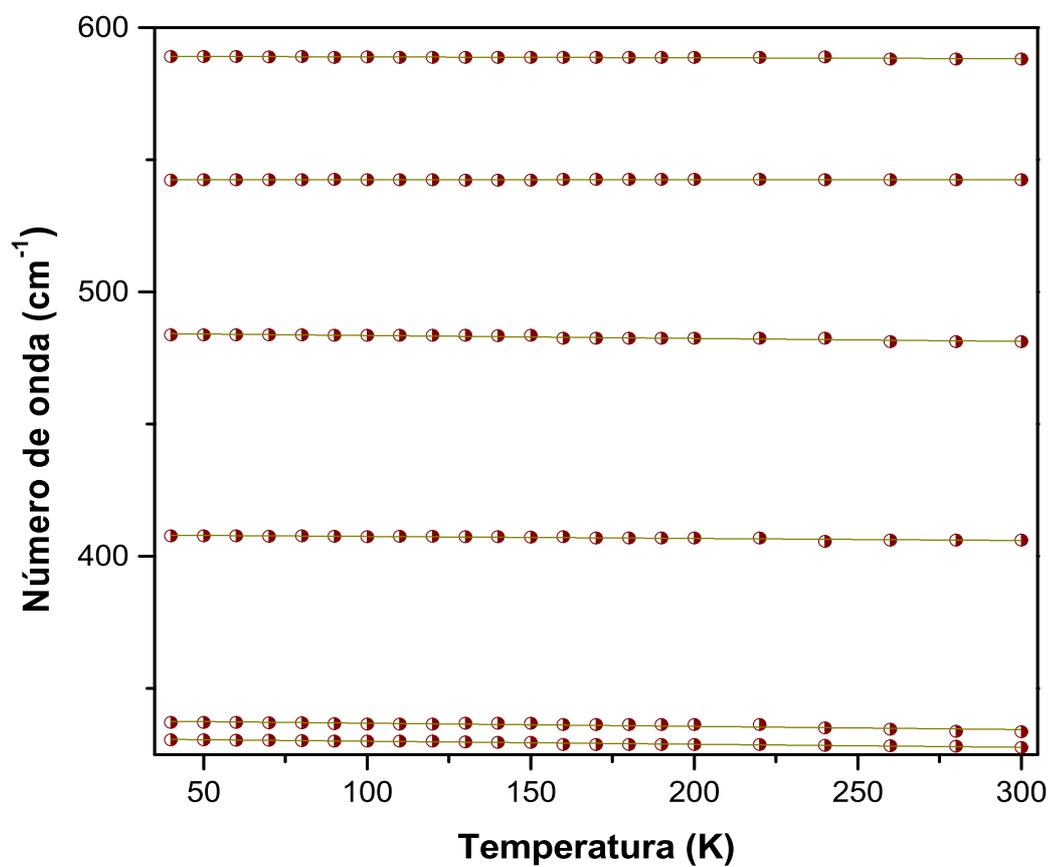


Figura 41: Número de onda *versus* temperatura dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 300 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .

Para a região entre 600 e 900 cm^{-1} , figura (42), observamos o desaparecimento do modo vibracional em 759 cm^{-1} quando atinge temperaturas inferiores a 90 K . Também observamos o desaparecimento do modo em 808 cm^{-1} , atribuído a deformação ($C - H_{anel}$) mais estiramento ($C - C_{anel}$), em aproximadamente 150 K . Outra alteração observada foi a divisão do pico originalmente localizado em 880 cm^{-1} , quando a temperatura atinge o valor de 200 K . Originando os picos em 878 e 881 cm^{-1} .

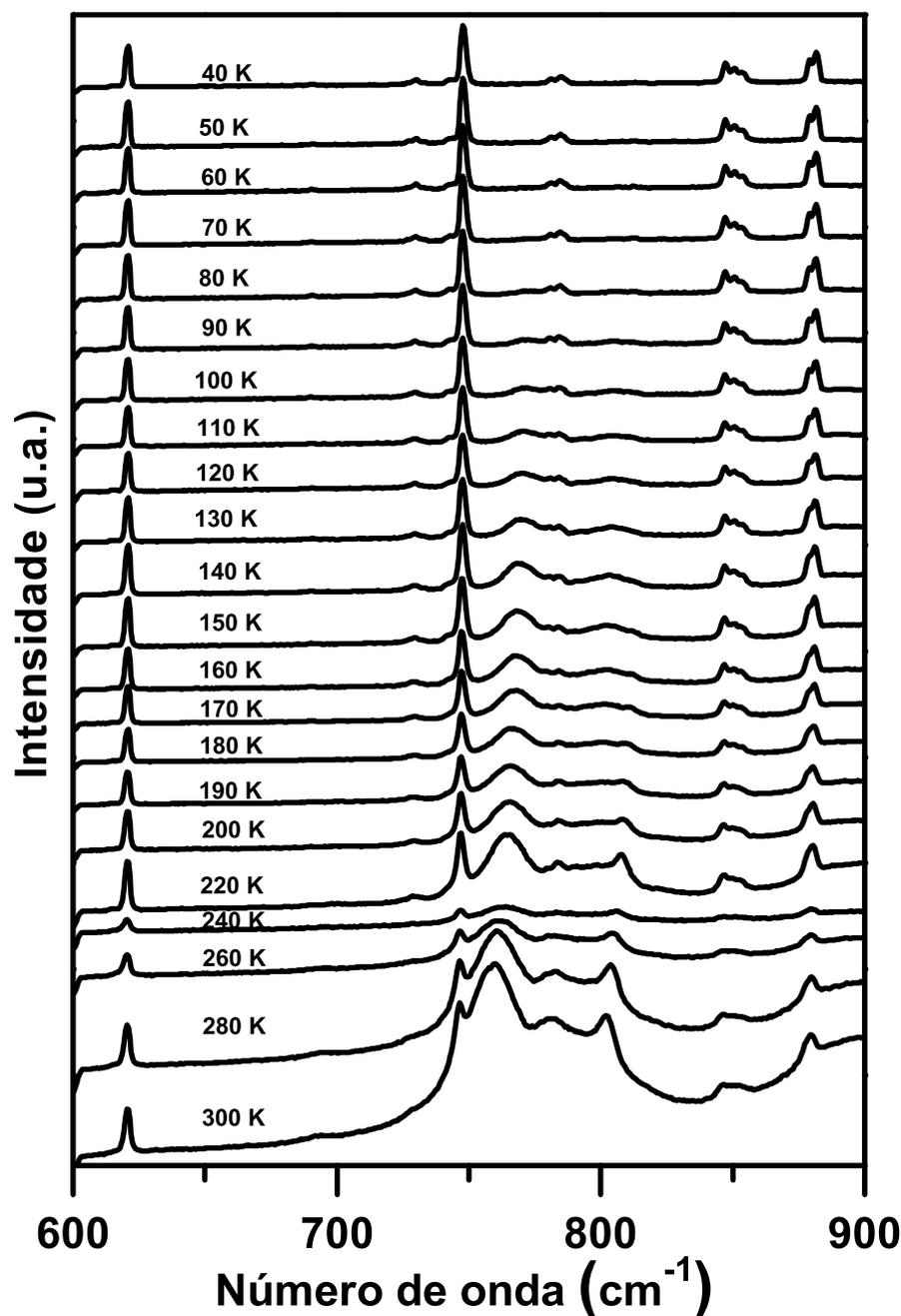


Figura 42: Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para diversas temperaturas na região espectral entre 600 cm^{-1} e 900 cm^{-1} .

O gráfico do número de onda *versus* temperatura da região espectral entre 600 cm^{-1} e 900 cm^{-1} está ilustrado na figura (43).

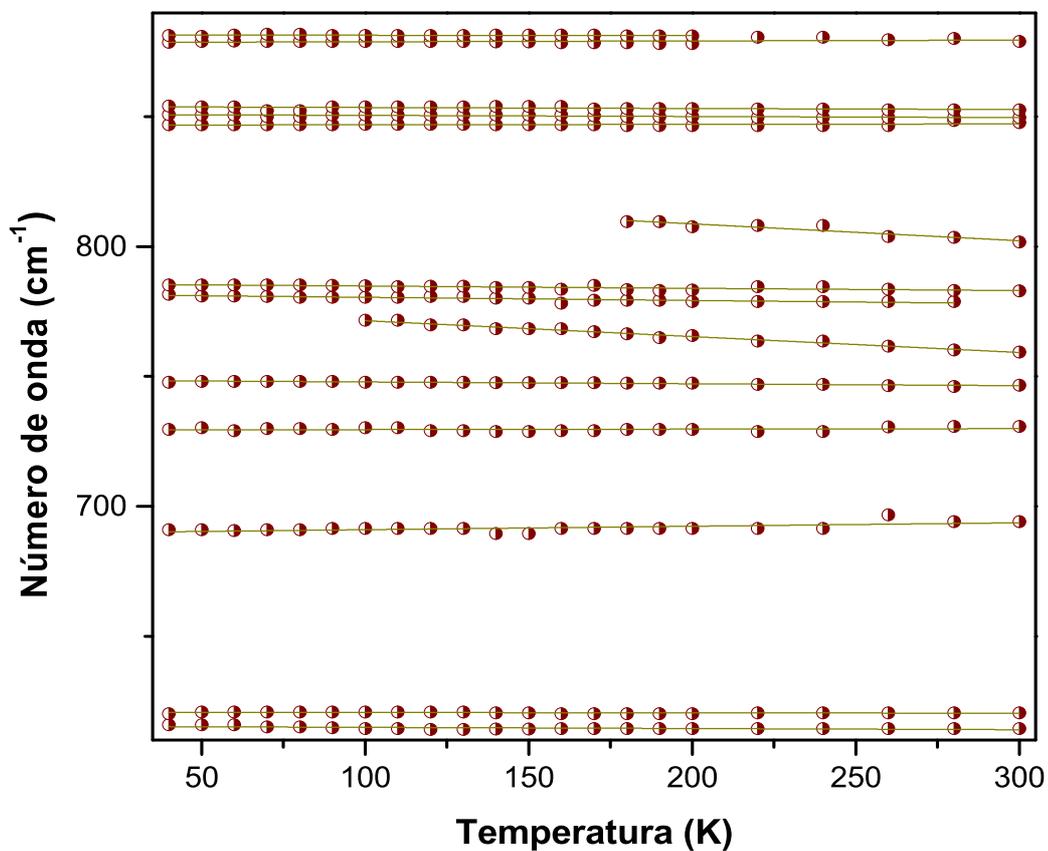


Figura 43: Número de onda *versus* temperatura dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 600 cm^{-1} e 900 cm^{-1} .

A região espectral entre 900 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} , figura (44), apresentou-se estável sob variação da temperatura, exceto pelo modo localizado em 1213 cm^{-1} , associado ao estiramento da unidade ($C - C$) que desapareceu quando foi submetido a temperaturas inferiores a 130 K (indicado com o círculo vermelho).

