



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Fundação Instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966- São Luís – MA
Centro de Ciências Imperatriz – CCIM
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM



LETÍCIA FONSECA GOMES

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ESPECTROSCÓPICAS E TÉRMICAS DO SAL
DE TUTTON $\text{Rb}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$: UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL E
TEÓRICA VISANDO APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS**

Imperatriz – MA, 2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Fundação Instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966- São Luís – MA
Centro de Ciências Imperatriz – CCIM
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM



LETÍCIA FONSECA GOMES

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ESPECTROSCÓPICAS E TÉRMICAS DO
SAL DE TUTTON $\text{Rb}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$: UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL
E TEÓRICA VISANDO APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciência exatas e da Terra.

Orientador: Prof. Dr. João G. de Oliveira Neto

Imperatriz – MA, 2025

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

Gomes, Letícia Fonseca.

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ESPECTROSCÓPICAS E TÉRMICAS
DO SAL DE TUTTON $\text{Rb}_2\text{CoS}_4\text{H}_2\text{O}_6$: UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL
E TEÓRICA VISANDO APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS /
Letícia Fonseca Gomes. - 2025.

89 f.

Orientador(a): João Gomes de Oliveira Neto.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais/ccim, Universidade Federal do
Maranhão, Imperatriz - Ma, 2025.

1. Crescimento de Cristais. 2. Sais de Tutton. 3.
Superfícies de Hirshfeld. 4. Análises Espectroscópicas.
5. Filtros Ópticos. I. Oliveira Neto, João Gomes de. II.
Título.



Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado da(o) aluna(o) Letícia Fonseca Gomes apresentada e aprovada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), em 22/12/2025.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. João Gomes de Oliveira Neto (PPGCM/UFMA)- Presidente e Orientador(a).
- Prof. Dr. Otávio Cândido da Silva Neto (UNISULMA)- Avaliador(a) externo.
- Prof^a. Dr^a. Luzeli Moreira da Silva (PPGCM/UFMA)-Avaliador(a) interno.

OBS.: Ata de defesa com as respectivas assinatura dos membros encontra-se na coordenação do programa da unidade.



AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial à minha mãe Cristiane Souza Fonseca, pela força, carinho, compreensão, apoio, educação e pelo exemplo que sempre me inspirou.

Aos meus amigos, Allan Kayan, Beatriz e Samya que foram essenciais durante toda essa jornada. Cada um de vocês contribuiu de forma única para o meu crescimento pessoal e acadêmico.

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Gomes de Oliveira Neto, pela orientação, pela disponibilidade, pela paciência e por todo o apoio fundamental para a concretização deste trabalho.

À Universidade Federal do Maranhão (UFMA), ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e a todos os professores, pelos ensinamentos que enriqueceram minha formação. Meus agradecimentos também a cada servidor e funcionário da instituição, cujo trabalho contínuo possibilita o funcionamento e a qualidade da universidade.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, deixo aqui meu sincero muito obrigada.

À UFMA, ao CNPq e à FAPEMA pelo apoio à pesquisa, e à CAPES pela bolsa concedida, que foram essenciais para o desenvolvimento deste estudo.



RESUMO

Este trabalho investiga as propriedades estruturais, espectroscópicas, térmicas e ópticas do cristal $\text{Rb}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, um sal de Tutton com potencial aplicação em dispositivos ópticos seletivos. O material foi sintetizado pelo método de evaporação lenta do solvente e caracterizado por difração de raios X de pó (DRXP) com refinamento de Rietveld, análises espectroscópicas de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e de espectroscopia Raman, análises térmicas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC) e espectroscopia de ultravioleta-visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR). A estrutura cristalina monoclinica, pertencente ao grupo espacial $P2_1/a$, foi confirmada, apresentando parâmetros de rede em concordância com dados da literatura. A análise das interações intermoleculares, por meio de superfícies de Hirshfeld e cálculos de vazios cristalinos, revelou um empacotamento denso da rede, com predominância de ligações de hidrogênio $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$, interações de coordenação $\text{O}\cdots\text{Co}/\text{Co}\cdots\text{O}$ e interações eletrostáticas $\text{Rb}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{Rb}$. Cálculos periódicos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) indicaram um band gap eletrônico em torno de 3,0 eV, associado principalmente às contribuições dos orbitais d do íon Co^{2+} . A caracterização vibracional permitiu a atribuição adequada dos modos vibracionais de Raman e FT-IR a partir das unidades estruturais $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$ e Rb^+ . As análises de TG-DSC evidenciaram um evento de desidratação em aproximadamente 111 °C, com entalpia associada ao processo de desidratação. O estudo óptico revelou bandas de absorção na região UV associadas a transições de transferência de carga ligante-metal e bandas na região Vis atribuídas a transições eletrônicas $d-d$ do íon Co^{2+} , evidenciando o efeito Jahn-Teller. As regiões de absorção e janelas transmitância observadas indicam a seletividade espectral intrínseca do material, reforçando seu potencial para aplicações em filtros ópticos e sistemas fotônicos seletivos.

Palavras-chave: Crescimento de cristais, Sais de Tutton, DFT, Superfícies de Hirshfeld, Análises espectroscópicas, Filtros ópticos.

ABSTRACT

This work investigates the structural, spectroscopic, thermal, and optical properties of the $\text{Rb}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ crystal, a Tutton salt with potential application in selective optical devices. The material was synthesized by slow solvent evaporation and characterized by powder X-ray diffraction (PXRD) with Rietveld refinement, Fourier-transform infrared (FT-IR) and Raman spectroscopies, thermogravimetric and differential scanning calorimetry (TG-DSC) analyses, and ultraviolet–visible–near infrared (UV-Vis-NIR) spectroscopy. The monoclinic crystal structure, belonging to the $P2_1/a$ space group, was confirmed, with lattice parameters consistent with literature data. The analysis of intermolecular interactions, via Hirshfeld surfaces and calculations of crystal voids, revealed a dense lattice packing, predominantly governed by $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds, $\text{O}\cdots\text{Co}/\text{Co}\cdots\text{O}$ coordination interactions, and $\text{Rb}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{Rb}$ electrostatic interactions. Periodic calculations based on Density Functional Theory (DFT) indicated an electronic band gap of approximately 3.0 eV, mainly associated with the contributions of the Co^{2+} ion's d orbitals. Vibrational characterization allowed for the suitable assignment of Raman and FT-IR modes based on the structural units $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, and Rb^+ . TG-DSC analyses revealed a dehydration event at approximately 111 °C, with the associated enthalpy for the dehydration process. The optical study showed absorption bands in the UV region associated with ligand-to-metal charge transfer transitions and bands in the Vis region attributed to $d-d$ electronic transitions of the Co^{2+} ion, evidencing the Jahn-Teller effect. The observed absorption and transmittance windows indicate the material's intrinsic spectral selectivity, reinforcing its potential for applications in optical filters and selective photonic systems.

Keywords: Crystal growth, Tutton salts, DFT, Hirshfeld surfaces, Spectroscopic analyses, Optical filters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Construção de uma rede cristalina 3D (à esquerda), baseada nos vetores unitários não coplanares a , b e c , onde qualquer ponto da rede pode ser definido com o auxílio do vetor r . As três células unitárias para redes cúbicas são mostradas à direita. Adaptado de [42].	14
Figura 2. As 14 redes de Bravais possíveis	15
Figura 3. Representação da célula unitária mostrando os parâmetros de rede: comprimentos das arestas (a , b , c) e ângulos (α , β , γ).	16
Figura 4. Difração de Raio-X por um cristal	30
Figura 5. Movimentos vibracionais moleculares	33
Figura 6. Representação da curva DTA/DSC de um material hipotético.	34
Figura 7. Superfície de Hirshfeld e gráfico de impressão digital em que os contatos próximos na superfície de Hirshfeld aparecem em vermelho [176].	38
Figura 8. Superfície de Hirshfeld decomposta e gráfico de impressão digital mostrando ligações de hidrogênio C–HO. Apenas as moléculas envolvidas em ligações de hidrogênio C–HO são mostradas; todas as moléculas mostradas estão dentro de um raio de 3,0 Å da superfície. A linha diagonal mostrada no gráfico de impressão digital representa as combinações de d_i e d_e cuja soma resulta nos raios de van der Waals [176].	39
Figura 9. Esquema do procedimento experimental utilizado na síntese de cristais de RbCoSOH	41
Figura 10. (a) Padrão de DRXP refinado pelo método de Rietveld para os cristais de RbCoSOH em pó. <i>Inset</i> : Imagem de um monocristal RbCoSOH obtido por evaporação lenta do solvente. (b) Representação poliedral da célula unitária primitiva para o sal de Tutton RbCoSOH.	46
Figura 11. (a) Célula unitária primitiva do sal de Tutton RbCoSOH refinada pelo método de Rietveld. Superfícies de Hirshfeld 3D mapeadas com diferentes propriedades de interação molecular: (b) d_{norm} , (c) d_i , (d) d_e , índice de forma, e (f) curvatura.	48



Figura 12. Gráficos de <i>fingerprint</i> 2D (completos e decompostos) gerados a partir da célula unitária refinada do sal de Tutton RbCoSOH.	49
Figura 13. Vazios cristalinos dentro da célula unitária primitiva de RbCoSOH visualizados através de isosuperfícies ao longo do plano <i>c</i> e <i>a</i>	51
Figura 14. Gráficos da estrutura de bandas em função da energia para: (a) estados <i>spin-up</i> e (b) <i>spin-down</i> do cristal RbCoSOH, calculados via DFT. (c) Contribuições dos orbitais (s, p e d) em torno do band gap eletrônico através de cálculos de densidade projetada de estados.	53
Figura 15. Espectro FT-IR experimental do cristal de Tutton RbCoSOH em pó na faixa de número de onda de 4000-400 cm ⁻¹	57
Figura 16. Espectro Raman experimental do cristal de Tutton RbCoSOH em pó na faixa espectral de 50-3750 cm ⁻¹	59
Figura 17. Termogramas TG-DSC do cristal de RbCoSOH em pó.	61
Figura 18. Espectro de absorção UV-Vis-NIR de um monocristal RbCoSOH. O símbolo * (roxo) indica o efeito Jahn-Teller observado em torno de 475 nm. Inset: Espectro de transmitância óptica correspondente.	63



LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de rede relaxados calculados pelo método DFT comparados com os parâmetros de rede experimentais da literatura [158] e calculados pelo método de Rietveld para o sal de Tutton RbCoSOH	52
Tabela 2. Análises dos modos de vibração observados para o cristal de RbCoSOH : ω_{Raman} – modos Raman experimentais, ω_{IR} – modos IR experimentais, ω_{Calc} – números de onda calculados, Irrep. – representação irredutível e suas atribuições.....	54



SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	2
RESUMO.....	3
ABSTRACT	4
1. INTRODUÇÃO	10
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1 Noções básicas de cristalografia	14
2.1.1 Fundamentos da cristalografia.....	14
2.1.2 Célula unitária e parâmetros de rede	15
2.1.3 Sistema cristalino monoclinico.....	17
2.1.4 Grupos Espaciais e Simetria Cristalina	17
2.2 Métodos de crescimento de cristais	18
2.2.1 Fundamentos do crescimento cristalino	18
2.2.2 Método de evaporação lenta	19
2.2.3 Crescimento por Resfriamento Lento.....	20
2.3. Sais hidratados.....	21
2.3.1 Natureza e classificação dos hidratos cristalinos.....	21
2.3.2 Interações intermoleculares	22
2.3.3 Estabilidade térmica e processos de desidratação	23
2.3.4 Propriedades físico-químicas dos hidratos	24
2.4. Sais de Tutton	25
2.4.1 Características estruturais e composicionais	25
2.4.2 Análise cristalográfica	26
2.5. Aplicações práticas de sais de Tutton	27
2.5.1 Dispositivos opticos e fotônicos	27
2.5.2 Armazenamento termoquímico de energia.....	28
2.6. Técnicas De Caracterização.....	30
2.6.1 Difração de raios X.....	30
2.6.2 Refinamento Rietveld	31
2.6.3 Espectroscopia vibracional	32
2.6.4 Análises térmicas	33



2.6.5 Espectroscopia de absorção molecular	35
2.7. Química Computacional	36
2.7.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	36
2.7.2 Análise de superfícies de Hirshfeld e interações intermoleculares	37
2.7.3 Análise de vazios e empacotamento cristalino	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1. Crescimento dos Cristais	41
3.2. Técnicas de Caracterização	41
3.2.1. Difração de Raios-X de Pó (PXRD).....	42
3.2.2. FT-IR	42
3.2.3. Espectroscopia Raman.....	42
3.2.4. TG-DSC.....	43
3.2.5. Espectroscopia UV-Vis-NIR	43
3.3. Métodos computacionais.....	43
3.3.1. Análise das superfícies de Hirshfeld e voids	43
3.3.2. Cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1. Obtenção da amostra e análise estrutural.....	45
4.2. Estudos computacionais a partir de superfícies de Hirshfeld e vazios cristalinos	47
4.3. Estudos Teóricos via DFT.....	51
4.4. Teoria de Grupo e Caracterização Vibracional	53
4.5. Espectroscopia FT-IR	56
4.6. Espectroscopia Raman	58
4.7. Análise Termogravimétrica e Calorimétrica (TG-DSC)	59
4.8. Espectroscopia UV-Vis-NIR	61
CONCLUSÃO.....	64
REFERENCIAS	66

1. INTRODUÇÃO

Os sais de Tutton constituem uma classe importante de compostos cristalinos inorgânicos nomeados em homenagem ao químico britânico Alfred Edwin Howard Tutton, que foi pioneiro em seu estudo sistemático no século XIX [1]. Pertencem a uma família de sais duplos hexahidratados, caracterizados pela fórmula geral $M_2M'(XO_4)_2(H_2O)_6$ [2,3]. Nesta composição, M corresponde a cátions monovalentes como NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , ou Cs^+ ; M' representa cátions divalentes como Mg^{2+} , V^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , ou Zn^{2+} . Elementos de alto estado de oxidação, como S^{6+} ou Se^{6+} , normalmente ocupam X [4,5]. Esses compostos cristalizam no sistema monoclinico do grupo espacial $P2_1/a$ ou $P2_1/c$ (a depender dos critérios durante a resolução estrutural), formando sólidos prismáticos com propriedades físico-químicas notáveis [6].