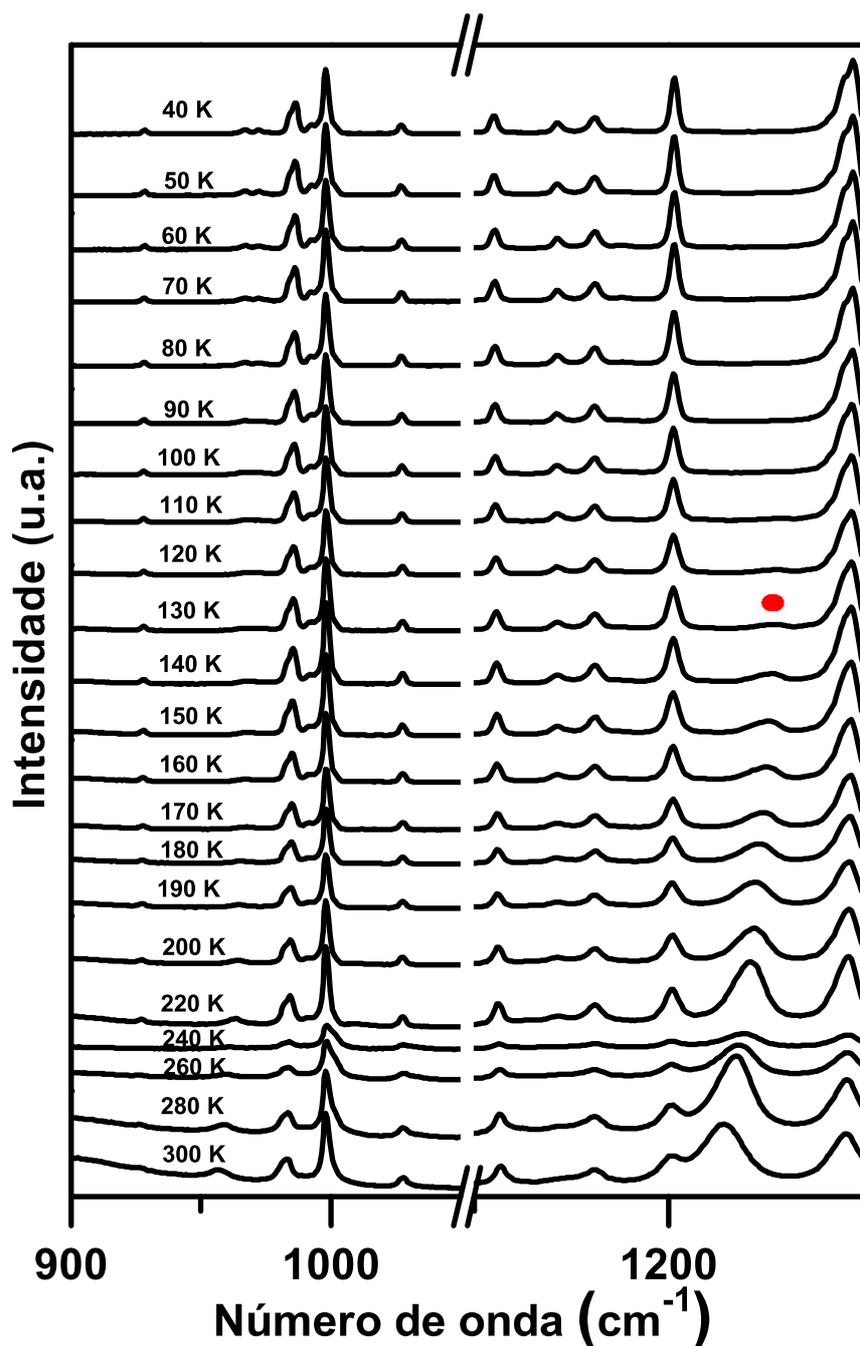


Figura 44: Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para diversas temperaturas na região espectral entre 900 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} .

Na figura(45), temos o gráfico do número de onda *versus* temperatura da região espectral entre 900 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} , no qual os modos vibracionais apresentam com-

portamento aproximadamente linear com a temperatura.

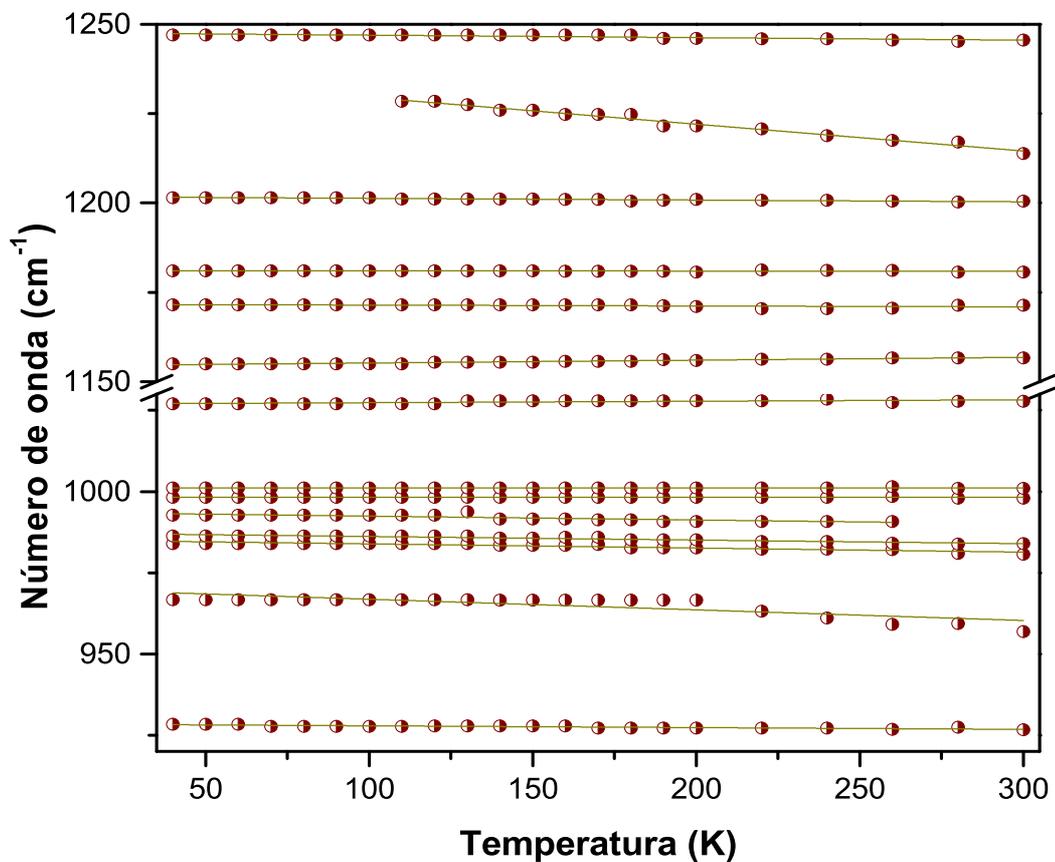


Figura 45: Número de onda *versus* temperatura dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 900 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} .

A região espectral entre 1500 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} , figura (46), apresentou-se estável sob variação da temperatura. A seguir, figura (47), é apresentado o gráfico do número de onda *versus* temperatura, no qual podemos observar que os modos vibracionais apresentam comportamento aproximadamente linear com a temperatura.

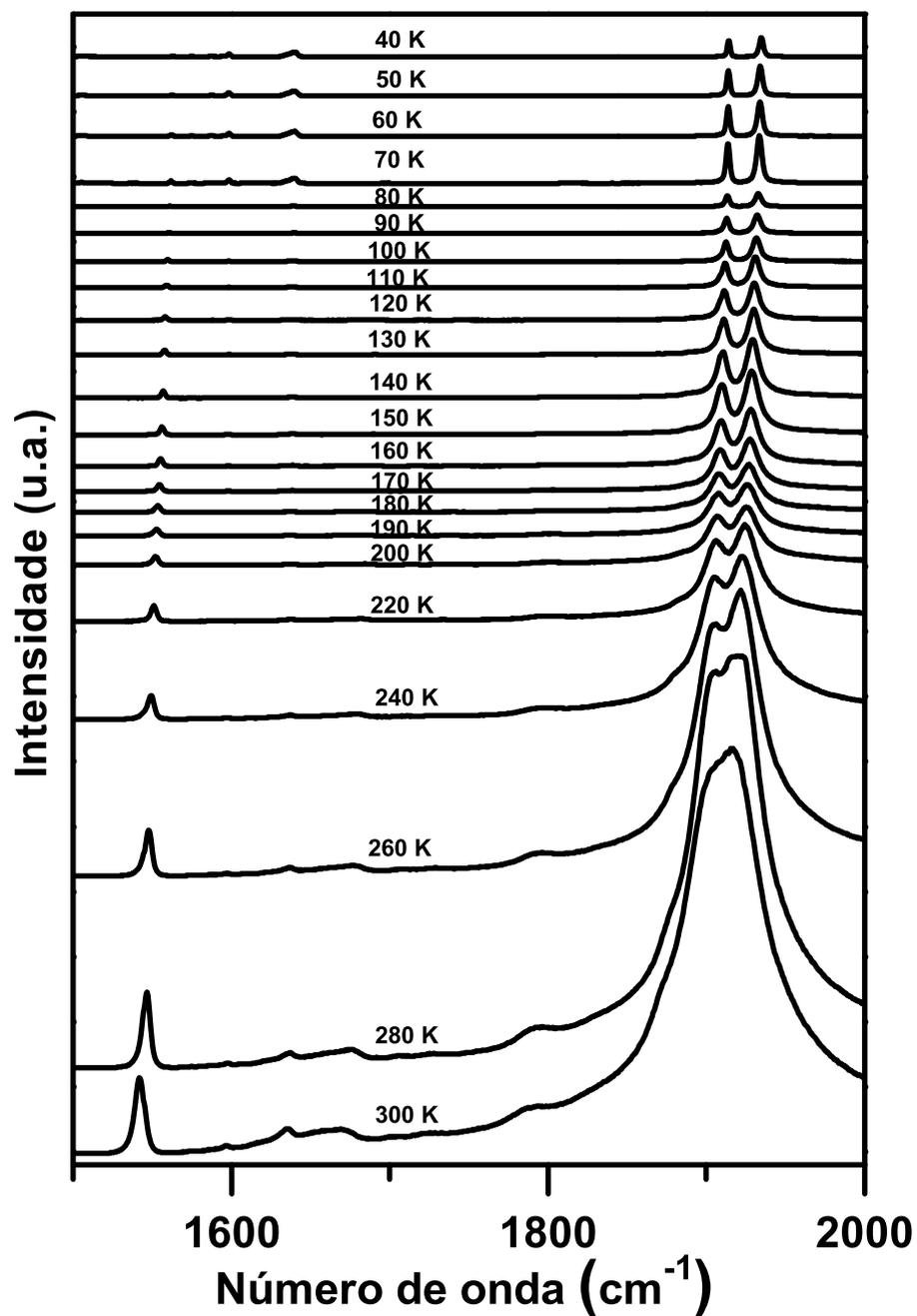


Figura 46: Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para diversas temperaturas na região espectral entre 1250 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} .

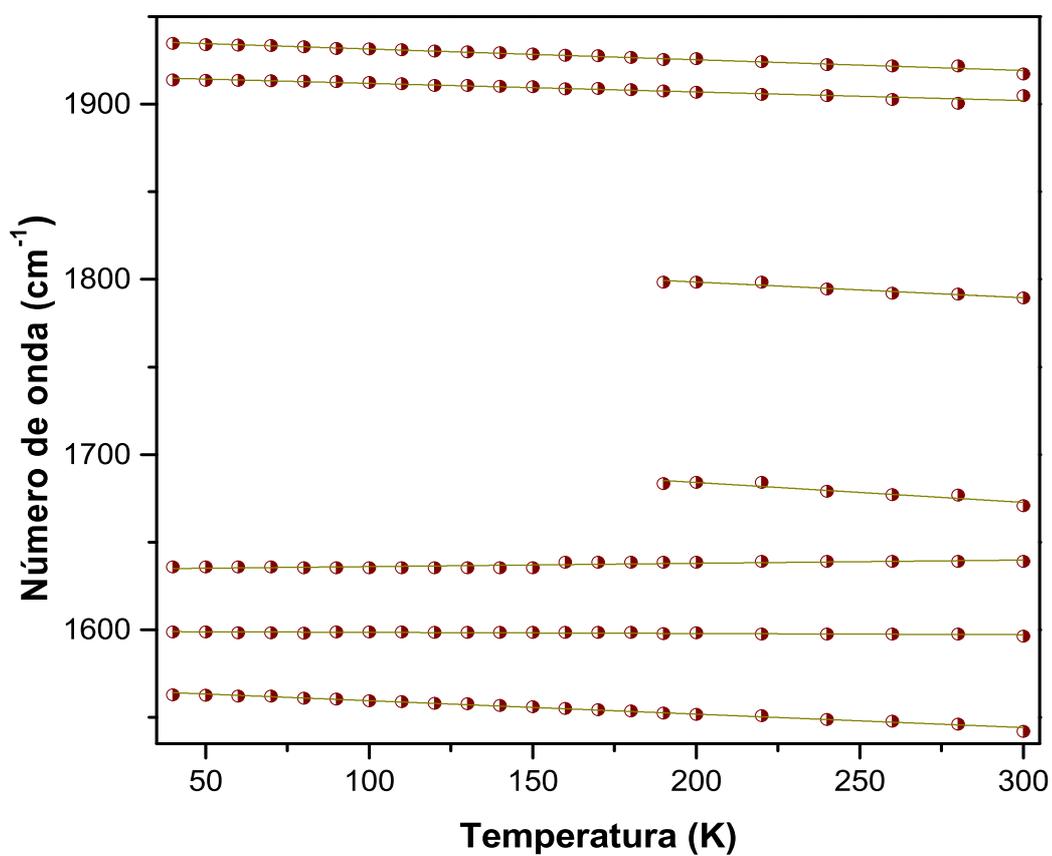


Figura 47: Número de onda *versus* temperatura dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 1250 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} .

Para a região entre 2000 e 2800 cm^{-1} , figura (48), não observamos mudanças na quantidade de modos. Com a diminuição da temperatura e conseqüente redução nas intensidades dos modos vibracionais, verifica-se que o modo vibracional originalmente situado em 2654 cm^{-1} , trata-se da sobreposição de dois modos vibracionais associados a efeitos de luminescência do európio. O gráfico do número de onda *versus* temperatura está ilustrado na figura (49).

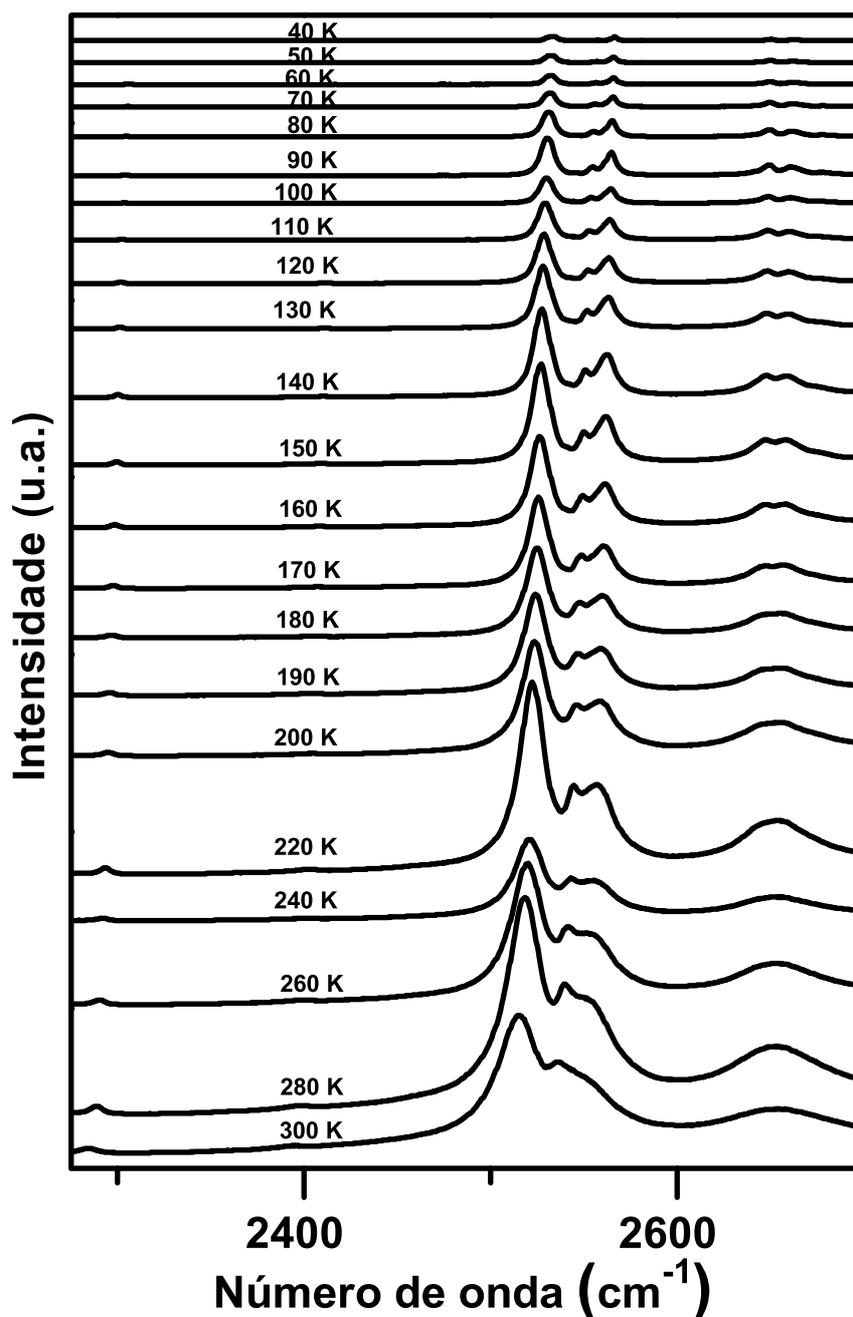


Figura 48: Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para diversas temperaturas na região espectral entre 2000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} .

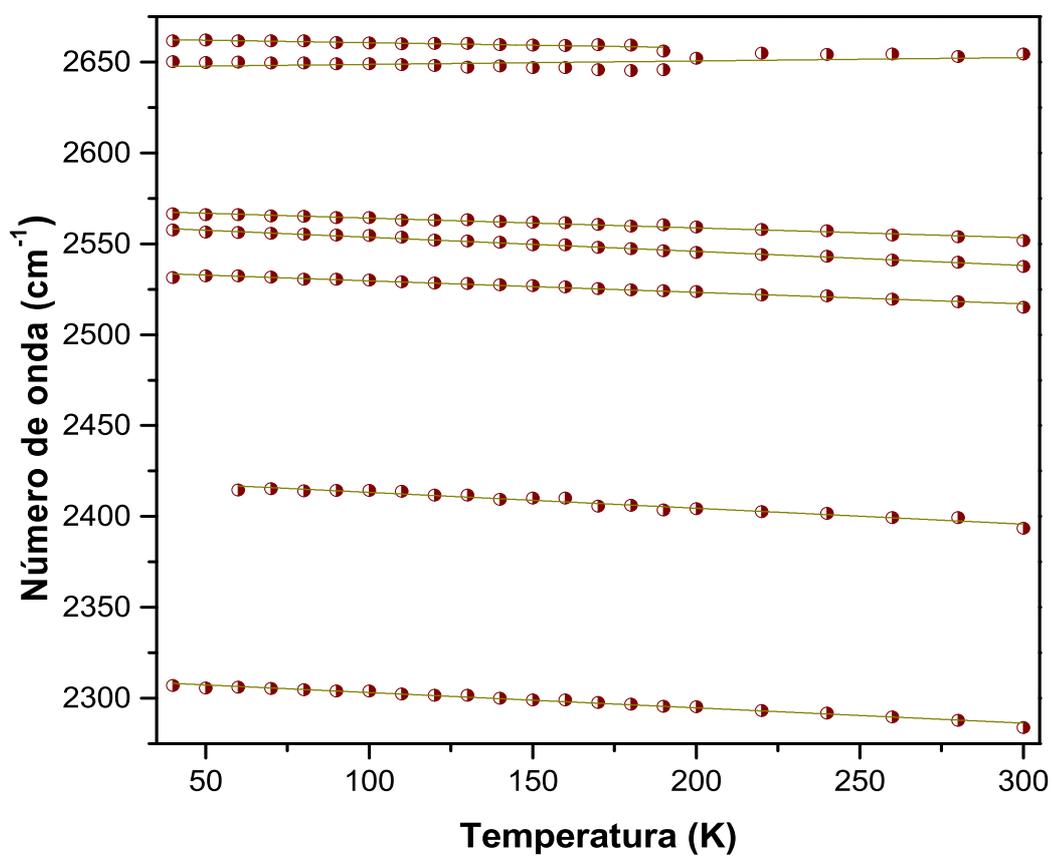


Figura 49: Número de onda *versus* temperatura dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 2000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} .

A região entre 2800 e 3500 cm^{-1} , figura (50), apresenta-se estável em relação a quantidade de modos vibracionais até temperaturas próximas a 110 K , em temperaturas mais baixas observamos um novo pico posicionado em 3055 cm^{-1} .

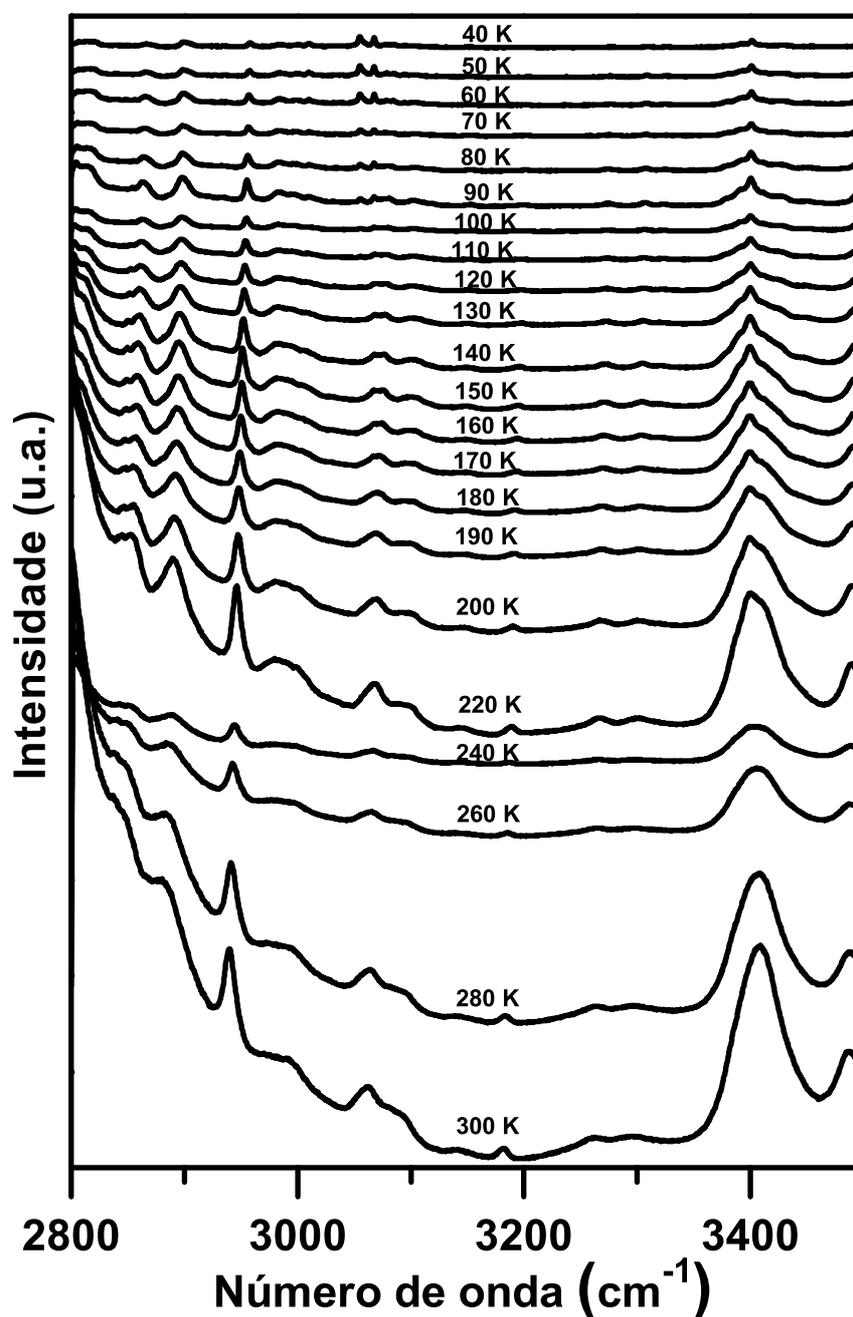


Figura 50: Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para diversas temperaturas na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} .

Na figura(51), temos o gráfico do número de onda *versus* temperatura da região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , no qual os modos vibracionais apresentam comportamento aproximadamente linear com a temperatura.

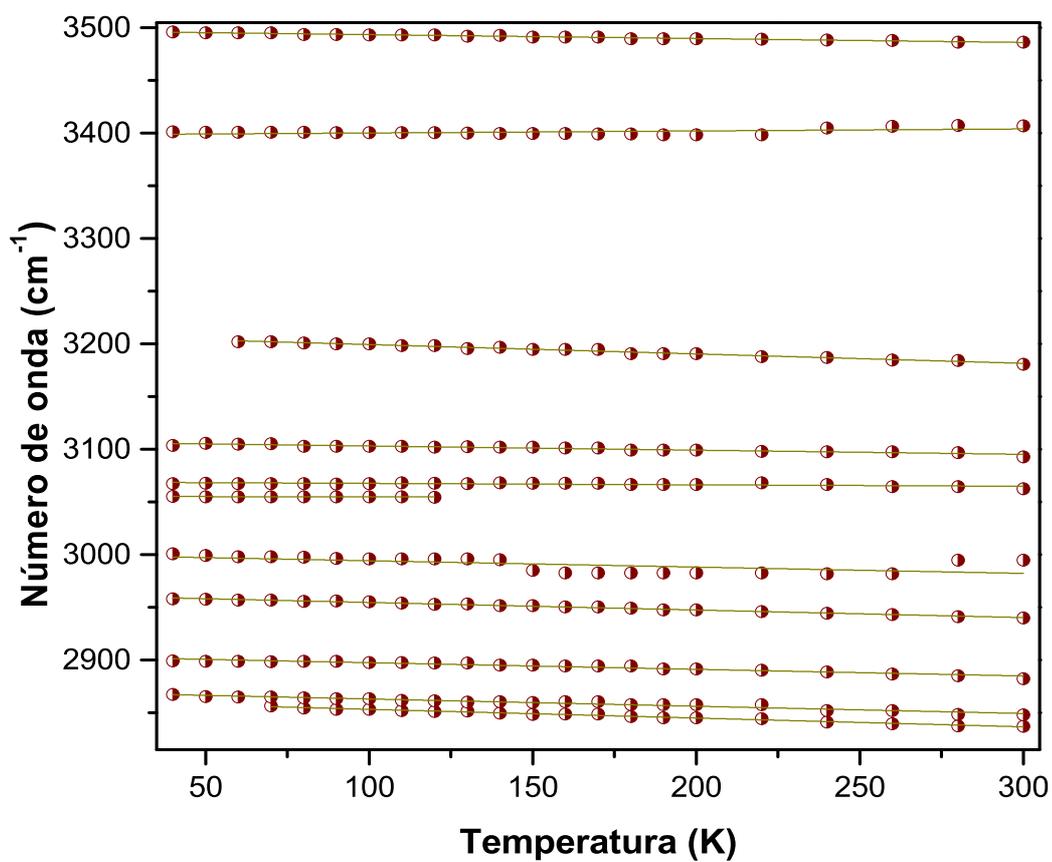


Figura 51: Número de onda *versus* temperatura dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} .