Entre os vários membros desta família, a composição $Rb_2Co(SO_4)_2(H_2O)_6$ destaca-se pelas suas propriedades ópticas promissoras [7,8]. A presença de íons Co^{2+} em um ambiente octaédrico permitem a absorção seletiva de luz na região visível, tornando-o um candidato atraente para aplicações em filtros ópticos [9–11]. Os cristais de Tutton, como o $Rb_2Co(SO_4)_2(H_2O)_6$, enfrentam desafios como instabilidade térmica e degradação a temperaturas superiores a 383 K. Essas limitações podem ser abordadas por meio de estratégias de modificação estrutural (por exemplo, combinação de cátions), revestimento (encapsulamento) e até mesmo abordagens de síntese personalizadas. Essas possibilidades destacam a importância de uma compreensão mais profunda das propriedades fundamentais do material antes da implementação de tais modificações [12].

A interação intrínseca entre composição química, estrutura cristalina e desempenho óptico nos sais de Tutton permanece pouco compreendida [13,14]. Embora as bandas de absorção características dos íons de Co^{2+} em geometria octaédrica estão bem documentados [15,16], o efeito de modificações estruturais, como a substituição parcial de Rb^+ com outros cátions alcalinos ou introdução controlada de impurezas, e a seletividade espectral não foi suficientemente explorada. Essa lacuna de conhecimento limita o projeto de filtros ópticos com respostas espectrais ajustáveis, que

são essenciais para aplicações avançadas, como detecção de luz polarizada, juntamente com bloqueio seletivo de comprimento de onda [12,17,18].

Nesse cenário, a química computacional surge como uma ferramenta indispensável, oferecendo *insights* sobre a estrutura eletrônica, propriedades espectroscópicas e estabilidade térmica de um material [19]. Embora os métodos experimentais convencionais enfrentem limitações em termos de custo, tempo e resolução estrutural, as simulações computacionais permitem a investigação sistemática das relações estrutura-propriedade em nanoescala [20,21]. A teoria do funcional da densidade (DFT) tem se mostrado particularmente valiosa para esses estudos, permitindo a previsão precisa de configurações eletrônicas e características vibracionais por meio de cálculos de primeiros princípios [22,23]. A capacidade do DFT de modelar propriedades do estado fundamental pode esclarecer o papel do íon Co^{2+} no ambiente de coordenação e sua influência no comportamento óptico [24]. Além disso, simulações de dinâmica molecular complementam a DFT, ajudando a entender os mecanismos de degradação térmica e a estabilidade estrutural sob condições ambientais variadas [25,26].

Complementando essas abordagens, a análise de superfície de Hirshfeld e a identificação de vazios (espaços livres) dentro da estrutura cristalina fornecem informações valiosas sobre interações intermoleculares e empacotamento atômico [27–29]. As superfícies de Hirshfeld, obtidas através da partição da densidade eletrônica total em contribuições atômicas, permitem um mapeamento preciso das regiões de contato entre diferentes componentes estruturais, incluindo íons metálicos (Rb^+ e Co^{2+}), grupos sulfato $[\text{SO}_4]^{2-}$, e moléculas de H_2O coordenadas [30,31]. Esta análise ajuda a elucidar como a polarização eletrônica e a redistribuição da densidade de carga afetam a absorção seletiva de luz [32,33], uma vez que as interações entre os íons M' e seus ligantes determinam o observado *d-d* transições no espectro ultravioleta-visível (UV-vis).

Os vazios na estrutura cristalina também exercem um papel relevante na estabilidade e funcionalidade do material [34,35]. No sal $\text{Rb}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, a presença de canais ou cavidades na rede cristalina pode influenciar diretamente a difusão de moléculas de água durante processos de aquecimento ou dessecação, afetando a resposta



óptica e o desempenho do material em aplicações de filtragem óptica sob diferentes condições ambientais [18]. Ferramentas como o CrystalExplorer podem quantificar a porcentagem de volume vazio na célula unitária e prever como a perda de H₂O ou a inserção de uma molécula hospedeira pode alterar a estrutura e, consequentemente, as propriedades de interesse [34]. A identificação de vazios abre então caminho para estratégias de engenharia de materiais, onde a incorporação de moléculas orgânicas ou inorgânicas pode melhorar a estabilidade térmica sem comprometer a translucidez óptica ou a seletividade espectral [36–38].

A integração de abordagens computacionais avançadas com técnicas experimentais convencionais constitui uma tática valiosa para enfrentar os desafios atuais. Uma análise detalhada das superfícies e vazios de Hirshfeld pode dar suporte a um projeto racional de materiais com estabilidade aprimorada e desempenho óptico controlado [34,39]. Tal metodologia convergente não apenas facilitaria o avanço dos cristais Tutton para aplicações práticas em dispositivos ópticos, mas também estabeleceria um exemplo para o desenvolvimento de novos materiais funcionais baseados nos sais da família Tutton.

Embora alguns estudos tenham investigado o comportamento óptico do íon Co²⁺ à base de sais de Tutton [1,9,13], a maioria se concentrou em medições espectroscópicas isoladas sem correlacioná-las a características estruturais detalhadas, como vazios ou interações intermoleculares. Além disso, o uso combinado de dados experimentais, simulações DFT e análise de superfície de Hirshfeld permanece subexplorado neste contexto.

Neste trabalho, as relações estrutura-propriedade são investigadas, principalmente para elucidar a correlação entre o empacotamento cristalino e a estrutura eletrônica e seu impacto na resposta óptica do Rb₂Co(SO₄)₂(H₂O)₆. Para tanto, monocristais foram crescidos utilizando o método de evaporação lenta de solventes, seguido de um estudo experimental abrangente de suas propriedades estruturais, térmicas, vibracionais e ópticas. A análise de superfície de Hirshfeld e os cálculos de vazios forneceram uma visão geral das interações intermoleculares e do empacotamento



da rede, enquanto os cálculos DFT apoiaram uma descrição precisa dos modos normais de vibração observados nos espectros experimentais FT-IR e Raman, bem como a caracterização da estrutura da banda eletrônica.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os sais de Tutton representam uma classe de materiais cristalinos hidratados que se destacam devido às suas propriedades estruturais e potencial para aplicações tecnológicas diversificadas. Estes compostos, caracterizados pela fórmula geral $M_2M'(XO_4)_2 \cdot 6H_2O$, combinam simplicidade estrutural com complexidade nas interações intermoleculares, resultando em propriedades ópticas, térmicas e mecânicas distintas [40].

2.1 Noções básicas de cristalografia

2.1.1 Fundamentos da cristalografia

Essas propriedades são particularmente relevantes para aplicações em dispositivos ópticos seletivos, como filtros espectrais, onde a posição e a largura das bandas de absorção são parâmetros críticos. De forma simples, cristais podem ser conceituados como materiais que exibem uma ordem que se propaga por longas distâncias. Neles, átomos, íons ou moléculas ficam dispostos em padrões regulares que se repetem pelo material todo [41]. Essa organização periódica fornece aos materiais cristalinos propriedades anisotrópicas únicas; isso significa que as diferentes direções no cristal podem mostrar comportamentos variados quando se trata de características mecânicas, ópticas e térmicas, a figura a seguir apresenta uma rede cristalina 3D.

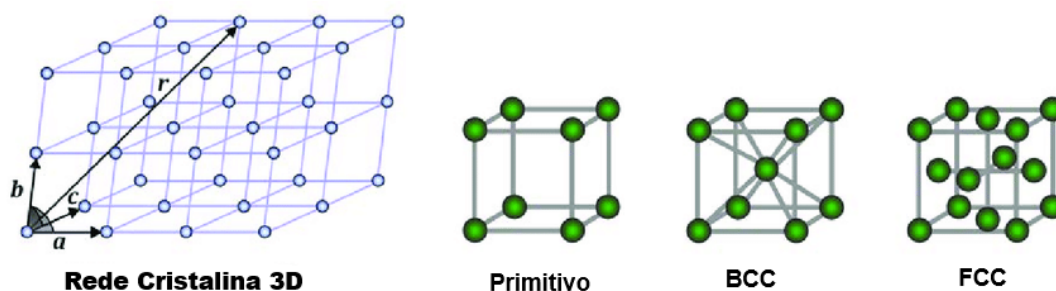


Figura 1. Construção de uma rede cristalina 3D (à esquerda), baseada nos vetores unitários não coplanares a , b e c , onde qualquer ponto da rede pode ser definido com o auxílio do vetor r . As três células unitárias para redes cúbicas são mostradas à direita. Adaptado de [42].

O conceito de rede cristalina aparece devido à repetição estrutural presente nos cristais. Ela funciona como um esquema matemático para descrever essa repetição espacial dos átomos. As redes de Bravais, ilustradas na Figura 2, correspondem aos arranjos espaciais fundamentais de pontos que definem a periodicidade do cristal. Cada ponto da rede representa uma posição com ambiente atômico equivalente, servindo como o esqueleto geométrico que define a organização da estrutura cristalina completa. [43,44]. Compreender essa disposição é essencial para explicar as propriedades avançadas dos cristais e estabelecer como as estruturas estão ligadas às suas características.

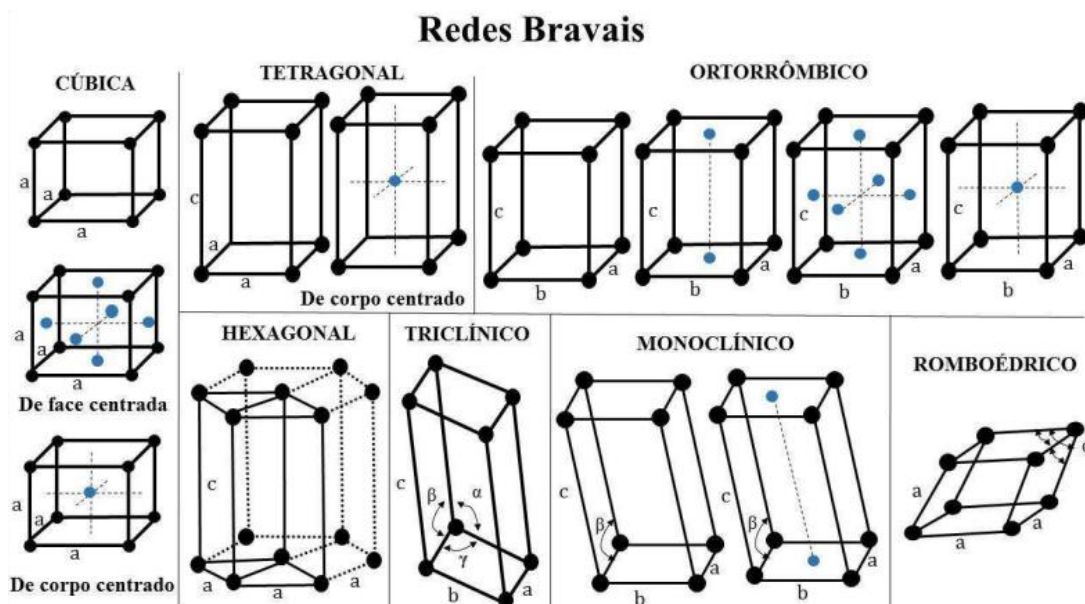


Figura 2. As 14 redes de Bravais possíveis

2.1.2 Célula unitária e parâmetros de rede

A célula unitária, ilustrada na Figura 3, representa a menor unidade estrutural que, quando repetida por operações de translação nos três eixos cristalográficos, reconstrói completamente a estrutura cristalina. Esta unidade encapsula toda a informação sobre a simetria, composição e arranjo atômico do cristal, funcionando como uma base cujo empilhamento ordenado gera o cristal macroscópico [45,46]. A definição

precisa da célula unitária requer a especificação de seis parâmetros independentes que caracterizam completamente sua geometria tridimensional.