5.3 Propriedades vibracionais do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ sob altas pressões hidrostáticas

Nesta seção, iremos analisar propriedades vibracionais do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$, quando submetido a altas pressões hidrostáticas. Na figura (52) temos os espectros Raman do intervalo entre 70 cm^{-1} e 250 cm^{-1} para os valores de pressões hidrostáticas analisados.

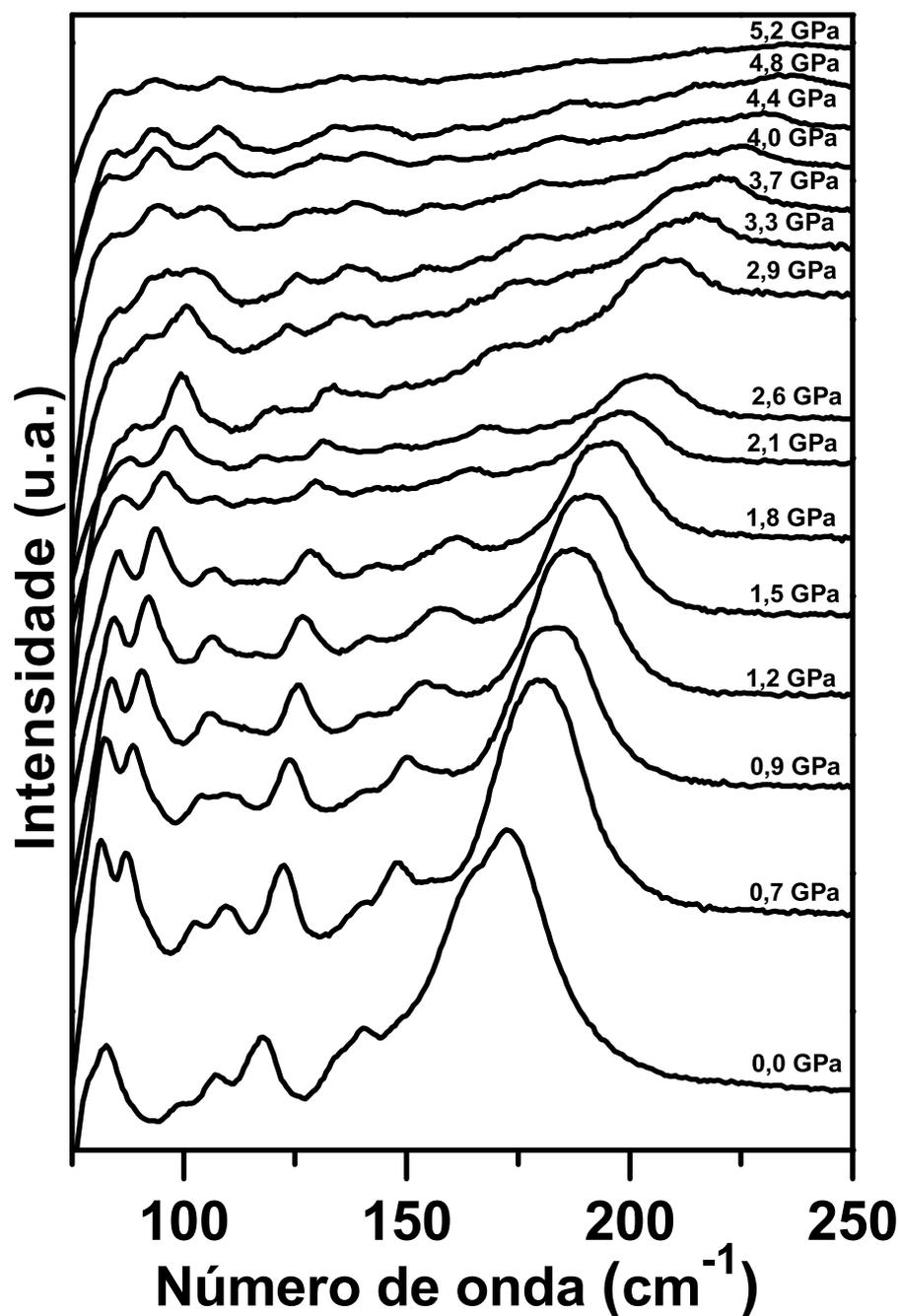


Figura 52: Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para várias pressões hidrostáticas na região de 70 cm^{-1} a 250 cm^{-1} .

Verificamos que na região associada aos modos vibracionais da rede cristalina, os modos apresentam dois fenômenos consequentes do aumento da pressão hidrostática: deslocamento gradativo no sentido crescente da frequência e diminuição de suas intensidades. O modo localizado em 98 cm^{-1} a $0,0 \text{ GPa}$; apresenta o menor deslocamento, sendo sobreposto quando a pressão atinge valores acima de $2,9 \text{ GPa}$ pelo pico que a $0,0 \text{ GPa}$, localizava-se em 82 cm^{-1} . Nesse experimento, não foi possível detectar alguma alteração que indicasse de forma concreta transições de fases. A baixa intensidade nos espectros, principalmente para valores acima de $2,9 \text{ GPa}$, dificulta a definição de possíveis alterações. Na figura (53), temos o gráfico que representa a evolução do número de onda *versus* pressão hidrostática na região espectral entre 70 cm^{-1} e 250 cm^{-1} .

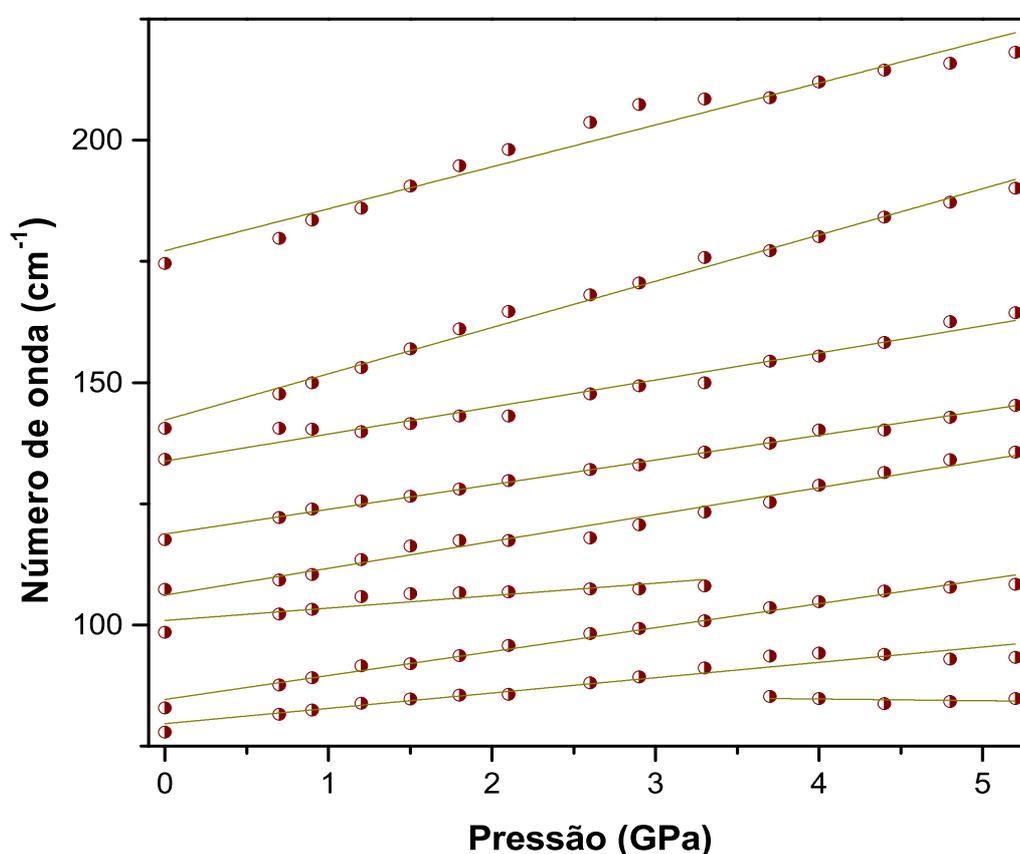


Figura 53: Número de onda *versus* pressão hidrostática dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 70 cm^{-1} e 250 cm^{-1} .

Na figura (54), temos os espectros no intervalo entre 250 a 600 cm^{-1} para vários valores de pressão hidrostática. Nesta região foram detectados poucos modos vibracionais e todos com pouca intensidade, dificultando a análise. Nenhuma alteração significativa foi detectada nesta região. O gráfico do número de onda *versus* pressão está ilustrado na figura (55).

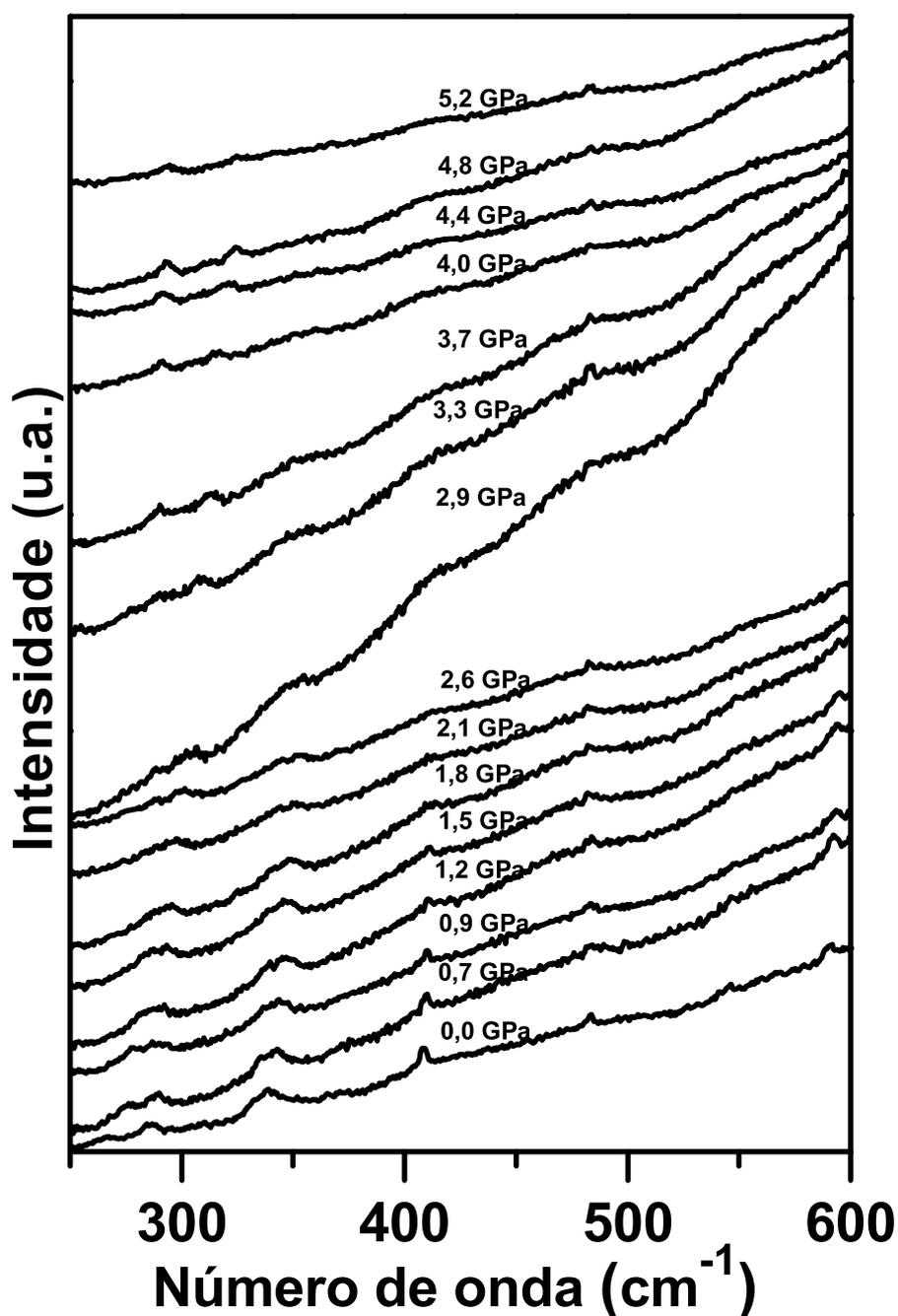


Figura 54: Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para várias pressões hidrostáticas na região de 250 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .

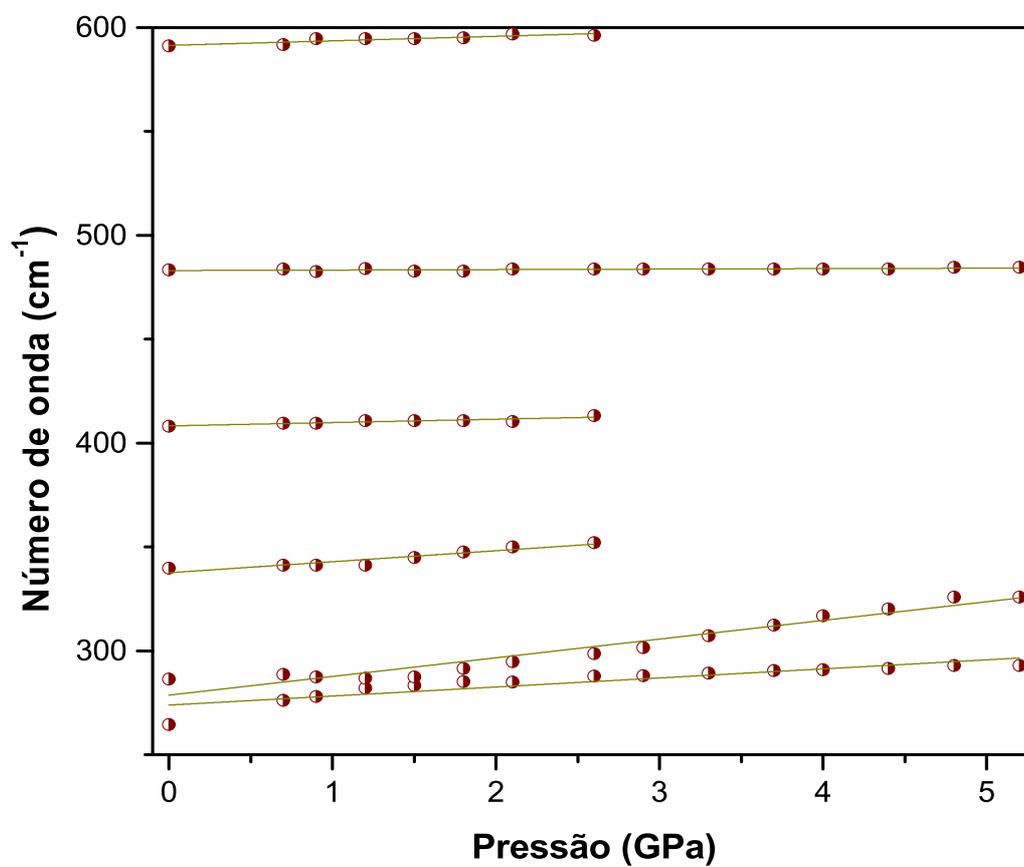


Figura 55: Número de onda *versus* pressão hidrostática dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 250 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .

A região espectral entre 600 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} , figura (56), apresentou-se estável sob variação de pressão. O modo localizado em 984 cm^{-1} , atribuído a deformação fora do plano da unidade ($= C - H$), sofre uma drástica redução na sua intensidade, porém, não fica evidente sua extinção.

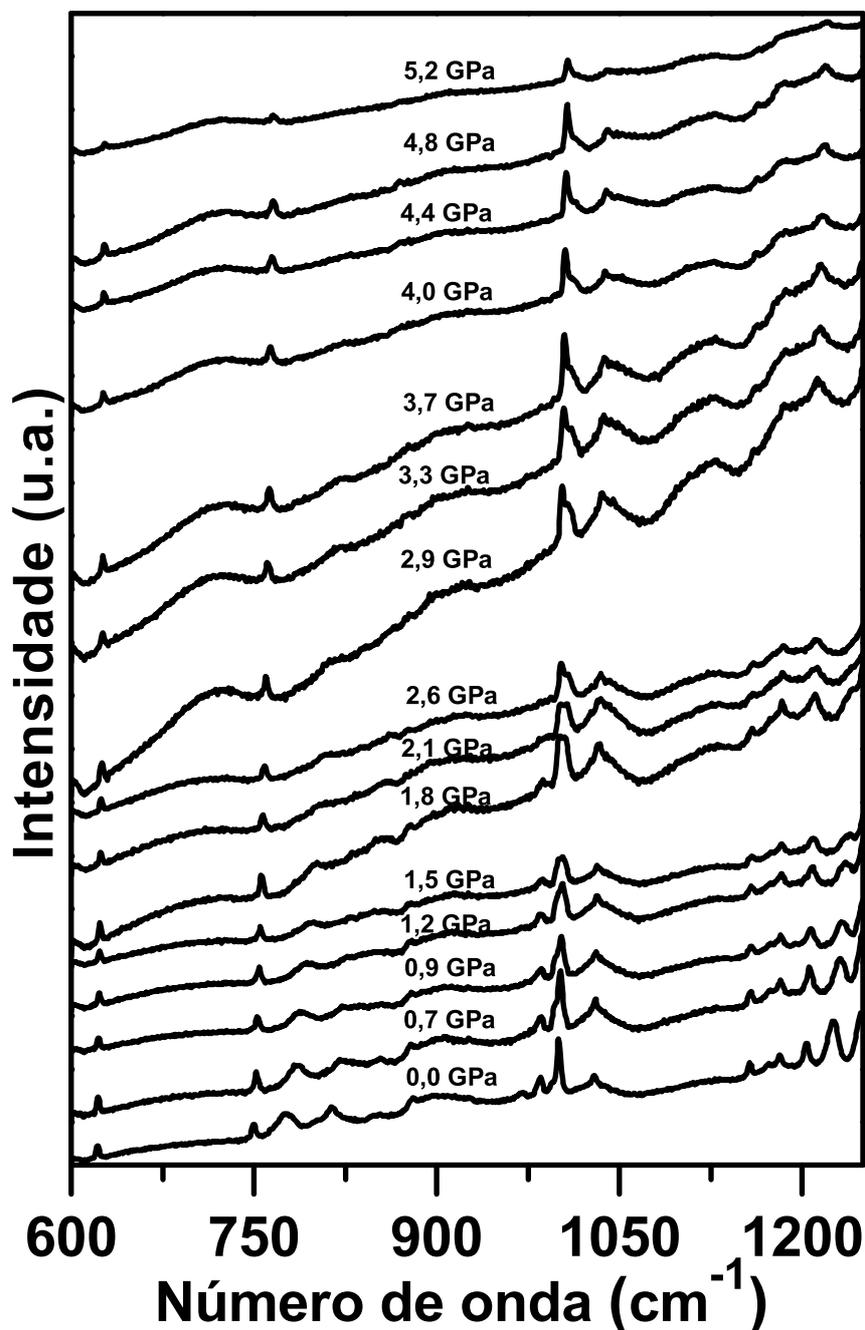


Figura 56: Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para várias pressões hidrostáticas na região de 600 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} .

Na figura (57), temos o gráfico do número de onda *versus* pressão hidrostática da região de 600 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} . A descontinuidade na evolução de alguns modos, deve-se a baixa intensidade apresentada nos espectros com valores de pressão acima de 2,6 GPa, tornando duvidoso determinar se foram extintos.

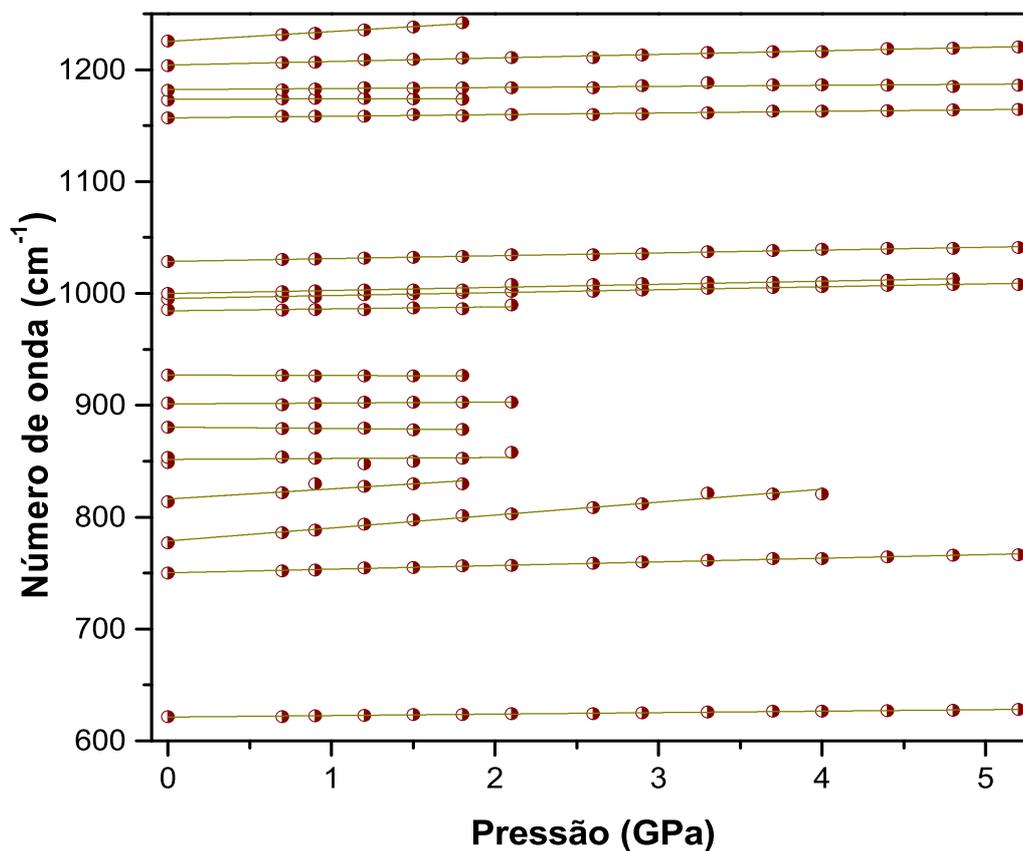


Figura 57: Número de onda *versus* pressão hidrostática dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 600 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .

Na região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} , figura (58), de forma semelhante as regiões anteriores, não foi observado nenhuma alteração significativa. Destacando o comportamento do modo localizado em 1559 cm^{-1} a $0,0\text{ GPa}$, que se desloca e sobrepõe o modo situado em 1600 cm^{-1} associado ao estiramento ($C - C$) do anel. Na figura (59), temos o gráfico do número de onda *versus* pressão hidrostática da região entre 1400 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} .