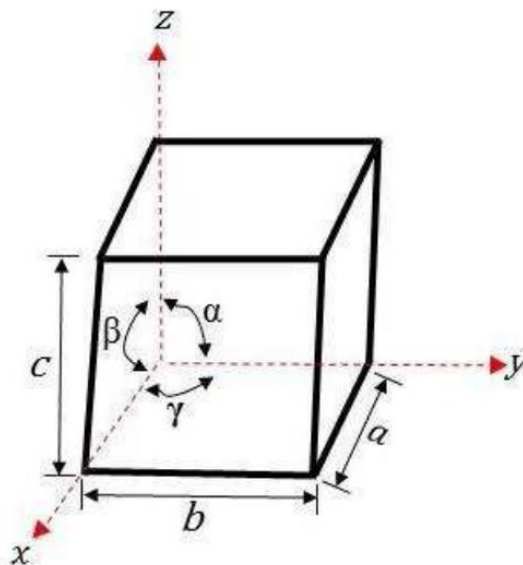


Figura 3. Representação da célula unitária mostrando os parâmetros de rede: comprimentos das arestas (a , b , c) e ângulos (α , β , γ).

Os parâmetros de rede constituem as grandezas fundamentais que quantificam as dimensões e orientações da célula unitária. Os três comprimentos das arestas, designados convencionalmente como a , b e c , definem o tamanho da célula unitária, enquanto os três ângulos α , β e γ especificam as orientações relativas entre estas arestas [45,46]. A determinação experimental precisa destes parâmetros, tipicamente realizada através de técnicas de difração de raios X (DRX), fornece informações cruciais sobre a estrutura cristalina e permite o cálculo de propriedades derivadas como densidade teórica, volume molar e coeficientes de empacotamento [47].

Os parâmetros da rede são importantes não apenas para descrever a estrutura, mas também afetam características físicas como compressibilidade, expansão quando aquecido e comportamento óptico. Mudanças nesses parâmetros, causadas por trocas de elementos semelhantes ou variações de temperatura e pressão, resultam em mudanças visíveis nas propriedades do material [48].



2.1.3 Sistema cristalino monoclinico

O sistema cristalino monoclinico tem uma posição intermédia em simetria entre os sistemas de alta simetria (cúbico, hexagonal, tetragonais, ortorrômbico) e os de baixa simetria (triclínico). É marcado pela presença de um único eixo duplo de simetria (ou plano de simetria perpendicular), o que faz com que a célula unitária tenha dois dos três ângulos restringidos a 90° , e o terceiro (β) com um valor diferente [49]. Esta configuração geométrica específica confere ao sistema monoclinico características estruturais que influenciam as propriedades físicas dos materiais que nele cristalizam.

Uma convenção cristalográfica impõe que o eixo único (eixo de simetria dupla) seja designado como eixo b , com o único ângulo não-ortogonal da célula unitária sendo o ângulo β . Essa escolha convenção facilita a comparação de estruturas monoclinicas diferentes e estabelece um referencial de conversão para a descrição cristalográfica [50]. O sistema monoclinico apresenta duas redes de Bravais possíveis: a primitiva (P) e a base-centrada (C), cada uma com características de empacotamento distintas que afetam a densidade e estabilidade do cristal [51,52].

Os sais de Tutton cristalizam exclusivamente no sistema monoclinico devido à natureza específica das interações intermoleculares e aos requisitos geométricos impostos pela coordenação octaédrica dos íons metálicos divalentes. A simetria monoclinica permite a acomodação dos fragmentos moleculares $[M'(H_2O)_6]^{2+}$, $(XO_4)^{2-}$ e M^+ através de um arranjo que maximiza as interações estabilizantes enquanto minimiza as repulsões [40,53]. Esta adaptação estrutural resulta em uma estrutura cristalina que confere estabilidade térmica e mecânica aos sais de Tutton.

2.1.4 Grupos Espaciais e Simetria Cristalina

A ideia de grupo espacial é um desenvolvimento de grupos tridimensionais de simetria pontual, onde se somam a estes elementos de simetria que incluem operações de translação, bem como rotações e reflexões. A classificação total das possíveis simetrias dentro do espaço tridimensional resulta em precisamente 230 grupos espaciais

distintos, cada um denotando um conjunto único de operações de simetria entre posições equivalentes na estrutura cristalina [21]. Esta classificação sistemática fornece o referencial teórico fundamental para a descrição e análise de todas as estruturas cristalinas possíveis.

Os sais de Tutton pertencem invariavelmente ao grupo espacial $P2_1/a$ (número 14 na notação internacional), que combina elementos de simetria característicos do sistema monoclinico. Este grupo espacial inclui um eixo helicoidal duplo (2_1) paralelo ao eixo b , planos de deslizamento perpendiculares a este eixo, e centros de inversão localizados em posições específicas da célula unitária [54,55]. A presença de tais elementos de simetria coloca certas restrições nas posições potenciais dos átomos, com apenas um número restrito de sítios cristalográficos independentes sendo resolvíveis experimentalmente. É importante destacar que alguns pesquisadores ao resolverem a estrutura dos sais de Tutton invertem as posições dos parâmetros de rede a e c . Por isto, alguns trabalhos da literatura reportam o grupo espacial $P2_1/c$, mas essa diferença decorre exclusivamente da escolha dos eixos cristalográficos durante o processo de resolução estrutural, resultando em descrições equivalentes do arranjo atômico [14,56].

A simetria $P2_1/a$ gera múltiplas implicações para as propriedades físicas dos sais de Tutton. A presença de centros de inversão, por exemplo, elimina propriedades como piezoelectricidade e piroelectricidade, enquanto permite a existência de comportamento centrossimétrico nas propriedades ópticas lineares [57]. Os tipos de penetração e os eixos helicoidais determinam relações determinadas entre as orientações moleculares, influenciando o padrão de interação intermolecular e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas e térmicas do material [58].

2.2 Métodos de crescimento de cristais

2.2.1 Fundamentos do crescimento cristalino

O crescimento de cristais é um processo físico-químico altamente complexo que envolve uma passagem ordenada da fase desorganizada (líquida, gasosa ou sólida amorfa) para uma fase organizada cristalina [14]. O processo fundamental regula não



apenas a formação natural de minerais e biominerais, mas também é uma base tecnológica para o crescimento de materiais cristalinos de propriedades controladas para aplicação de uso específico [59]. A otimização do crescimento cristalino é essencial porque a qualidade morfológica e estrutural influencia diretamente o desempenho dos materiais em aplicações ópticas e eletrônicas, especialmente naquelas baseadas em seletividade espectral ou respostas eletrônicas sensíveis à organização cristalina [60–62].

O crescimento cristalino a partir de soluções aquosas é o método mais extensamente desenvolvido para a síntese de sais hidratados devido à sua facilidade regular de síntese e à sua capacidade de produzir cristais de boa qualidade em condições ambiente. O processo é baseado no controle do estado preciso da supersaturação da solução, condição termodinâmica necessária para que a cristalização seja energeticamente favorável [24,63]. A supersaturação pode ser alcançada por meio de vários processos, como evaporação do solvente, mudanças de temperatura, variação de pH ou adição de precipitantes, cada um com vantagens particulares em relação às propriedades químicas do material-alvo.

2.2.2 Método de evaporação lenta

A evaporação lenta do solvente tem sido a técnica mais eficaz e popular para o crescimento de cristais da família sais de Tutton, e é um dos métodos mais relatados na literatura [64]. Trata-se de uma técnica que envolve a concentração gradual do soluto por meio da evaporação do solvente, de modo que o sistema atinja o estado de supersaturação lenta e contínuo. A taxa de evaporação também é crítica para o sucesso da técnica, pois uma evaporação muito rápida pode causar nucleação excessiva e o crescimento de pequenos cristais, enquanto uma evaporação muito lenta pode não causar supersaturação suficiente para resultar em cristalização [65,66].

O procedimento experimental típico envolve a preparação de uma solução saturada ou ligeiramente supersaturada do sal de Tutton desejado em condições ambiente, seguida pela transferência da solução para um recipiente com grande área superficial [67]. A taxa de evaporação é controlada pela cobertura parcial do recipiente



com filmes perfurados, tecidos ou outras membranas semipermeáveis através das quais o vapor de água pode passar de forma controlada. O tempo de cristalização não é fixo, variando de acordo com as propriedades da solução e as condições ambientais. Umidade mais baixa, temperatura mais alta, volumes menores e maior área superficial geralmente aceleram a cristalização [66,68].

As vantagens do método de evaporação lenta incluem a simplicidade do equipamento necessário, a capacidade de produzir cristais bem formados e livres de defeitos estruturais, e a possibilidade de crescer cristais com morfologias específicas através do controle das condições de supersaturação [69]. As limitações incluem a formação ocasional de cristais pequenos nas paredes do recipiente e a variabilidade na taxa de evaporação devido a flutuações nas condições ambientais.

2.2.3 Crescimento por Resfriamento Lento

O método de resfriamento lento explora a dependência da solubilidade com a temperatura, característica termodinâmica fundamental da maioria dos sais inorgânicos. Este método é efetivo para compostos que apresentam uma variação significativa de solubilidade com a temperatura, permitindo o controle preciso da supersaturação através de mudanças térmicas programadas [70]. O princípio básico envolve a preparação de uma solução saturada ou ligeiramente supersaturada a temperatura elevada, seguida por um resfriamento controlado que reduz a solubilidade e induz condições de supersaturação favoráveis à cristalização.

Para os sais de Tutton, a temperatura inicial típica situa-se entre 45°C e 75°C, temperaturas suficientemente elevadas para aumentar a solubilidade sem causar decomposição térmica do material [71]. O resfriamento deve ser realizado de forma lenta e controlada, tipicamente a taxas entre 0,5°C e 2°C por hora, para evitar nucleação excessiva e permitir o crescimento de cristais bem desenvolvidos [72]. O controle térmico pode ser conseguido através de banhos termostáticos, fornos programáveis ou simplesmente através do uso de recipientes isolados termicamente que permitem resfriamento lento por perda de calor para o ambiente.



A principal vantagem do método de resfriamento lento reside na possibilidade de controle preciso da taxa de supersaturação através do programa de temperatura, permitindo a otimização das condições de crescimento para diferentes materiais [73]. Este método é útil quando combinado com outras técnicas, como agitação suave ou semeadura com pequenos cristais, para induzir nucleação controlada em momentos específicos do processo de resfriamento. As limitações incluem a necessidade de equipamentos de controle térmico e a possibilidade de formação de gradientes de temperatura na solução que podem causar nucleação heterogênea [74].

2.3. Sais hidratados

2.3.1 Natureza e classificação dos hidratos cristalinos

Os sais hidratados são uma categoria de cristais onde moléculas de água são incorporadas na estrutura cristalina e estabelecem interações específicas com os componentes iônicos que estabilizam o arranjo tridimensional. A água de coordenação, nome dado a essas moléculas de água estruturalmente incorporadas, é do todo distinta da água fisicamente adsorvida ou aprisionada, pois sua extração está associada a profundas alterações na estrutura cristalina e, frequentemente, ao depósito de fases cristalinas distintas [75,76]. A estrutural incorporação de água confere aos hidratos propriedades físicas e químicas que os distinguem tanto dos sais anidros equivalentes quanto das misturas físicas sal e água [77,78].

A classificação dos hidratos cristalinos baseia-se na natureza das interações estabelecidas pelas moléculas de água com os componentes iônicos da estrutura. A água coordenada estabelece ligações direcionais com cátions metálicos, formando complexos de coordenação estáveis que influenciam diretamente a geometria local e a estabilidade termodinâmica do hidrato [76,79]. A água intersticial, por outro lado, ocupa cavidades ou canais na estrutura cristalina, estabilizando o arranjo através de redes extensas de ligações de hidrogênio com ânions e outras moléculas de água. Esta distinção é fundamental para compreender o comportamento térmico dos hidratos, pois diferentes

tipos de água apresentam energias de remoção características que se manifestam como etapas distintas nos processos de desidratação [80,81].

A estequiometria dos hidratos cristalinos reflete o equilíbrio entre as forças atrativas que favorecem a incorporação de água e as limitações estéricas impostas pela geometria da rede cristalina. Os sais de Tutton, com sua estequiometria invariável de seis moléculas de água por unidade de fórmula, exemplificam como a coordenação octaédrica preferencial dos cátions divalentes de metais de transição governa a composição do hidrato [40,53]. Esta coordenação específica resulta em uma estrutura molecular bem definida onde as seis moléculas de água formam a primeira esfera de coordenação do cátion metálico, estabelecendo um arranjo geométrico que maximiza as interações metal-ligante enquanto permite a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares estabilizantes [33,40].

2.3.2 Interações intermoleculares

As interações intermoleculares presentes nas formas hidratadas consistem principalmente em redes de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, que desempenham papel central na estabilidade das fases cristalinas. Essas interações controlam não apenas a organização tridimensional da estrutura, mas também influenciam diretamente nas propriedades térmicas, mecânicas e ópticas, uma vez que pequenas alterações na rede de ligações podem modificar a resposta do material a estímulos externos [82–85]. A força e direção dessas ligações de hidrogênio definem a temperatura de desidratação, reversibilidade do processo de hidratação/desidratação, e estabilidade mecânica do cristal para diferentes condições do ambiente.

A análise detalhada das interações intermoleculares em sais de Tutton revela que as ligações de hidrogênio $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ constituem os principais contatos destes cristais, demonstrando sua importância fundamental na manutenção da estabilidade estrutural [86,87]. Estas interações estabelecem uma rede tridimensional que conecta os fragmentos moleculares $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $(\text{XO}_4)^{2-}$ e M^+ em uma estrutura coesa. A geometria específica destas ligações de hidrogênio, caracterizada por distâncias e

ângulos bem definidos, pode ser correlacionada com a estabilidade térmica e a energia de desidratação do material [87,88].