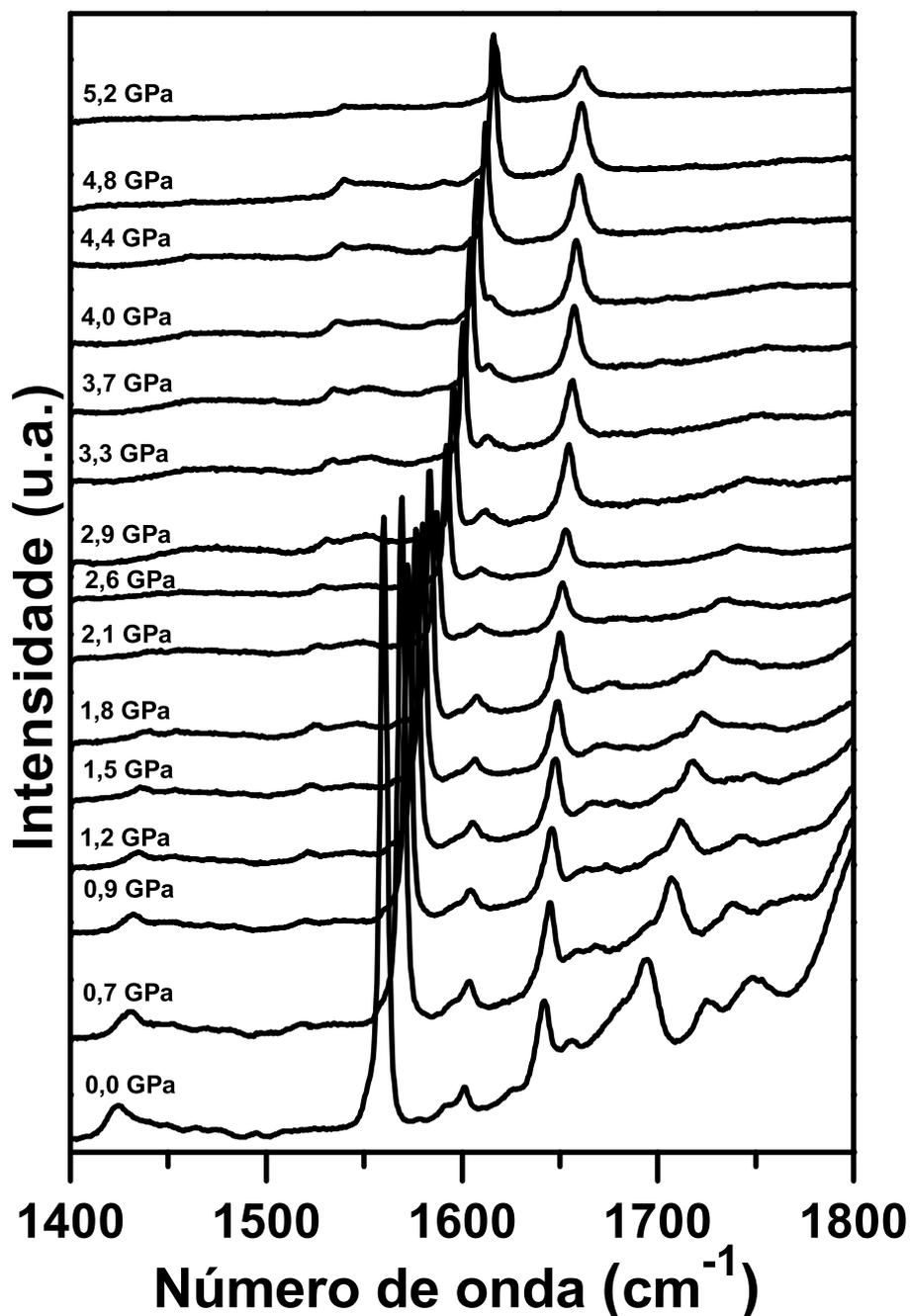


Figura 58: Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para várias pressões hidrostáticas na região de 1400 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} .

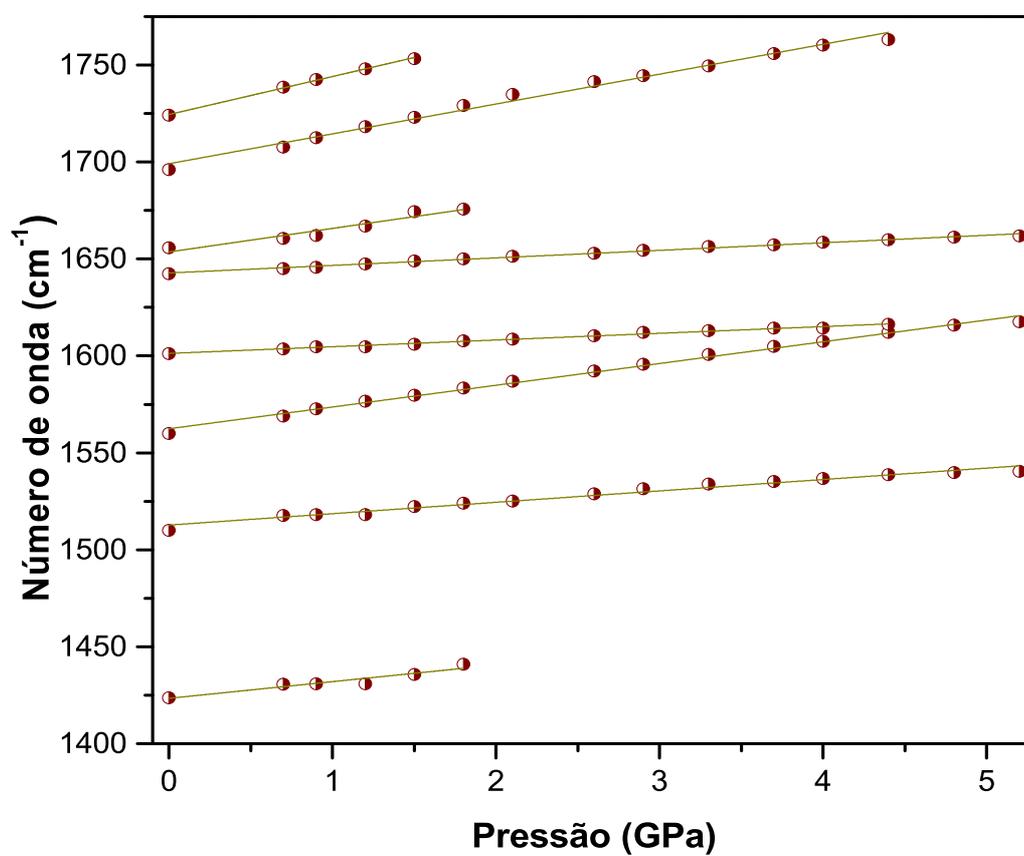


Figura 59: Número de onda *versus* pressão hidrostática dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} .

Nas figuras (60) e (61) temos os gráficos da região espectral entre 1800 cm^{-1} e 2880 cm^{-1} dos modos Raman e do número de onda *versus* pressão, respectivamente. Esta região apresentou-se estável sob a variação da pressão hidrostática.

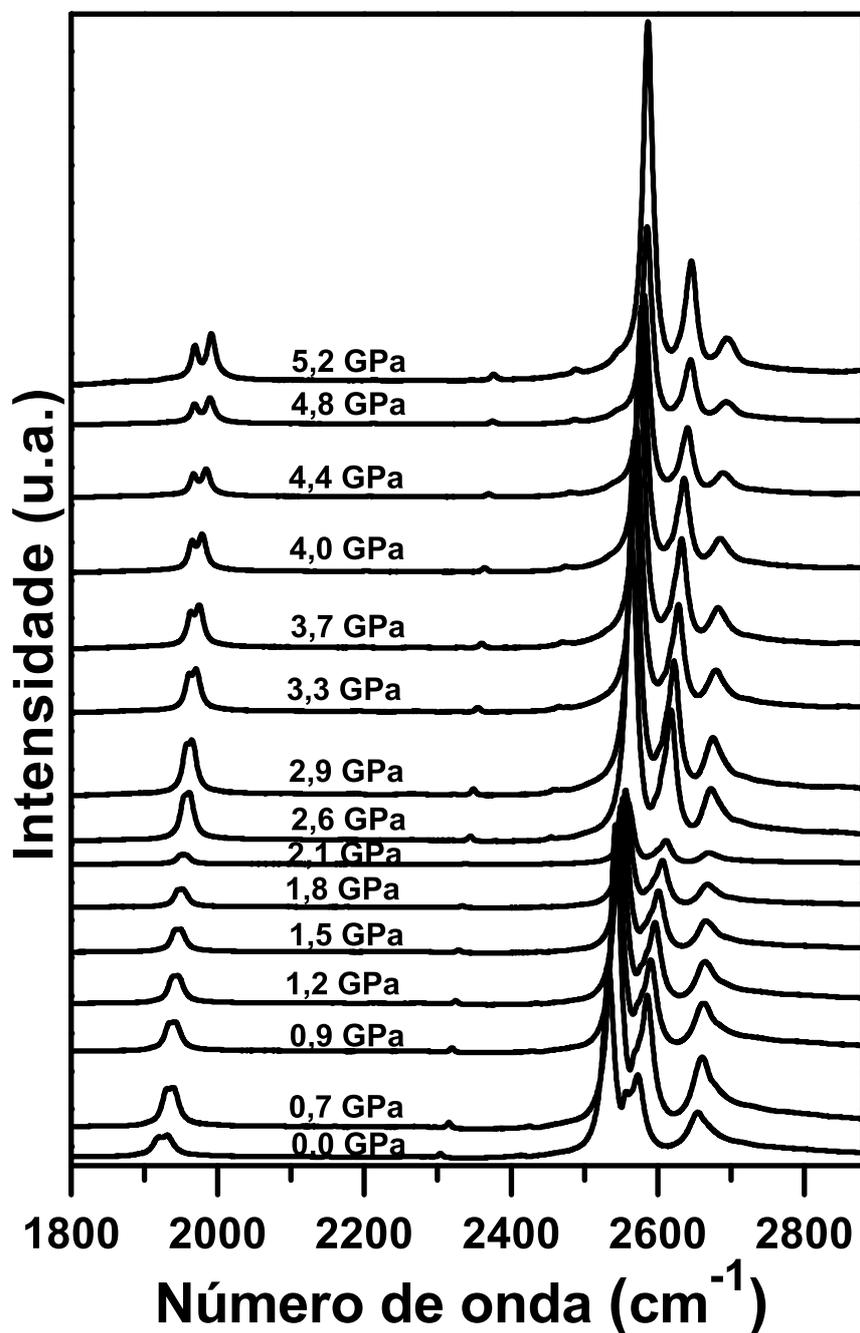


Figura 60: Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para várias pressões hidrostáticas na região de 1800 cm^{-1} e 2880 cm^{-1} .

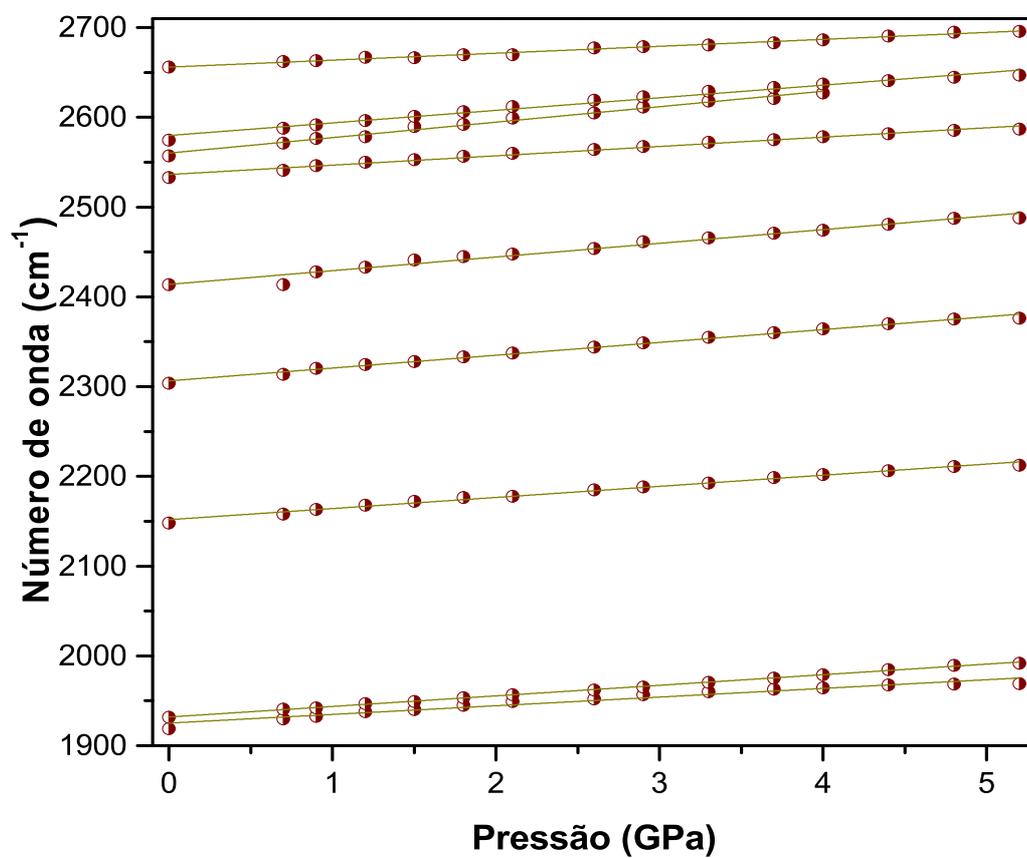


Figura 61: Número de onda *versus* pressão hidrostática dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 1800 cm^{-1} e 2880 cm^{-1} .

A região entre 2880 e 3500 cm^{-1} , figura (62), apresenta-se estável em relação a quantidade de modos até a pressão de $2,2\text{ GPa}$, em pressões superiores, os modos diminuem de intensidade dificultando a análise dos efeitos das altas pressões.