As interações de van der Waals, embora individualmente mais fracas que as ligações de hidrogênio, também contribuem para a estabilidade total da estrutura Tutton através de seu grande número e distribuição espacial uniforme. Em sais de Tutton contendo cátions amônio, as interações $H \cdots H$ entre grupos NH_4^+ e moléculas de água representam aproximadamente 25% das interações intermoleculares totais [89]. Esta contribuição substancial das forças dispersivas influencia propriedades como compressibilidade, módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica, estabelecendo uma base microscópica para a compreensão do comportamento mecânico macroscópico.

2.3.3 Estabilidade térmica e processos de desidratação

O comportamento térmico dos sais hidratados constitui uma propriedade fundamental que implica no seu uso tecnológico, como em aplicações que envolvem variações de temperatura ou armazenamento de energia térmica. A desidratação térmica procede através de uma série de etapas bem definidas, cada uma correspondendo à remoção de moléculas de água com ambientes químicos específicos [90,91]. A temperatura na qual cada etapa de desidratação ocorre reflete a energia de ligação das moléculas de água correspondentes, fornecendo informações úteis sobre a hierarquia de estabilidade dos diferentes tipos de água na estrutura cristalina.

Para os sais de Tutton, a desidratação térmica típica procede através de três etapas principais, refletindo a existência de três pares de moléculas de água com ambientes ligeiramente diferentes dentro da coordenação octaédrica do cátion metálico [38]. Estudos termoanalíticos demonstram que a primeira etapa de desidratação tende a ocorrer em temperaturas mais baixas (60–90 °C), envolvendo a remoção das moléculas de água mais fracamente ligadas, usualmente aquelas participando de menor número de ligações de hidrogênio [32,73]. Etapas subsequentes (acima de 100–120 °C) removem progressivamente as moléculas mais fortemente coordenadas ao cátion divalente,



exigindo maiores energias de ativação. Esse padrão é amplamente relatado para diversos Tutton, incluindo os sais de Ni^{2+} e Mg^{2+} [32,56,92].

A reversibilidade do processo de desidratação constitui uma característica crucial para aplicações em armazenamento de energia térmica, onde ciclos repetidos de hidratação/desidratação devem manter a integridade estrutural e a capacidade de armazenamento energético [93,94]. A maioria dos sais de Tutton exibe reversibilidade em condições controladas de temperatura e pressão parcial de vapor de água, permitindo a regeneração completa ou quase total da fase hexahidratada a partir do sal anidro ou parcialmente desidratado. Esta reversibilidade baseia-se na manutenção da estrutura básica da rede cristalina durante a desidratação, onde a remoção da água resulta em contração da célula unitária sem colapso completo da estrutura cristalina [95–97].

2.3.4 Propriedades físico-químicas dos hidratos

As propriedades físico-químicas dos sais hidratados diferem marcadamente daquelas dos correspondentes sais anidros, refletindo a influência fundamental da água de coordenação sobre o comportamento macroscópico do material. A solubilidade em água representa uma das propriedades mais distintivas, onde os hidratos frequentemente apresentam solubilidade muito superior àquela dos sais anidros correspondentes devido à facilidade de solvatação das espécies já hidratadas [76]. Este comportamento tem implicações importantes para processos de recristalização e purificação, onde o controle da hidratação pode ser usado para modular a solubilidade e facilitar a separação de impurezas.

A higroscopicidade, ou tendência de absorver água da atmosfera, constitui outra propriedade característica que conduz o comportamento dos hidratos em diferentes condições ambientais. Sais anidros correspondentes a hidratos estáveis frequentemente exibem higroscopicidade pronunciada, absorvendo vapor de água até reconstituir a fase hidratada original [90,98]. Esta propriedade pode ser explorada tecnologicamente em aplicações como controle de umidade ou armazenamento de energia, mas também requer considerações especiais para o manuseio e armazenamento dos materiais.



As propriedades ópticas dos hidratos também diferem daquelas dos sais anidros, como no caso de sais contendo íons de metais de transição cromóforos. A coordenação octaédrica da água aos íons metálicos resulta em desdobramentos específicos dos orbitais d presentes no metal de transição, gerando espectros de absorção eletrônica característicos que conferem cores distintas aos diferentes hidratos [99,100]. Para os sais contendo Co^{2+} , por exemplo, a coordenação octaédrica resulta em uma coloração vermelho escuro característica que difere marcadamente da coloração azul típica da coordenação tetraédrica [101–103]. Esta dependência das propriedades ópticas com o estado de hidratação constitui a base para aplicações em sensores de umidade e dispositivos de mudança de cor termicamente ativados.

2.4. Sais de Tutton

2.4.1 Características estruturais e composicionais

Os sais de Tutton constituem uma família estruturalmente coerente de duplos sulfatos hexahidratados que cristalizam invariavelmente no sistema monoclínico ($P2_1/a$ ou $P2_1/c$) estabelecendo uma estrutura que se mantém consistente ao longo de uma ampla gama de substituições catiônicas [104,105]. Esta constância estrutural reflete a estabilidade termodinâmica do arranjo periódico específico que caracteriza estes materiais, onde três tipos distintos de fragmentos moleculares - cátions monovalentes, complexos octaédricos hexahidratados e ânions sulfato tetraédricos - se organizam em um padrão tridimensional otimizado que maximiza as interações atrativas enquanto minimiza as repulsões eletrostáticas e estéricas.

A fórmula geral $\text{M}_2\text{M}'(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fornece uma versatilidade composicional que permite a incorporação de uma grande variedade de cátions monovalentes (alcalinos, amônio) e divalentes (metais de transição, alcalino-terrosos), bem como diferentes ânions calcogênicos (sulfato, selenato) [9,106]. Esta flexibilidade composicional, combinada com a rigidez estrutural, cria oportunidades para a cristalografia e engenharia de materiais através de substituições isomórficas controladas. A capacidade de formar soluções sólidas completas entre diferentes sais de Tutton permite o ajuste fino

de propriedades ópticas, magnéticas e térmicas através do controle preciso da composição química [6,10,24,91].

A estrutura molecular dos sais de Tutton baseia-se na organização hierárquica de unidades estruturais que mantêm sua identidade individual enquanto participam de uma rede cooperativa de interações intermoleculares. Os complexos $[M'(H_2O)_6]^{2+}$ constituem as unidades estruturais fundamentais, onde o cátion metálico divalente é coordenado por seis moléculas de água em uma geometria octaédrica que pode apresentar distorções sutis dependendo das características eletrônicas específicas do íon metálico [23,107]. Esta coordenação determina as propriedades eletrônicas e magnéticas locais do material, influenciando características macroscópicas como cor, comportamento magnético e propriedades ópticas não-lineares.

2.4.2 Análise cristalográfica

A estrutura cristalina dos sais de Tutton pode ser compreendida como um arranjo otimizado de camadas alternadas onde diferentes tipos de fragmentos moleculares se organizam para maximizar a eficiência de empacotamento e a estabilidade energética total. A análise cristalográfica detalhada revela que os complexos octaédricos $M'(H_2O)_6]^{2+}$ se dispõem em camadas paralelas aos planos cristalográficos definidos pelos eixos a e c , com os cátions monovalentes e ânions sulfato ocupando os espaços intercamadas de forma a estabelecer neutralidade elétrica e maximizar as interações estabilizantes [108,109]. Esta organização em camadas contribui para a estabilidade mecânica dos cristais e influencia propriedades anisotrópicas como clivagem e propriedades ópticas.

Os parâmetros de rede dos sais de Tutton mostram correlações sistemáticas com as propriedades dos cátions constituintes, como os raios iônicos e as massas atômicas. O efeito do tamanho do cátion monovalente manifesta-se principalmente nas dimensões da célula unitária, onde cátions maiores como Rb^+ e Cs^+ resultam em expansão isotrópica da rede cristalina comparativamente aos análogos contendo K^+ ou NH_4^+ [6,108]. Esta expansão não é meramente uma dilatação geométrica, mas envolve reorganizações sutis



das interações intermoleculares que podem afetar propriedades como compressibilidade, coeficiente de expansão térmica e módulos elásticos.

A influência do cátion divalente sobre os parâmetros estruturais é ainda mais pronunciada, refletindo não apenas diferenças de tamanho iônico, mas também efeitos eletrônicos específicos relacionados à configuração *d* dos íons metálicos. O efeito Jahn-Teller, evidente em complexos de Cu^{2+} , resulta em distorções detectáveis da geometria octaédrica que se manifestam como alterações nos parâmetros de rede e desvios da simetria ideal [110,111]. Estas distorções têm implicações importantes para as propriedades ópticas e magnéticas, criando desdobramentos adicionais nos níveis de energia eletrônicos que podem ser explorados em aplicações específicas.

2.5. Aplicações práticas de sais de Tutton

2.5.1 Dispositivos ópticos e fotônicos

Os sais de Tutton emergem como materiais promissores para uma ampla gama de aplicações ópticas e fotônicas devido à combinação de propriedades que incluem transparência seletiva em diferentes regiões espectrais, estabilidade térmica adequada para operação em condições ambiente, e facilidade de processamento através de técnicas de crescimento cristalino convencionais. A presença de íons de metais de transição cromóforos, como Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{2+} , confere características de absorção óptica específicas que podem ser exploradas no desenvolvimento de filtros espectrais com propriedades de transmissão seletivas [112–114]. Estas características fazem dos sais de Tutton candidatos ideais para aplicações que requerem controle preciso da transmissão espectral em diferentes regiões do espectro eletromagnético.

O desenvolvimento de filtros UV-B para proteção contra radiação solar representa uma das aplicações mais promissoras dos sais de Tutton dopados com íons específicos. A capacidade destes materiais de bloquear radiação ultravioleta prejudicial (280-320 nm) enquanto mantêm transparência em outras regiões espectrais os torna úteis para aplicações de proteção em sistemas ópticos sensíveis à radiação UV [115,116]. A estabilidade fotoquímica dos sais de Tutton sob exposição prolongada à radiação UV,

combinada com sua resistência à degradação térmica em condições operacionais típicas, assegura desempenho consistente ao longo de períodos prolongados de uso [18,33,117].

A tecnologia *solar-blind* representa outra área de aplicação estratégica onde os sais de Tutton demonstram vantagens competitivas significativas. Detectores *solar-blind* são cruciais em sistemas militares de detecção de mísseis e ameaças, onde a capacidade de detectar radiação UV específica (tipicamente 200-280 nm) enquanto rejeitam completamente a radiação solar Vis é essencial para operação confiável [118,119]. Os sais de Tutton adequadamente formulados podem fornecer as características espectrais necessárias, combinando alta transmissão na região UV de interesse com bloqueio efetivo dos comprimentos de onda interferentes [12,18]. A estabilidade térmica destes materiais permite operação em ambientes militares exigentes sem degradação significativa do desempenho.

Para uso como filtros ópticos, os sais de Tutton apresentam uma grande vantagem sobre os vidros dopados tradicionais em relação à seletividade do espectro e à conveniência de ajustar as propriedades por meio da variação da composição [14,120]. A capacidade de cristalizar em tamanhos adequados usando métodos de solução simples representa uma vantagem de custo em comparação com materiais processados em alta temperatura ou com métodos avançados de deposição [121,122].

2.5.2 Armazenamento termoquímico de energia

O armazenamento termoquímico de energia (TCES) baseado em sais hidratados representa uma tecnologia emergente com potencial para revolucionar sistemas de aquecimento residencial e industrial através da capacidade de armazenar energia térmica sem perdas por períodos prolongados. Os sais de Tutton apresentam características atrativas para aplicações TCES devido à sua capacidade de armazenar e liberar grandes quantidades de energia através de ciclos reversíveis de hidratação/desidratação [123,124]. A reação endotérmica de desidratação permite o armazenamento de energia térmica na forma de ligações químicas, enquanto a reação exotérmica de reidratação libera esta energia de forma controlada quando necessário.



A densidade energética teórica dos sais de Tutton para aplicações TCES situa-se tipicamente entre 0,8 e 1,5 GJ/m³ (sendo o ideal acima de 1,3 GJ/m³), valores comparáveis ou superiores aos obtidos com outros materiais de armazenamento térmico [125,126]. Esta alta densidade energética deriva da entalpia significativa associada aos processos de hidratação/desidratação, que envolve não apenas a energia de vaporização da água, mas também as energias de coordenação metal-ligante e as interações intermoleculares na rede cristalina. A capacidade de operar em temperaturas relativamente baixas (60-120°C) torna os sais de Tutton compatíveis com fontes de calor residual industrial e sistemas de aquecimento solar de baixa temperatura [4,6].

O desenvolvimento de formulações otimizadas de sais de Tutton para aplicações TCES requer o atendimento de critérios específicos de desempenho que incluem temperatura de desidratação abaixo de 120°C, densidade energética mínima de 1,3 GJ/m³, ciclabilidade superior a 10 ciclos sem degradação significativa, e temperatura de hidratação acima de 50°C para liberação eficiente de energia [91,127]. Sais de Tutton mistos, como $K_2Mn_{0,03}Ni_{0,97}(SO_4)_2(H_2O)_6$, demonstram características superiores aos sais puros, sugerindo que a otimização composicional através de substituições controladas pode levar ao desenvolvimento de materiais com desempenho aprimorado para aplicações específicas [38,117].

No contexto de armazenamento termoquímico de energia, os sais de Tutton competem com uma gama de materiais incluindo outros hidratos salinos, zeólitas, e materiais que apresentam transformações de fase. A principal vantagem dos sais de Tutton reside na combinação de alta densidade energética com estabilidade química e facilidade de manuseio [5,128]. Comparativamente a materiais como $LiCl \cdot H_2O$, os sais de Tutton oferecem menor corrosividade e maior estabilidade térmica, enquanto mantêm densidades energéticas competitivas. Em relação às zeólitas, os sais de Tutton apresentam capacidades de armazenamento de água superiores e cinética de hidratação/desidratação mais rápida devido à natureza molecular das interações água-sal [4,6].

2.6. Técnicas De Caracterização

2.6.1 Difração de raios X

A difração de raios X constitui a técnica fundamental e mais informativa para a caracterização estrutural de materiais cristalinos, fornecendo informações detalhadas sobre a organização atômica tridimensional que governa as propriedades macroscópicas de variados tipos de materiais. A interação entre radiação X e a rede cristalina resulta em padrões de interferência construtiva que refletem a periodicidade e simetria da estrutura cristalina, permitindo a determinação experimental de parâmetros de rede, posições atômicas, e fatores de ocupação através de análise matemática rigorosa dos dados de difração [129,130]. Esta técnica não-destrutiva permite a caracterização completa de amostras em pó ou monocristais, cada modalidade oferecendo vantagens específicas dependendo dos objetivos da investigação e das características da amostra.

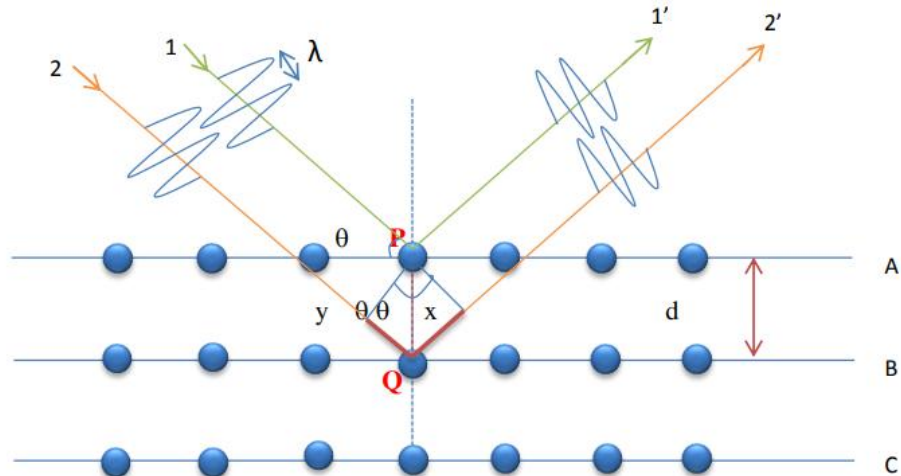


Figura 4. Difração de Raio-X por um cristal

A difração de raios X de pó (DRXP) representa a técnica mais utilizada para caracterização de sais de Tutton devido à facilidade de preparação de amostras e à capacidade de fornecer informações estruturais representativas do material em massa [73,131]. Esta técnica é usada para identificação de fases cristalinas, determinação de



pureza, e monitoramento de transformações estruturais induzidas por temperatura, pressão ou mudanças composicionais. A análise de padrões DRXP permite a extração de parâmetros de rede com precisão adequada para a maioria das aplicações, bem como a detecção de impurezas cristalinas em níveis de concentração tão baixos quanto 1-2% em peso.

A DRX de monocristal oferece a mais alta resolução e precisão na determinação estrutural, permitindo a localização de átomos individuais com incertezas típicas da ordem de 0,01-0,03 Å em posições atômicas [132–134]. Esta técnica é indispensável para a determinação inicial da estrutura cristalina de novos sais de Tutton, a localização de átomos de hidrogênio em moléculas de água coordenadas, e a quantificação de parâmetros de deslocamento térmico que fornecem informações sobre a dinâmica molecular. A disponibilidade de dados estruturais de alta qualidade é crucial para validação de cálculos teóricos e para compreensão detalhada das relações estrutura-propriedade.

2.6.2 Refinamento Rietveld

O método Rietveld representa uma abordagem sofisticada para a análise estatística de dados de DRXP que permite o refinamento simultâneo de múltiplos parâmetros estruturais através da minimização das diferenças entre padrões experimentais e calculados [135,136]. Este método se destaca para o estudo de sais de Tutton pois permite não apenas a determinação precisa de parâmetros de rede e posições atômicas, mas também a quantificação de misturas de fases, análise de microestrutura, e caracterização de defeitos cristalinos. A capacidade de refinar simultaneamente contribuições instrumentais e características da amostra torna o refinamento de Rietveld uma ferramenta indispensável para caracterização completa de materiais cristalinos complexos.

A implementação bem-sucedida do refinamento de Rietveld requer compreensão detalhada dos parâmetros refináveis e suas interdependências físicas. Os parâmetros globais, incluindo ponto zero instrumental, perfil instrumental, e *background*, devem ser

cuidadosamente otimizados antes do refinamento de parâmetros específicos da amostra [136,137]. Para cada fase cristalina presente, parâmetros como fator de escala, parâmetros de rede, posições atômicas, parâmetros de deslocamento térmico, e ocupações de sítios podem ser refinados simultaneamente, fornecendo uma descrição estrutural completa e estatisticamente robusta.

A qualidade do refinamento de Rietveld é avaliada através de indicadores estatísticos específicos que quantificam a concordância entre dados experimentais e modelo calculado. O fator R_{wp} (*weighted profile R-factor*) mede a diferença ponderada entre os perfis experimentais e calculados, dando maior peso às regiões de alta intensidade sobre o *background*, o fator R_{exp} (*expected R-factor*) representa o melhor valor teórico de R que pode ser alcançado considerando apenas a qualidade estatística dos dados experimentais, independentemente do modelo utilizado, enquanto o fator χ^2 (*goodness of fit*) compara diretamente a concordância observada com o melhor acordo teoricamente possível [138]. Valores típicos de R_{wp} abaixo de 10% e χ^2 próximos de 1 indicam refinamento bem-sucedido, embora os critérios específicos dependam da complexidade da amostra e da qualidade dos dados experimentais.

2.6.3 Espectroscopia vibracional

A espectroscopia vibracional fornece informações complementares e específicas sobre a estrutura molecular e as interações intermoleculares em sais de Tutton, permitindo a identificação adequada de grupos funcionais e o monitoramento de mudanças estruturais induzidas por variações de calor ou pressão [56]. A combinação de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia Raman oferece atribuição completa dos modos vibracionais ativos, pois estas técnicas são regidas por regras de seleção complementares que tornam diferentes tipos de vibrações observáveis em cada modalidade [139,140].

A espectroscopia FT-IR é sensível a vibrações que envolvem mudanças no momento de dipolo molecular, tornando-a ideal para caracterização de moléculas de água coordenadas e interstícios, bem como para identificação de diferentes tipos de ligações

de hidrogênio [139]. A região espectral entre 3000-4000 cm^{-1} fornece informações detalhadas sobre estiramentos O-H, onde o deslocamento das frequências para valores mais baixos e o alargamento das bandas indicam a intensidade do tipo de ligação. A análise cuidadosa desta na região IR permite a distinção entre água coordenada diretamente ao íon metálico e água intersticial envolvida em redes de ligações de hidrogênio mais complexas.

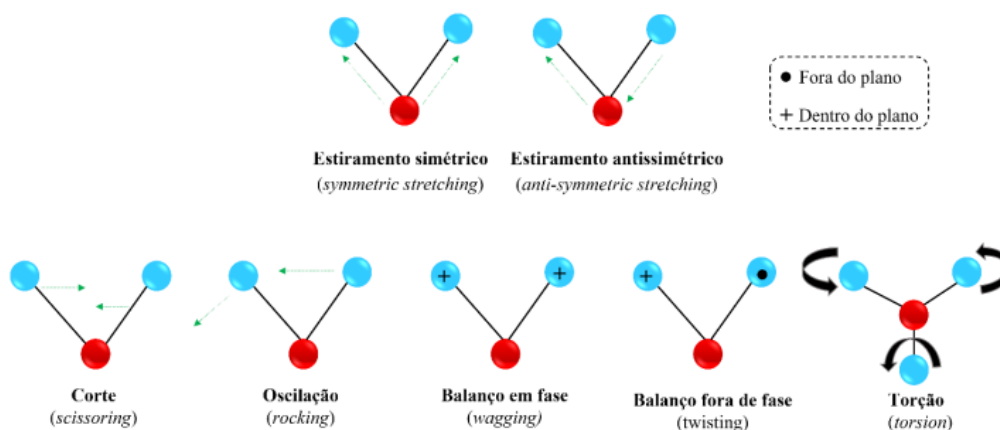


Figura 5. Movimentos vibracionais moleculares

A espectroscopia Raman complementa as informações obtidas por FT-IR através de sua sensibilidade a vibrações simétricas e sua capacidade de fornecer informações sobre modos de baixa frequência relacionados a vibrações de rede e movimentos coletivos [141,142]. Em geral, os modos de estiramento simétrico dos grupos sulfato ($\sim 980 \text{ cm}^{-1}$) em sais de Tutton são intensos no espectros Raman, permitindo monitoramento sensível de mudanças no ambiente químico dos deste grupo, a depender da composição [9,31,143].

2.6.4 Análises térmicas

As técnicas de análise térmica constituem ferramentas fundamentais para caracterizar o comportamento térmico dos sais de Tutton. Métodos como

termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) permitem quantificar processos de desidratação, transições de fase e parâmetros de estabilidade térmica, fornecendo informações essenciais sobre a estrutura e a reatividade desses materiais [144,145]. A TG analisa variações de massa com a temperatura para permitir a medição precisa do conteúdo de água e detectar estágios isolados em processos de desidratação, enquanto a DSC quantifica fluxos de calor correspondentes a transições térmicas e oferece informações termodinâmicas sobre a estabilidade energética do processo.

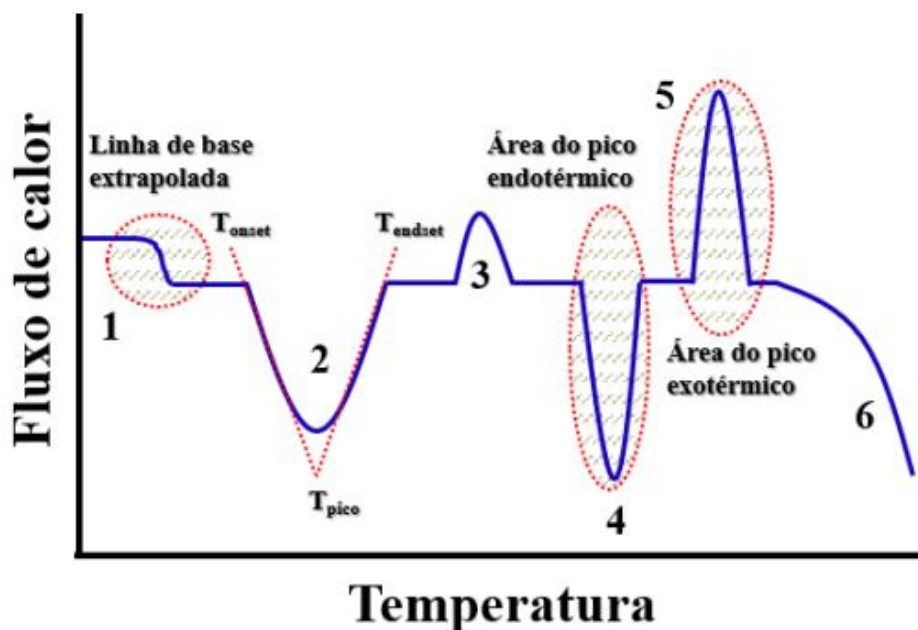


Figura 6. Representação da curva DTA/DSC de um material hipotético.

A TG de alta resolução permite a resolução de etapas de desidratação que podem estar sobrepostas em condições de aquecimento convencionais, revelando a complexidade dos processos de remoção de água em sais de Tutton [144,146]. A análise da forma das curvas TG, incluindo temperaturas de início, máximo, e fim de cada etapa de perda de massa, fornece informações sobre a cinética dos processos de desidratação e permite a identificação de diferentes tipos de água com base em suas energias de

remoção. A capacidade de operar sob diferentes atmosferas (ar, nitrogênio, vapor de água) permite o estudo da reversibilidade dos processos de desidratação e a otimização de condições para aplicações cíclicas [147,148].

Complementarmente, o DSC fornece complemento energético essencial às informações de mudança de massa obtidas por tg, permitindo a quantificação de entalpias de transição que são fundamentais para aplicações de armazenamento de energia [149,150]. A análise de picos endotérmicos associados à desidratação fornece valores diretos das entalpias de vaporização da água em diferentes ambientes químicos, enquanto possíveis picos exotérmicos podem indicar processos de cristalização ou rearranjos estruturais. A integração de curvas DSC permite o cálculo de capacidades caloríficas em função da temperatura, informação crucial para modelagem termodinâmica de sistemas de armazenamento térmico [151–153].