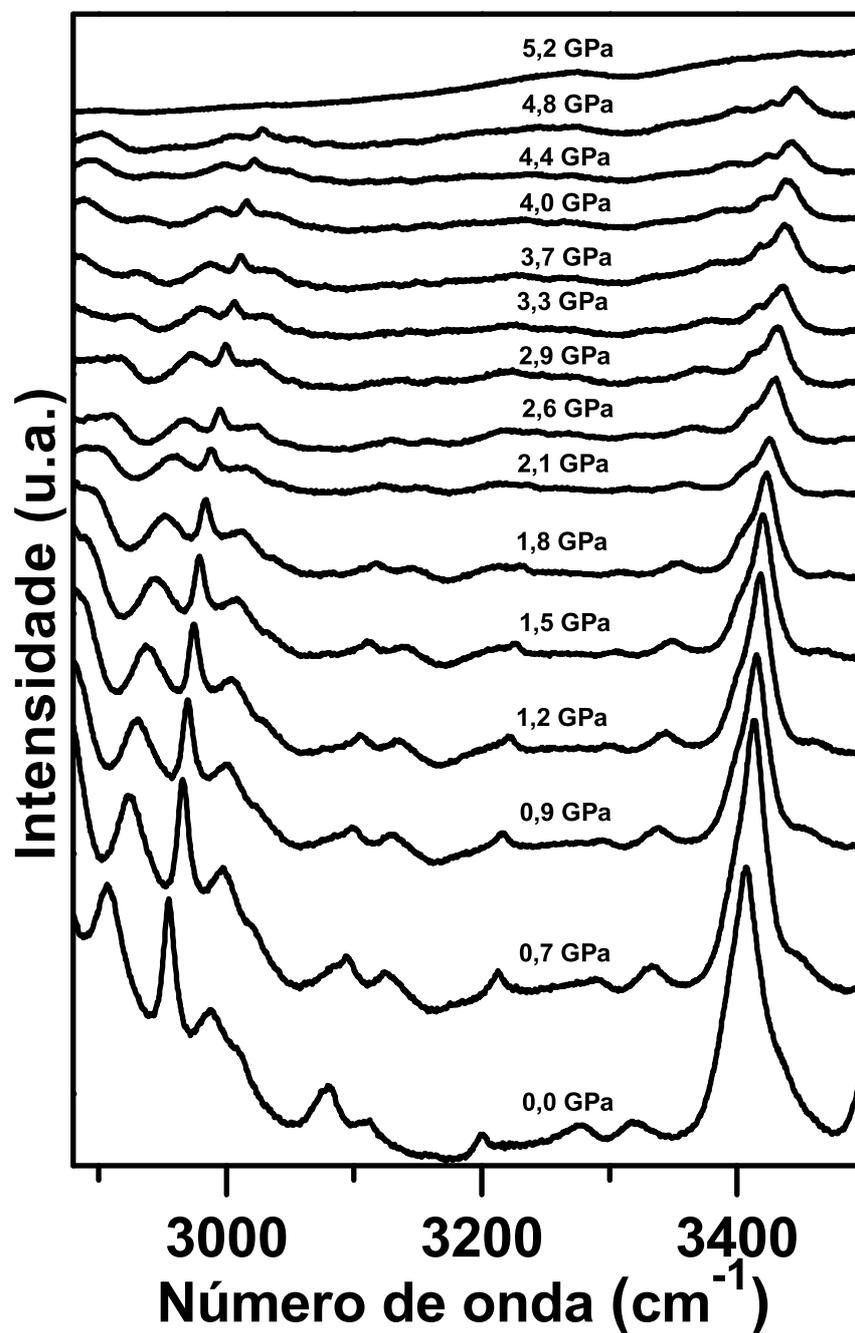


Figura 62: Espectros Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ para várias pressões hidrostáticas na região de 2880 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} .

Na figura (63), temos o gráfico do número de onda *versus* pressão hidrostática da região de 2880 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} .

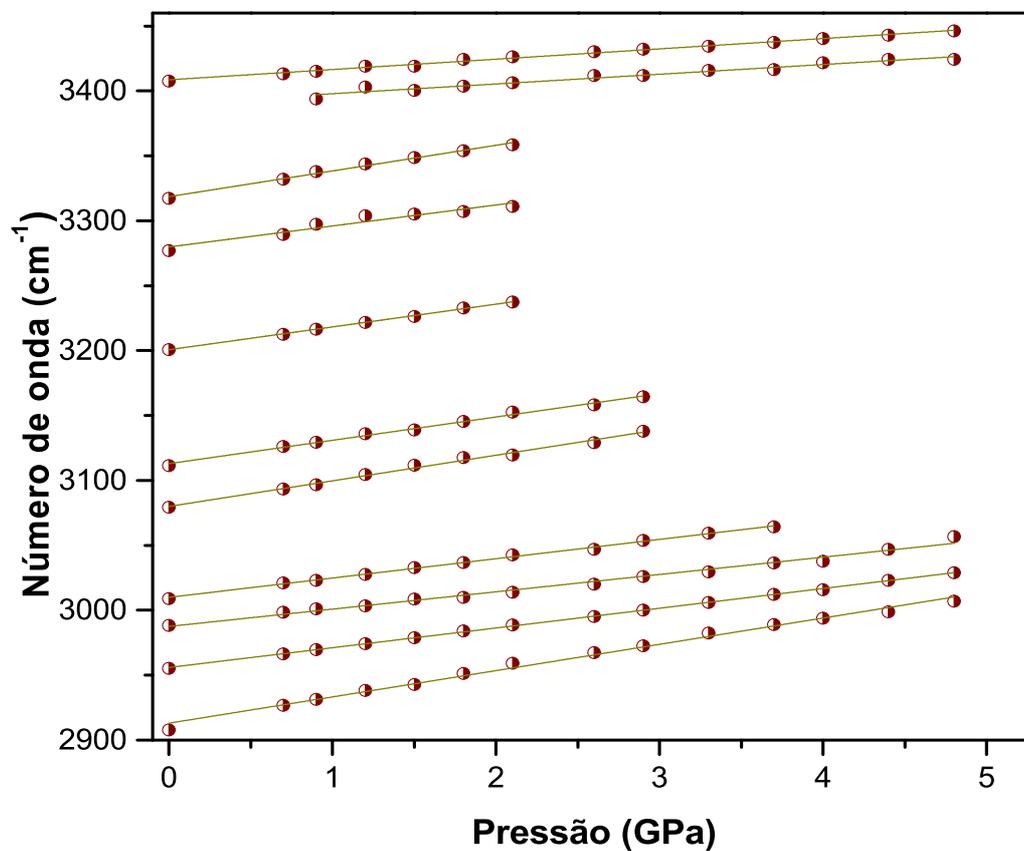


Figura 63: Número de onda *versus* pressão hidrostática dos modos Raman do $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ na região espectral entre 2880 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} .

Conclusões

A partir dos resultados obtidos com a difração de raios X, conseguimos a confirmação da fórmula química e estrutural da amostra de ácido *trans*-cinâmico complexado com európio, $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$. Com os dados cristalográficos, pode-se realizar a teoria de grupo, no qual foram previstos 987 modos vibracionais sendo 822 Raman ativos. Utilizando a espectroscopia Raman em uma amostra policristalina à temperatura e pressão ambiente, foram observados 73 modos vibracionais, destes, apenas 42 foram classificados. A partir da espectroscopia Raman em baixas temperaturas, podemos concluir que o $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ apresenta uma variação na quantidade de modos vibracionais relativos a rede cristalina, quando a temperatura atinge valor abaixo de 240 K. Também foi observado em temperaturas inferiores a 130 K, o desaparecimento do modo localizado em 1213 cm^{-1} , modo atribuído ao estiramento da unidade ($C - C$). Devido a tais alterações, podemos afirmar que o $[\text{Eu}(\text{cin})_3]$ sofre uma transição de fase quando submetido a baixas temperaturas. No experimento realizado com altas pressões hidrostáticas, não foi constatado indícios significativos de alterações nos modos vibracionais, portanto, concluímos que a estrutura inicial do material não sofre transição de fase no intervalo de 0,0 até 5,2 GPa.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Abordagem clássica do efeito Raman

Uma explicação qualitativa para o efeito Raman pode ser obtida com conceitos de eletrodinâmica clássica. O efeito Raman está relacionado com o momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, o que difere do infravermelho onde se considera a variação do momento dipolar intrínseco.

Quando temos uma molécula em uma região com um campo elétrico \vec{E} , um momento de dipolo induzido \vec{P} é observado, pois o polo negativo do campo atrai o núcleo e o polo positivo os elétrons. O dipolo induzido é proporcional a intensidade do campo elétrico e oscila com sobreposição de frequências. O momento de dipolo induzido \vec{P} , pode ser escrito como:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (\text{A.1})$$

Sendo α um tensor de proporcionalidade, que depende das características da molécula, chamada de polarizabilidade e \vec{E} e o vetor campo elétrico da radiação incidente. Quando a molécula oscila, a magnitude α varia, pois é diretamente proporcional ao comprimento da ligação (distância entre os átomos). Sendo q uma coordenada interna referente ao deslocamento nuclear. Utilizando q como parâmetro pra expandir α em série temos:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (\text{A.2})$$

Onde, α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0$ é a taxa de variação de α em relação a q medida na posição de equilíbrio.

Seja o campo elétrico oscilante descrito por:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (\text{A.3})$$

Tal que, E_0 seja o valor máximo do campo e ν_0 sua frequência, podemos reescrever a

equação (A.1) como:

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (\text{A.4})$$

Devido a oscilação podemos definir a coordenada q da seguinte forma:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (\text{A.5})$$

Utilizando as equações (A.4), (A.5) e (A.2) onde ν e ν_0 são respectivamente a frequência vibracional e a frequência da radiação incidente, obtemos o momento de dipolo induzido da seguinte maneira:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu t) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (\text{A.6})$$

Despreza-se os termos de mais alta ordem para uma pequena variação de q , e utilizando a identidade trigonométrica: $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ a equação (A.6) torna-se:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \cos[(2\pi(\nu_0 + \nu)t) + \cos((2\pi(\nu_0 - \nu)t)] \quad (\text{A.7})$$

O primeiro termo da equação (A.7) contém somente radiação incidente ν_0 , este termo corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). No segundo termo temos radiação espalhada com frequência $(\nu_0 - \nu)$, que corresponde ao espalhamento Raman Stokes e com frequência $(\nu_0 + \nu)$ espalhamento Raman Anti-Stokes. Podemos observar pela equação (A.7) que se $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 = 0$, não teremos o efeito da polarizabilidade, logo para termos o efeito Raman é necessário que ocorra um pequeno deslocamento na coordenada q em torno do ponto de equilíbrio [19].

O momento de dipolo é um vetor cuja direção é a mesma da linha que une o centro de distribuição das cargas positivas e negativas na molécula. Para uma molécula de mais de dois átomos isotrópica, orientada por um campo elétrico, para cada coordenada cartesiana uma componente de dipolo elétrico é associada. Por exemplo, para um campo na direção x , a componente do momento nesta direção seria:

$$P_x = \alpha E_x \quad , \quad P_y = \alpha E_y \quad \text{e} \quad P_z = \alpha E_z$$

Portanto temos três componentes cartesianas do momento de dipolo para cada molécula. A polarizabilidade é a mesma em todas as direções. Para algumas moléculas a polarizabilidade α pode ser diferente para as direções x , y e z , assim o momento de dipolo induzido pode não ser paralelo ao campo elétrico, a molécula é dita anisotrópica. Neste

caso a componente do campo elétrico na direção x (E_x) não induz apenas um dipolo na direção x , mas também nas direções y e z :

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad (\text{A.8})$$

$$P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \quad (\text{A.9})$$

$$P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \quad (\text{A.10})$$

Na forma matricial, temos:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (\text{A.11})$$

O tensor polarizabilidade deve ser simétrico [45], isto é:

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx} \quad \alpha_{xz} = \alpha_{zx} \quad \alpha_{yz} = \alpha_{zy}.$$

Para moléculas poliatômicas a condição fundamental para que ocorra transição entre os estados vibracionais m e n , é que pelo menos uma das componentes $(\alpha_{ij})_{mn}$, da polarizabilidade varie com o movimento de vibração do sistema, isto é, seja diferente de zero. Onde i e j são as componentes x , y ou z .

APÊNDICE B – Análise teórica dos modos normais de vibração

Para cada um dos N átomos, podemos representar suas respectivas posições pelo conjunto de coordenadas (x_1, y_1, z_1) para o átomo 1, para o átomo 2 (x_2, y_2, z_2) , para o n -ésimo átomo (x_N, y_N, z_N) , mais geralmente $q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{3N}$. As coordenadas q_i , onde $i = 1, 2, 3, \dots, 3N$ podem ser utilizadas pra representar a energia cinética T e a energia potencial V . Para pequenos deslocamentos obtemos as seguintes relações:

$$2V = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad e \quad 2T = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j \quad (\text{B.1})$$

onde $\dot{q}_i = (\frac{dq}{dt})$ e q_i, q_j são coordenadas que podem ser diferentes ou não, isto é, $i = j$ ou $i \neq j$. Os valores de f_{ij} são forças constantes e os valores m_{ij} são funções das massas atômicas, a expressão que descreve a energia cinética é uma generalização da energia de uma única partícula, $(\frac{1}{2}mv^2)$, e a expressão que fornece a energia potencial uma generalização de $(\frac{1}{2}X^2)$ para uma partícula realizando oscilações harmônicas onde a força de restauração $(-fX)$ é proporcional ao deslocamento em relação a posição de equilíbrio [46].