2.6.5 Espectroscopia de absorção molecular

A espectroscopia eletrônica na região ultravioleta-visível-infravermelho próximo (200-1100 nm) fornece informações fundamentais sobre as propriedades eletrônicas e ópticas de sais de Tutton contendo íons de metais de transição cromóforos, permitindo a caracterização de transições eletrônicas *d-d*, transições de transferência de carga, e a determinação de gaps de banda ópticos que governam as aplicações em dispositivos fotônicos [154–156]. Esta técnica é usada para caracterização de sais de Tutton pois as cores características destes materiais são provenientes de transições eletrônicas específicas que podem ser correlacionadas quantitativamente com a estrutura eletrônica e a geometria de coordenação dos íons metálicos [157].

A análise detalhada de espectros UV-Vis-NIR permite a identificação de diferentes estados de coordenação e ambientes químicos dos íons metálicos [158]. A coloração vermelho-escura típica dos sais de Tutton à base de cobalto origina-se das transições *d-d* do íon Co^{2+} em coordenação octaédrica, que geram bandas de absorção características na faixa espectral de 450 a 650 nm [159,160]. A posição exata, intensidade, e forma destas bandas fornecem informações sobre o grau de distorção da



geometria octaédrica e a força do campo ligante exercido pelas moléculas de água coordenadas. A determinação de coeficientes de absorção e a análise quantitativa de janelas de transparência são essenciais para o desenvolvimento de aplicações ópticas baseadas em sais de Tutton [155,156].

2.7. Química Computacional

2.7.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A DFT representa o método computacional mais utilizado para investigação de propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas de materiais cristalinos, oferecendo uma relação entre precisão e custo computacional que permite o estudo detalhado de sistemas complexos como os sais de Tutton[161–163]. A DFT baseia-se no teorema fundamental de Hohenberg-Kohn, que estabelece que todas as propriedades de um sistema de muitos elétrons podem ser determinadas a partir da densidade eletrônica do estado fundamental, reduzindo o problema de muitos corpos N dimensional a um problema tridimensional muito mais tratável computacionalmente.

A aplicação da DFT ao estudo de sais de Tutton permite a investigação sistemática de uma ampla gama de propriedades que são experimentalmente desafiadoras ou impossíveis de medir diretamente. A otimização de geometria através de métodos DFT fornece estruturas moleculares e cristalinas de equilíbrio que podem ser comparadas quantitativamente com dados experimentais de DRX, permitindo validação dos métodos computacionais e identificação de limitações experimentais [164,165]. A capacidade de calcular propriedades eletrônicas como densidades de estados, estruturas de bandas, e parâmetros espectroscópicos fornece insights fundamentais sobre as origens microscópicas das propriedades macroscópicas observadas experimentalmente.

Para este estudo, foi adotado o funcional de troca-correlação GGA-PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) em conjunto com a aproximação do gradiente generalizado (GGA) para o tratamento de correlação e efeitos de troca eletrônica. Esta escolha foi motivada pela necessidade de descrever adequadamente as interações metal-ligante (Co-H₂O) e ligações de hidrogênio intermoleculares em estruturas cristalinas complexas como os

sais de Tutton, oferecendo balanço ótimo entre precisão na descrição de propriedades estruturais e custo computacional acessível. O funcional GGA-PBE tem demonstrado desempenho consistentemente bom para cálculos de estruturas eletrônicas em óxidos e hidratos metálicos contendo metais de transição.

A escolha do funcional de troca-correlação constitui um aspecto crítico na implementação de cálculos DFT para sais de Tutton, pois diferentes funcionais apresentam precisão variável para diferentes tipos de interações intermoleculares e propriedades eletrônicas. Embora funcionais híbridos ofereçam vantagens em certos casos, para o presente estudo foi selecionado especificamente o funcional GGA-PBE conforme descrito acima, que fornece descrição adequada das interações estruturais e propriedades eletrônicas do $\text{RbCoSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para aplicações de estado sólido. Este funcional mostrou-se apropriado para descrever simultaneamente as estruturas de banda eletrônicas e os parâmetros geométricos dos sais de Tutton [164,166,167].

2.7.2 Análise de superfícies de Hirshfeld e interações intermoleculares

A análise de superfícies de Hirshfeld (Figuras 7 e 8) representa uma ferramenta computacional poderosa e versátil para quantificação e visualização de interações intermoleculares em cristais moleculares, fornecendo insights detalhados sobre as interações que estabilizam as estruturas e as propriedades físicas de sais de Tutton [39,82,168]. Esta análise baseia-se na partição do espaço cristalino em regiões associadas a moléculas individuais através da comparação de densidades eletrônicas moleculares e cristalinas, definindo superfícies que envolvem cada fragmento molecular e permitem a caracterização quantitativa de contatos intermoleculares próximos [39].

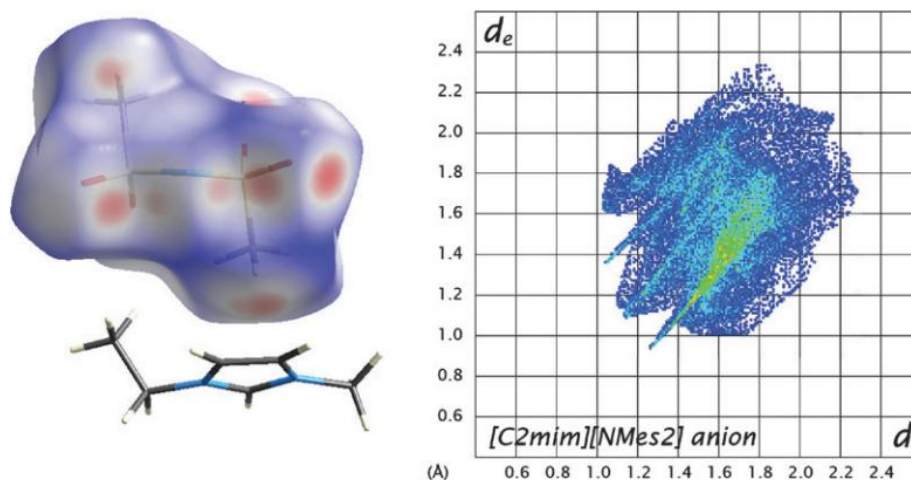


Figura 7. Superfície de Hirshfeld e gráfico de impressão digital em que os contatos próximos na superfície de Hirshfeld aparecem em vermelho [169].

A geração de superfícies de Hirshfeld requer densidade eletrônica cristalina de alta qualidade, tipicamente obtida através de cálculos DFT de célula unitária completa ou através de superposição de densidades eletrônicas moleculares calculadas separadamente [39,82]. A superfície de Hirshfeld para cada fragmento molecular é definida como o conjunto de pontos onde a densidade eletrônica molecular contribui com exatamente 50% da densidade eletrônica total, criando uma superfície que reflete tanto a forma molecular quanto as interações intermoleculares. Propriedades como distâncias normalizadas, curvatura, e índice de forma podem ser mapeadas sobre esta superfície, fornecendo informações topológicas e de empilhamento molecular [170,171].

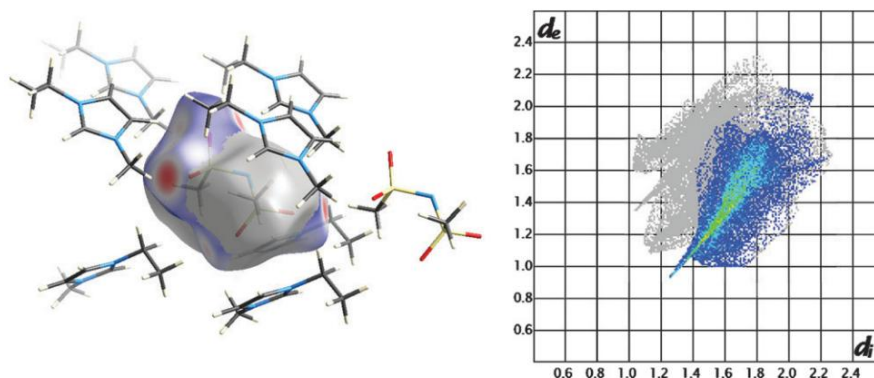


Figura 8. Superfície de Hirshfeld decomposta e gráfico de impressão digital mostrando ligações de hidrogênio C–HO. Apenas as moléculas envolvidas em ligações de hidrogênio C–HO são mostradas; todas as moléculas mostradas estão dentro de um raio de 3,0 Å da superfície. A linha diagonal mostrada no gráfico de impressão digital representa as combinações de d_i e d_e cuja soma resulta nos raios de van der Waals [169].

A quantificação de interações intermoleculares através de gráficos de impressão digital bidimensionais permite uma análise estatística das contribuições relativas de diferentes tipos de contatos à estabilidade cristalina [82,168]. Para sais de Tutton, esta análise revela consistentemente que as ligações de hidrogênio O–H $\cdots$ O dominam o padrão de interações, seguidas por contatos H $\cdots$ H e outras interações menores. Exceto para os sistemas contendo cátions como K $^+$ e Rb $^+$ que tendem a apresentar interações destes íons com átomos de H e O. A comparação sistemática de padrões de impressão digital entre diferentes sais de Tutton permite identificação de correlações entre padrões de interação e propriedades macroscópicas como estabilidade térmica, módulos elásticos, e comportamento óptico [82,170].

2.7.3 Análise de vazios e empacotamento cristalino

A análise computacional de vazios cristalinos fornece informações quantitativas sobre a eficiência de empacotamento e a estabilidade mecânica de sais de Tutton, revelando como o arranjo molecular otimiza o uso do espaço disponível enquanto mantém interações intermoleculares favoráveis [172,173]. Esta análise utiliza algoritmos



Monte Carlo para amostragem estatística do espaço da célula unitária, classificando cada ponto amostrado como pertencente à rede molecular (associado aos raios van der Waals) ou a regiões de vazios não ocupadas. A distribuição resultante fornece medidas quantitativas do volume livre e sua distribuição espacial dentro da estrutura cristalina [174,175].

A caracterização detalhada de vazios cristalinos em sais de Tutton revela padrões de empacotamento que são otimizados para maximizar interações intermoleculares atrativas enquanto minimizam tensões estéricas [176]. A porcentagem típica de espaço livre em sais de Tutton situa-se entre 8% e 15% do volume total da célula unitária, valores que indicam empacotamento eficiente, mas não maximamente compacto. Esta otimização reflete o compromisso entre maximização de interações de pontes de hidrogênio, que requerem geometrias específicas, e minimização de repulsões estéricas que favoreceriam empacotamento mais compacto [177].

A correlação entre propriedades de vazios e estabilidade mecânica fornece *insights* sobre comportamento sob pressão e resistência à deformação mecânica [43,172]. Sais de Tutton com menores frações de vazios tendem a apresentar módulos de compressibilidade mais altos e maior resistência à deformação, enquanto aqueles com vazios maiores podem apresentar maior flexibilidade estrutural e capacidade de acomodar mudanças conformacionais sem fratura.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção detalha os procedimentos experimentais e teóricos empregados na síntese, caracterização e investigação das propriedades do sal de Tutton $\text{Rb}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (denominado de RbCoSOH).

3.1. Crescimento dos Cristais

Os cristais de RbCoSOH foram sintetizados utilizando o método de evaporação lenta do solvente. Os reagentes precursores, Rb_2SO_4 e $\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_7$ (ambos adquiridos da Sigma-Aldrich com 99% de pureza), foram utilizados em quantidades equimolares (0,1 mol/L) e dissolvidos em 40 mL de água deionizada. A solução resultante foi homogeneizada por agitação magnética contínua a 360 RPM e temperatura controlada de 40 °C por um período de 180 minutos. Após a homogeneização, a solução final foi filtrada e transferida para um béquer coberto com um filme plástico perfurado, para evaporação da fase líquida. O recipiente foi então armazenado em uma estufa a 35 °C para a nucleação da fase sólida. A Figura 9 ilustra a reação química envolvida na formação do produto e o procedimento experimental de síntese.

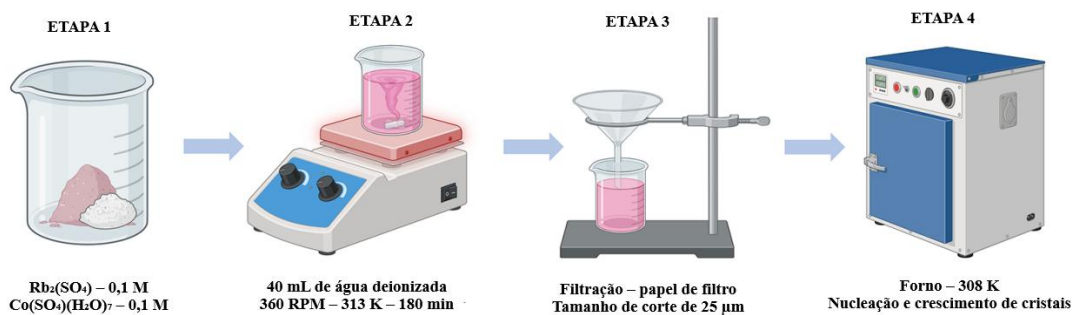
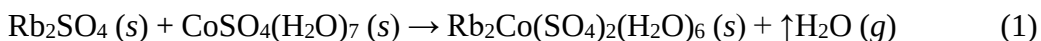


Figura 9. Esquema do procedimento experimental utilizado na síntese de cristais de RbCoSOH

A reação química envolvida na formação do produto é descrita pela Equação (1):



3.2. Técnicas de Caracterização

As propriedades estruturais, térmicas e espectroscópicas dos cristais de RbCoSOH foram investigadas utilizando uma combinação de técnicas experimentais avançadas que serão descritas a seguir.

3.2.1. PXRD

A estrutura cristalina do RbCoSOH foi caracterizada por DRXP em um difratômetro Panalytical Empyrean. O equipamento opera com radiação Cu-K α_1 ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) a 40 kV e 40 mA. Os dados foram coletados à temperatura ambiente, varrendo em um intervalo de 2θ de $10\text{--}40^\circ$ com de passo de 0.02° e um tempo de aquisição de 2 segundos por passo. O PXRD obtido foi analisado por refinamento de Rietveld utilizando os softwares GSAS-II e EXPGUI, com parâmetros estruturais iniciais derivados da literatura para confirmar a fase cristalina [7].

3.2.2. FT-IR

A espectroscopia de FT-IR foi realizada em amostras dos cristais pulverizados utilizando um espectrofotômetro Bruker Vertex 70 V. O pó obtido foi preparado na forma de pastilhas contendo 2% amostra e 98% de KBr (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$ de pureza). Além disso, os espectros foram registrados na região entre 4000 e 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e uma média de 32 varreduras.

3.2.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada em condições ambiente em amostras do cristal pulverizado, utilizando um espectrômetro triplo modelo Trivista 557 da Princeton Instruments, operando em configuração subtrativa. O sistema foi acoplado a um detector "charge-coupled device" (CCD) Pixis 256E, resfriado termoeletricamente por efeito Peltier. A fonte de excitação utilizada foi um laser de estado sólido verde da marca Cobolt, operando a 532 nm , com potência de 168 mW . O feixe foi focado na amostra através de um microscópio Horiba Jobin Yvon, modelo Olympus BX-41, utilizando uma objetiva de $50\times$. A medida foi realizada na geometria de "backscattering", com quatro



acumulações de 30 segundos cada, cobrindo a faixa espectral de 50 a 3900 cm^{-1} , com resolução espectral aproximada de 2 cm^{-1} .

3.2.4. TG-DSC

A análise simultânea TG-DSC foi conduzida utilizando um analisador térmico STA 449 F3 Jupiter, equipado com um cadinho de alumina. A taxa de aquecimento foi definida em 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de nitrogênio (vazão de 100 mL/min), com uma faixa de temperatura entre 30 a 400 $^{\circ}\text{C}$.

3.2.5. Espectroscopia UV-Vis-NIR

As propriedades ópticas foram investigadas na faixa 200-1100 nm, utilizando um espectrofotômetro de feixe duplo Thermo Evolution 220. Este sistema, equipado com uma fonte de excitação de deutério, permitiu a medição simultânea dos espectros de absorbância e transmitância. Para isso, um monocristal adequado foi selecionado e submetido a polimento sequencial da superfície utilizando lixas abrasivas com granulometrias progressivamente mais finas (240, 600 e 1200 mesh).

3.3. Métodos computacionais

As investigações teóricas foram realizadas para complementar os dados experimentais, fornecendo insights detalhados sobre as interações intermoleculares, a estrutura eletrônica e as propriedades vibracionais do RbCoSOH .

3.3.1. Análise das superfícies de Hirshfeld e voids

As interações intermoleculares foram calculadas utilizando um método baseado em abordagens teóricas periódicas. Os cálculos foram realizados com o software CrystalExplorer 17, que permite a modelagem precisa de propriedades cristalinas. Superfícies tridimensionais foram geradas e analisadas utilizando a função distância normalizada (d_{norm}), que considera as posições atômicas externas (d_e) e internas (d_i) em relação à superfície, juntamente com seus respectivos raios de van der Waals (r_{vdW}). Este



procedimento permitiu uma caracterização quantitativa e qualitativa detalhada das contribuições individuais de cada interação não-covalente. Adicionalmente, os espaços vazios dentro da célula unitária foram examinados utilizando isosuperfícies de densidade eletrônica promolecular (definidas em 0.002 u. a.).

3.3.2. Cálculos DFT

As propriedades geométricas, eletrônicas e vibracionais do RbCoSOH foram investigadas utilizando cálculos periódicos DFT conforme implementado no software CASTEP [178]. Pseudopotenciais foram empregados para representar os elétrons do núcleo, enquanto os efeitos de correlação e troca foram tratados utilizando a aproximação do gradiente generalizado (GGA) combinado com o funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [179]. A zona de Brillouin foi gerada utilizando uma malha de Monkhorst-Pack com dimensões da célula $2 \times 2 \times 2$. Uma energia de 820 eV foi usada para o conjunto de base de ondas planas. As posições atômicas foram otimizadas utilizando o algoritmo “Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno” (BFGS) até que os seguintes critérios de convergência fossem atendidos: uma mudança máxima de energia de 1.0×10^{-6} eV/átomo, uma força máxima de 0.03 eV/Å, uma tensão máxima de 0.1 GPa e um deslocamento máximo de 0.001 Å [180]. O método DFT foi utilizado acoplando a correção de Hubbard U (DFT + U) para contabilizar os efeitos de correlação eletrônica dos orbitais *d* no átomo de Co. Após a otimização estrutural, a estrutura de banda e as propriedades relacionadas foram calculadas propagando a função de onda eletrônica ao longo de pontos de alta simetria na zona de Brillouin. O caminho escolhido foi Z(0.000, 0.000, 0.500); Γ (0.000, 0.000, 0.000); Y(0.000, 0.500, 0.000); A(-0.500, 0.500, 0.000); B(-0.500, 0.000, 0.000); D(-0.500, 0.000, 0.500); E(-0.500, 0.500, 0.500); C(0.000, 0.500, 0.500).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Obtenção da amostra e análise estrutural

O *inset* na Figura 10(a) exibe um monocristal RbCoSOH com morfologia prismática e coloração vermelho-intensa, característica de transições eletrônicas *d-d* originadas de íons Co^{2+} em ambiente de coordenação octaédrica [181–183]. Os cristais foram obtidos após 21 dias de cristalização em meio ácido ($\text{pH} \approx 4,9$), com dimensões médias de $4,2 \times 3,0 \times 0,5 \text{ mm}^3$ (comprimento $\times$ largura $\times$ altura). A síntese, realizada por evaporação lenta do solvente a 35°C , apresentou um percentual de rendimento final de aproximadamente 62,5%.

O padrão experimental de DRXP obtido para os cristais de RbCoSOH em pó foi refinado usando o método Rietveld para identificar a fase estrutural e determinar os parâmetros cristalográficos, conforme apresentado na Figura 10(a). Para isso, o arquivo de informação cristalográfica (CIF) número 409494 foi usado como referência para comparação da estrutura. A análise revelou que o RbCoSOH cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/a$, contendo duas fórmulas $\text{Rb}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ por célula unitária ($Z = 2$). Os parâmetros refinados da célula unitária foram $a = 9,204(9) \text{ \AA}$, $b = 12,467(2) \text{ \AA}$, $c = 6,246(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 106,02(5)^\circ$, e $V = 688,93(4) \text{ \AA}^3$. Os indicadores de qualidade do refinamento ($R_{\text{wp}} = 10,52\%$, $R_p = 8,30\%$, e $S = 2,8$) demonstram boa concordância entre a fase experimental e a teórica relatada na literatura [136,138,184]. Como esperado, esses parâmetros estruturais confirmam que o cristal de RbCoSOH pertence à família cristalográfica isomórfica dos sais de Tutton de rubídio.

A Figura 10(b) exibe uma projeção da célula unitária de RbCoSOH ao longo dos eixos a , b e c , visualizada usando poliedros de coordenação. No centro da célula primitiva, os íons Co^{2+} são coordenados por seis moléculas de H_2O em uma geometria octaédrica ligeiramente distorcida devido ao efeito Jahn-Teller, típico para íons d^7 . Esses íons formam complexos hexahidratados $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, que interagem com o ambiente via ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas. Os grupos tetraédricos $[\text{SO}_4]^{2-}$ atuam como pontes entre os complexos de cobalto, conectando-os através de ligações de hidrogênio $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{S}$. Os cátions Rb^+ ocupam sítios intersticiais entre os octaedros

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e os tetraedros $[\text{SO}_4]^{2-}$, formando poliedros de coordenação $[\text{RbO}_6]^{15-}$. Esses poliedros estão localizados dentro de canais estruturais, estabilizados por interações iônicas com oxigênios de sulfato e moléculas de H_2O . A estrutura tridimensional resultante exibe camadas alternadas de octaedros $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e tetraedros $[\text{SO}_4]^{2-}$, com íons Rb^+ servindo como espécies espaçadoras que mantêm a estabilidade estrutural.

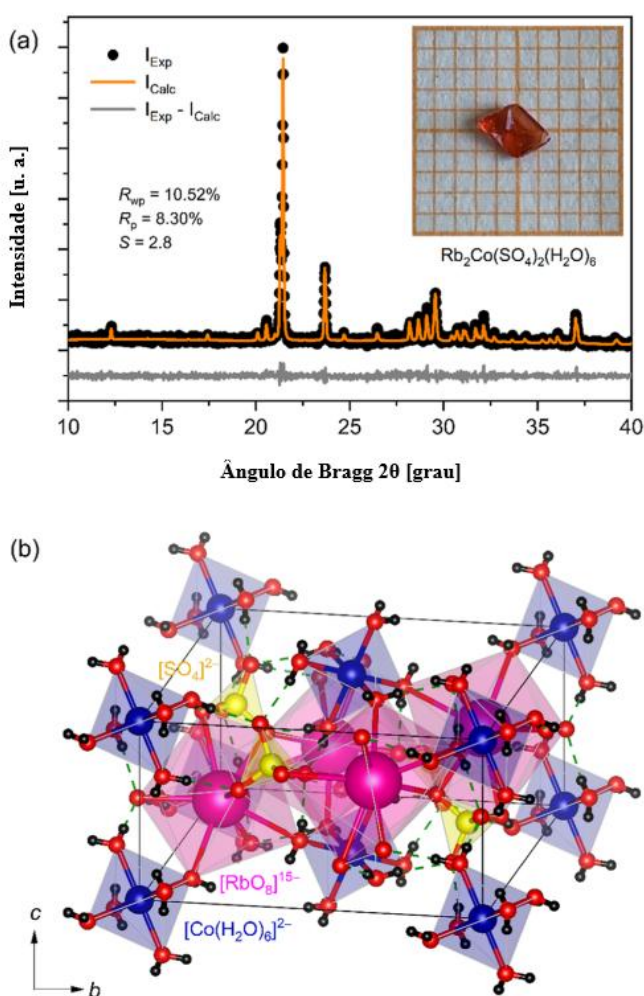


Figura 10. (a) Padrão de DRXP refinado pelo método de Rietveld para os cristais de RbCoSOH em pó. *Inset*: Imagem de um monocristal RbCoSOH obtido por evaporação lenta do solvente. (b) Representação poliedral da célula unitária primitiva para o sal de Tutton RbCoSOH , onde esferas vermelhas: oxigênio; esferas brancas: hidrogênio; esferas azuis: cobalto; esferas amarelas: enxofre; esferas verdes: rubídio.

4.2. Estudos computacionais a partir de superfícies de Hirshfeld e vazios cristalinos

A análise da superfície de Hirshfeld foi realizada para complementar os dados estruturais e fornecer uma caracterização detalhada das interações intermoleculares no sal de Tutton RbCoSOH . A Figura 11(a) apresenta a célula unitária refinada com parâmetros de rede usados para os cálculos da superfície de densidade eletrônica. Em contraste, a Figura 11(b) mostra o gráfico da superfície de Hirshfeld em termos de d_{norm} empregando um esquema de três cores que mapeia as forças de interação em relação aos raios de van der Waals (r_{vdW}): regiões vermelhas (distâncias $< r_{\text{vdW}}$) revelam fortes ligações de hidrogênio $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ predominantemente em torno de átomos de oxigênio e hidrogênio, juntamente com ligações de coordenação $\text{O}\cdots\text{Co}/\text{Co}\cdots\text{O}$ e interações eletrostáticas $\text{Rb}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{O}$; áreas brancas (distâncias $\approx r_{\text{vdW}}$) indicam contatos neutros, e zonas azuis (distâncias $> r_{\text{vdW}}$) correspondem a superfícies fracas ou não interativas. A concentração de superfícies vermelhas perto dos sítios O, H, Co e Rb confirma que o oxigênio desempenha um duplo papel como aceitador de ligação de hidrogênio e centro de coordenação metálica, com as interações mais intensas ocorrendo entre moléculas de água e grupos sulfato, consistente com os padrões de empacotamento característicos do sal de Tutton [39,185].