As equações de movimento para um conjunto de átomos, onde T depende somente de \dot{q}_i e V somente de q_i , pode ser escrita na seguinte forma Lagrangeana:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial T}{\partial q_i} = 0 \quad (\text{B.2})$$

Da equação (B.1) obtemos cada valor de \dot{q}_i .

$$\frac{\partial V}{\partial q_i} = \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_j \quad \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = \sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \dot{q}_j \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) = \sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \ddot{q}_j \quad (\text{B.3})$$

Aplicando os valores da equação (B.3) na equação (B.2) obtemos para cada $3N$ um valor para i .

$$\sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \ddot{q}_j + \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_j = 0 \quad (\text{B.4})$$

Estas $3N$ equações tem solução geral do tipo:

$$q_j = A_j \text{sen}(\sqrt{\lambda}t + \alpha) \quad (\text{B.5})$$

onde $\sqrt{\lambda} = 2\pi\nu$. a equação (B.5) é a equação característica de um oscilador harmônico simples, com frequência $\nu = \frac{\sqrt{\lambda}}{2\pi}$, amplitude máxima A_j e frequência de fase igual a α . Calculando a derivada segunda da equação (B.5) obtemos:

$$\dot{q}_j = \sqrt{\lambda}A_j \text{cos}(\sqrt{\lambda}t + \alpha) \quad (\text{B.6})$$

$$\ddot{q}_j = -\lambda A_j \text{sen}(\sqrt{\lambda}t + \alpha) \quad (\text{B.7})$$

Substituindo q_j e \ddot{q}_j na equação (B.4) obtemos:

$$\sum_{j=1}^{3N} f_{ij} A_j \text{sen}(\sqrt{\lambda}t + \alpha) - \sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \lambda A_j \text{sen}(\sqrt{\lambda}t + \alpha) = 0 \quad (\text{B.8})$$

$$\sum_{j=1}^{3N} (f_{ij} - m_{ij} \lambda) A_j = 0 \quad (\text{B.9})$$

Portanto:

$$\begin{aligned} (f_{11} - m_{11}\lambda)A_1 + (f_{12} - m_{12}\lambda)A_2 + \cdots + (f_{1,3N} - m_{1,3N}\lambda)A_{3N} &= 0 \\ (f_{21} - m_{21}\lambda)A_1 + (f_{22} - m_{22}\lambda)A_2 + \cdots + (f_{2,3N} - m_{2,3N}\lambda)A_{3N} &= 0 \\ \vdots & \\ (f_{3N,1} - m_{3N,1}\lambda)A_1 + (f_{3N,2} - m_{3N,2}\lambda)A_2 + \cdots + (f_{3N,3N} - m_{3N,3N}\lambda)A_{3N} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

A equação (B.10) é chamada de equação secular, composta por um conjunto de equações lineares homogêneas. Obtemos a solução não trivial para os valores de A somente quando temos valores de λ específicos. Para esses valores de λ , o determinante da matriz dos coeficientes A deve ser nulo, ou seja:

$$\begin{vmatrix} f_{11} - m_{11}\lambda & f_{12} - m_{12}\lambda & \cdots & f_{1,3N} - m_{1,3N}\lambda \\ f_{21} - m_{21}\lambda & f_{22} - m_{22}\lambda & \cdots & f_{2,3N} - m_{2,3N}\lambda \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ f_{3N,1} - m_{3N,1}\lambda & f_{3N,2} - m_{3N,2}\lambda & \cdots & f_{3N,3N} - m_{3N,3N}\lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{B.11})$$

Da equação (B.11), quando expandida para equação característica de ordem $3N$, obtemos $3N$ valores de λ em termos de f e m . Cada valor de λ obtido pode ser aplicado na equação (B.10) e assim determinar os respectivos valores de A_j . De fato, somente as relações entre os valores de A_j , isto é, relações entre as amplitudes para cada λ determinado, podem ser calculadas. Porém esta relação é suficiente pra descrever a vibração. A solução

geral (B.6) indica que cada átomo está realizando um movimento oscilatório em relação a posição de equilíbrio com amplitude A_j , geralmente diferente para cada coordenada porém com a mesma frequência $\nu = \frac{\sqrt{\lambda}}{2\pi}$ e constante de fase α , isto implica que todos os átomos devem atingir a posição de equilíbrio simultaneamente, este movimento definimos como *modos normais de vibração* [47].

Referências

- [1] POWELL, J. E. Chapter 22 Separation chemistry. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, v. 3, p. 81 – 109, 1979.
- [2] HASKIN, L. A.; PASTER, T. Chapter 21 Geochemistry and mineralogy of the rare earths. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, v. 3, p. 1 – 80, 1979.
- [3] CROSBY, G. a.; WHAN, R. E.; ALIRE, R. M. Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State. *The Journal of Chemical Physics*, v. 34, n. 3, p. 743, 1961. ISSN 00219606.
- [4] ABRAO, A. Química e tecnologia das terras raras. *Série Tecnologia Mineral*, v. 66, 1994.
- [5] BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. p. 4283–4374, 2009.
- [6] BRUNET, E.; JUANES, O.; RODRIGUEZ-UBIS, J. Supramolecularly Organized Lanthanide Complexes for Efficient Metal Excitation and Luminescence as Sensors in Organic and Biological Applications. *Current Chemical Biology*, v. 1, n. 1, p. 11–39, jan. 2007. ISSN 22127968.
- [7] MOORE, E. G.; SAMUEL, A. P. S.; RAYMOND, K. N. From Antenna to Assay : Lessons Learned in Lanthanide Luminescence. 2009.
- [8] TECOTZKY, M. *1787 -1987 Two Hundred Years Of The Rare Earths*. [S.l.]: Rare-earth Information Center Iowa State University. Ames. Iowa. USA North-Holland - Amsterdam.The Netherlands, 1987. 17 p.
- [9] SAMELSON, H.; LEMPICKI, A.; BRECHER, C. Laser Phenomena in Europium Chelates. II. Kinetics and Optical Pumping in Europium Benzoylacetate. *The Journal of Chemical Physics*, v. 40, n. 9, p. 2553, 1964. ISSN 00219606.
- [10] BOWMAN-JAMES, K. Alfred Werner revisited: the coordination chemistry of anions. *Accounts of chemical research*, v. 38, n. 8, p. 671–8, ago. 2005. ISSN 0001-4842.
- [11] ALLEN, S. D. et al. The photodimerisation of trans-cinnamic acid and its derivatives: a study by vibrational microspectroscopy. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, v. 56A, n. 12, p. 2423–30, nov. 2000. ISSN 1386-1425.
- [12] FONSECA, I. et al. Temperature stability and photodimerization kinetics of beta-cinnamic acid and comparison to its alpha-polymorph as studied by solid-state NMR spectroscopy techniques and DFT calculations. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, v. 10, n. 38, p. 5898–907, out. 2008. ISSN 1463-9076.

- [13] ALBUQUERQUE, L. S. D. *Ácido Trans-cinâmico com Íons Lantanídeos: Síntese Caracterização e estudo Espectroscópico*. 40 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2008.
- [14] LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; Alves Júnior, S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 805–808, out. 2005. ISSN 0100-4042.
- [15] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 111–117, fev. 2005. ISSN 0100-4042.
- [16] GUNNLAUGSSON, T.; LEONARD, J. P. Responsive lanthanide luminescent cyclen complexes: from switching/sensing to supramolecular architectures. *Chemical communications (Cambridge, England)*, n. 25, p. 3114–31, jul. 2005. ISSN 1359-7345.
- [17] DOE, R. *Prof. Ilde Guedes; Prof. José E. Moreira*. Apryl 2012. Disponível em: <<http://www.searadaciencia.ufc.br/especiais/fisica/raman/raman.htm>>.
- [18] FARIA, D. L. A. d.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: Repetindo o experimento de raman. *Química Nova*, v. 20, p. 319 – 323, 06 1997. ISSN 0100-4042.
- [19] SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. [S.l.]: UNESP.
- [20] NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009.
- [21] MARION, J.; THORNTON, S. *Classical dynamics of particles & systems*. [S.l.]: Harcourt Brace Jovanovich, 1988.
- [22] HARRIS, D.; BERTOLUCCI, M. *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. [S.l.]: Dover Publications, 1989. (Dover Books on Chemistry Series).
- [23] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: Wiley, 1971.
- [24] SUSHCHINSKII. *Raman Spectra of Molecules and Crystals*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Incorporated, 1972.
- [25] BAUER, J. D. et al. Pressure-induced phase transitions in sodium europium carbonate ($\text{Na}_3\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$) and europium-doped yttrium sesquioxide ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) by time-resolved laser fluorescence spectroscopy. *High Pressure Research*, v. 33, n. 3, p. 652–662, ago. 2013. ISSN 0895-7959.
- [26] JAYARAMAN, A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Reviews of Modern Physics*, v. 55, n. 1, p. 65–108, jan. 1983. ISSN 0034-6861.
- [27] SEARCH, H. et al. Technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction. v. 913.
- [28] DUNSTAN, D. *Experimental Techniques in the Diamond Anvil Cell*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1999. 87–101 p. ISBN 978-0-7923-5807-7.

- [29] DUNSTAN, D. J. Theory of the gasket in diamond anvil high-pressure cells. *Review of Scientific Instruments*, v. 60, n. 12, p. 3789, 1989. ISSN 00346748.
- [30] PIERMARINI, G. J. Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar. *Journal of Applied Physics*, v. 44, n. 12, p. 5377, 1973. ISSN 00218979.
- [31] FORMAN, R. a. et al. Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence. *Science (New York, N. Y.)*, v. 176, n. 4032, p. 284–5, abr. 1972. ISSN 0036-8075.
- [32] EISBERG R.M.; RESNICK, R. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. 6. ed. [S.l.: s.n.], 1988. 928 p.
- [33] EISBERG, R. M. *Fundamentos de física moderna*. [S.l.]: Limusa, 1983. 710 p. ISBN 968180418X, 9789681804183.
- [34] WHITE, H. E. *Introduction to atomic spectra*. [S.l.]: McGraw-Hill book company, inc., 1934. 457 p.
- [35] NEIL W. ASHCROFT, N. DAVID MERMIN, M. L. G. D. O. *Física do Estado Sólido*. [S.l.]: Cengage Learning, 2011. 870 p. ISBN 8522109028, 9788522109029.
- [36] A.C. Larson, R. V. D. *General Structure Analysis System (GSAS)*. [S.l.]: Los Alamos National Laboratory Report LAUR (1994). 86–748 p.
- [37] TOBY, B. H. EXPGUI , a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, n. 2, p. 210–213, abr. 2001. ISSN 0021-8898.
- [38] DEACON, G. B. et al. Synthesis and Structural Properties of Anhydrous Rare Earth Cinnamates, [RE(cinn)₃]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 634, n. 1, p. 91–97, jan. 2008. ISSN 00442313.
- [39] ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd., v. 10, n. 1, p. 253–290, 1981.
- [40] KAZUNORI WATARI, A. F. *Introdução A Teoria De Grupos: Aplicada em Moléculas e Sólidos*. 2. ed. Santa Maria: UFSM, 2009. 298 p. ISBN 8573911115, 9788573911114.
- [41] NOLASCO, M. M.; AMADO, A. M.; RIBEIRO-CLARO, P. J. A. Effect of hydrogen bonding in the vibrational spectra of trans-cinnamic acid. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 40, n. 4, p. 394–400, abr. 2009. ISSN 03770486.
- [42] LI, L. et al. Synthesis, structure and properties of a tetranuclear europium(III) complex based on 9,9-dimethylfluorene-2,7-diphosphonic acid. *Journal of Molecular Structure*, v. 1067, p. 37–42, jun. 2014. ISSN 00222860.
- [43] ATKINSON, S. D. M. et al. The photodimerisation of the alpha- and beta-forms of trans-cinnamic acid: a study of single crystals by vibrational microspectroscopy. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, v. 59, n. 3, p. 629–35, fev. 2003. ISSN 1386-1425.

-
- [44] KALINOVSKAYA, I. Luminescence Spectral Properties of Europium (III) and Terbium (III) Complexes with Cinnamic Acid. *Russian Journal of ...*, v. 27, n. 7, p. 551–554, 2001.
- [45] LONG, D. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. [S.l.]: Wiley, 2002. ISBN 9780471490289.
- [46] COLTHUP, N. B.; DALY, L.; WIBERLEY, S. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. [S.l.]: Academic Press, 1990.
- [47] WILSON, E.; DECIUS, J.; CROSS, P. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. [S.l.]: Dover Publications, 1955. (Dover Books on Chemistry Series).