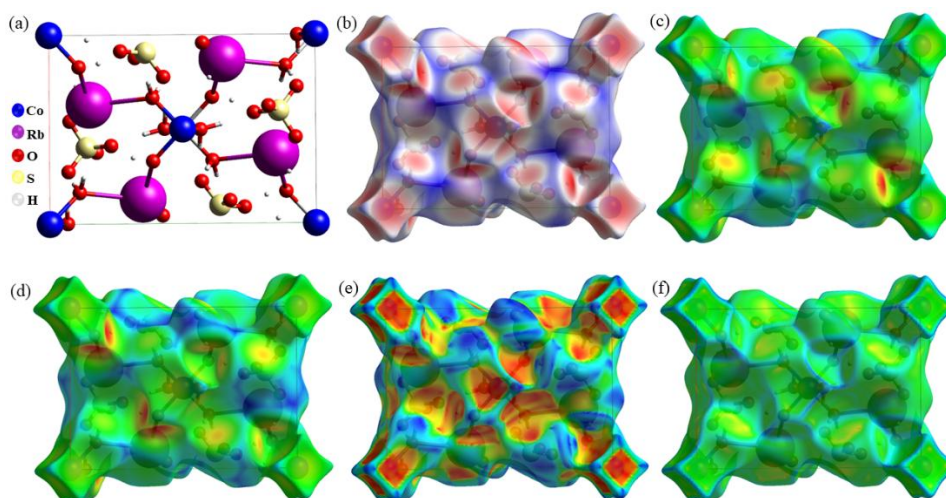


Figura 11. (a) Célula unitária primitiva do sal de Tutton RbCoSOH refinada pelo método de Rietveld. Superfícies de Hirshfeld 3D mapeadas com diferentes propriedades de interação molecular: (b) d_{norm} , (c) d_i , (d) d_e , índice de forma, e (f) curvatura.

As superfícies de Hirshfeld apresentadas nas Figuras 11(c) e 11(d) são complementares e mapeiam as funções d_i e d_e , respectivamente. As regiões vermelhas na Figura 11(c) em torno das camadas $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{RbO}_8]^{15-}$ correspondem a sítios doadores para interações intermoleculares, enquanto as áreas em tons quentes (amarelo, laranja e vermelho) próximo as camadas $[\text{KO}_8]^{15-}$ e $[\text{SO}_4]^{2-}$ na Figura 11(d), caracterizam sítios aceitadores. Ambas as propriedades (d_e e d_i), fornecem insights sobre como os fragmentos moleculares primitivos interagem com seu ambiente por meio da propagação da célula unitária no espaço recíproco.

Além disso, a topologia dos contatos intermoleculares na célula unitária do sal de Tutton RbCoSOH foi investigada por meio de superfícies de Hirshfeld mapeadas por índice de forma e curvatura [186]. Na Figura 11(e), as regiões de cores quentes que cercam os compostos iônicos representam áreas côncavas (curvatura negativa), indicando onde as camadas vizinhas se interligam por meio de superfícies que se curvam para dentro. Por outro lado, as zonas de cores frias correspondem a regiões convexas (curvatura positiva), demonstrando empilhamento molecular projetado para fora do plano [33]. As áreas vermelhas destacam interações de curto alcance e fortes (ligações

de hidrogênio $O-H\cdots O$ e contatos de coordenação), enquanto as regiões azuis mapeiam forças de van der Waals de longo alcance e fracas. Notavelmente, os contornos azuis na Figura 11(f) delineiam zonas de densidade máxima de interação, revelando os contatos intermoleculares mais intensos entre fragmentos iônicos, como nas interfaces $[Co(H_2O)_6]^{2+}-[SO_4]^{2-}$ e $[Co(H_2O)_6]^{2+}-[RbO_8]^{15-}$.

Para complementar a análise qualitativa das interações intermoleculares, foi realizada uma investigação quantitativa usando gráficos de impressão digital (fingerprint) 2D, conforme mostrado na Figura 12. O histograma cumulativo caracteriza todos os contatos dentro da célula unitária do sal de Tutton $RbCoSOH$. Por meio de uma análise detalhada, o padrão de interação foi resolvido em três tipos de contato dominantes: $O\cdots H/H\cdots O$ (36,4%), $O\cdots Co/Co\cdots O$ (27,9%) e $Rb\cdots O/O\cdots Rb$ (11,6%). Essas interações específicas representam as principais forças estabilizadoras, fornecendo periodicidade de longo alcance às camadas moleculares e garantindo um empacotamento cristalino estável por meio da formação cooperativa da rede [39].

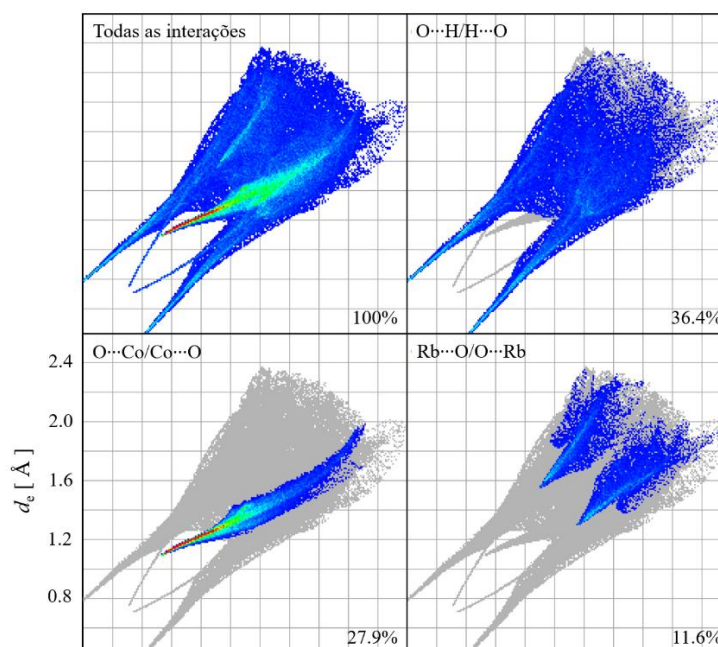


Figura 12. Gráficos de *fingerprint* 2D (completos e decompostos) gerados a partir da célula unitária refinada do sal de Tutton $RbCoSOH$.

Embora os contatos $O\cdots H/H\cdots O$ representem as interações mais abundantes (36,4%), seus picos nítidos nas regiões de baixo d_e e d_i demonstram alta intensidade de interação entre fragmentos moleculares, consistente com as estruturas de sal de Tutton relatadas anteriormente [14,187,188]. Os pontos vermelhos pronunciados para contatos $O\cdots Co/Co\cdots O$ (27,9%) indicam similarmente fortes ligações de coordenação. Embora estes contatos predominem a estrutura do $RbCoSOH$, a análise quantitativa revelou interações secundárias: $H\cdots H$ (8,7%), $O\cdots O$ (5,5%), $Co\cdots H/H\cdots Co$ (3,8%), $S\cdots O/O\cdots S$ (3,8%), $Rb\cdots H/H\cdots Rb$ (2,2%) e $S\cdots H/H\cdots S$ (0,1%), que coletivamente estabilizam a estrutura tridimensional de forma menos significativa.

Adicionalmente, a estrutura do $RbCoSOH$ foi também investigada a partir do método vazios cristalinos (crystal voids), que desempenha um papel crucial na compreensão da estabilidade, comportamento de hidratação e potenciais propriedades de inclusão de impurezas/dopantes em sistemas cristalinos. Conforme mostrado na Figura 13, a análise de vazios revelou um baixo volume de vazios de $9,78 \text{ \AA}^3$, correspondendo a 1,41% do volume total da célula unitária, indicando uma estrutura densamente compactada típica de sais de Tutton. A porcentagem de vazios sugere espaço livre limitado para impurezas e dopantes [189], consistente com a estrutura rígida formada por cátions Rb^+ , tetraedros $[SO_4]^{2-}$ e moléculas de H_2O que interagem de forma intensa via ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas.

A área superficial dos vazios foi calculada em $57,2 \text{ \AA}^2$, refletindo sua natureza relativamente confinada. Além disso, os parâmetros de globularidade (0,387) e asfericidade (0,137) destacam a morfologia irregular e não esférica dos vazios, que provavelmente surgem do arranjo anisotrópico das unidades estruturais e da rede assimétrica de ligações de hidrogênio [190]. Tais características geométricas podem influenciar os mecanismos de transporte de íons ou a adsorção seletiva em compostos relacionados. Esses dados contribuem para uma compreensão mais ampla dos cristais de Tutton, onde variações sutis na estrutura de vazios podem impactar propriedades físico-químicas, como a cinética de desidratação ou a atividade espectroscópica. Vale ressaltar

que, até onde sabemos, esses métodos computacionais (superfícies de Hirshfeld, gráficos de impressão digital 2D e análise de vazios) ainda não foram relatados para sais de Tutton de rubídio, contribuindo assim para uma caracterização estrutural mais profunda desse sistema pouco explorado.

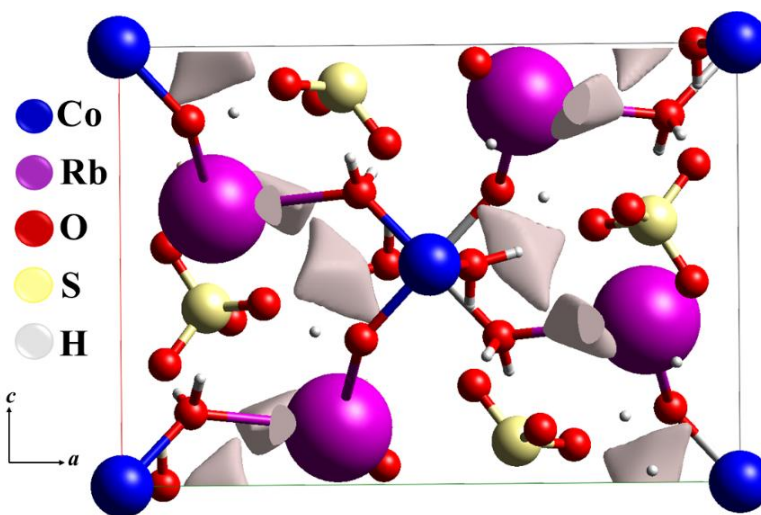


Figura 13. Vazios cristalinos dentro da célula unitária primitiva de RbCoSOH visualizados através de isosuperfícies ao longo do plano c e a .

4.3. Estudos Teóricos via DFT

Usando cálculos DFT periódicos, a célula unitária primitiva de RbCoSOH foi otimizada com sucesso, considerando sua propagação na rede recíproca e as interações intermoleculares envolvidas. A Tabela 1 apresenta as dimensões da célula relaxada em comparação com os dados experimentais obtidos neste estudo via refinamento Rietveld. Todos os parâmetros de rede mostraram boa concordância entre si, indicando que a escolha do funcional GGA-PBE é adequada para analisar os parâmetros estruturais, eletrônicos e espectroscópicos dos sais de Tutton de rubídio.

Tabela 1. Parâmetros de rede relaxados calculados pelo método DFT comparados com os parâmetros de rede experimentais da literatura [191] e calculados pelo método de Rietveld para o sal de Tutton RbCoSOH.

Parâmetros Estruturais	Literatura	Rietveld	DFT
a [Å]	9.197(2)	9.204(9)	9.229(3)
b [Å]	12.446(2)	12.467(2)	12.581(7)
c [Å]	6.236(10)	6.246(3)	6.320(3)
β [°]	106.04(10)	106.02(5)	105.55(7)

As propriedades eletrônicas foram descritas em termos das estruturas de banda combinadas com contribuições orbitais através da densidade projetada de estados, conforme mostrado na Figura 14. As Figuras 14(a) e 14(b) ilustram os gráficos da estrutura de banda para os canais de *spin-up* e *spin-down*, respectivamente. Ambas as funções são representadas por pontos de alta simetria que designam os limites das zonas de Brillouin, como Γ , Y, A, B, D e E. Os gráficos exibem dois conjuntos distintos de bandas, correspondendo à sobreposição de orbitais atômicos que constituem a estrutura do RbCoSOH: (i) a banda de valência (abaixo de 0 eV) e (ii) a banda de condução (acima de 0 eV). Para o canal de *spin-up* no ponto Γ , é registrada um band gap eletrônico de $\approx 1,74$ eV, enquanto para o canal de *spin-down*, há um deslocamento positivo de 1,26 eV, resultando em um band gap eletrônico de 3,00 eV. Como o *spin-down* é dominante, essa energia pode ser considerada a banda proibida eletrônica efetiva do cristal de RbCoSOH. Conforme mostrado no painel direito da Figura 14(c), os estados da borda da banda de valência são predominantemente derivados de orbitais p , que são atribuídos principalmente aos átomos de oxigênio. Por outro lado, os estados que formam a borda da banda de condução contribuem significativamente dos orbitais d originados dos átomos de cobalto. Além disso, esses achados sugerem que o material pode absorver fortemente a luz UV, indicando potenciais aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

Geralmente, os sais de Tutton contendo íons K^+ e NH_4^+ em sua composição química exibem band gap eletrônico acima de 4,0 eV, característicos de materiais tipicamente isolantes. Esse comportamento é claramente observado em cristais como

$\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (4.66 eV),[192] $\text{K}_2\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.85}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (4.13 eV),[193] $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (4.61 eV),[189] e $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (4.82 eV) [187]. No entanto, a presença de íons Rb^+ no sítio monovalente do RbCoSOH induz uma distorção significativa nas densidades de estados d e p , levando a um estreitamento do band gap eletrônico para aproximadamente 3,00 eV. Um fenômeno semelhante foi observado no sal de Tutton $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.89}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ [188], embora com um valor ligeiramente maior (3,99 eV), sugerindo que a natureza do cátion divalente também influencia as propriedades eletrônicas do sistema.

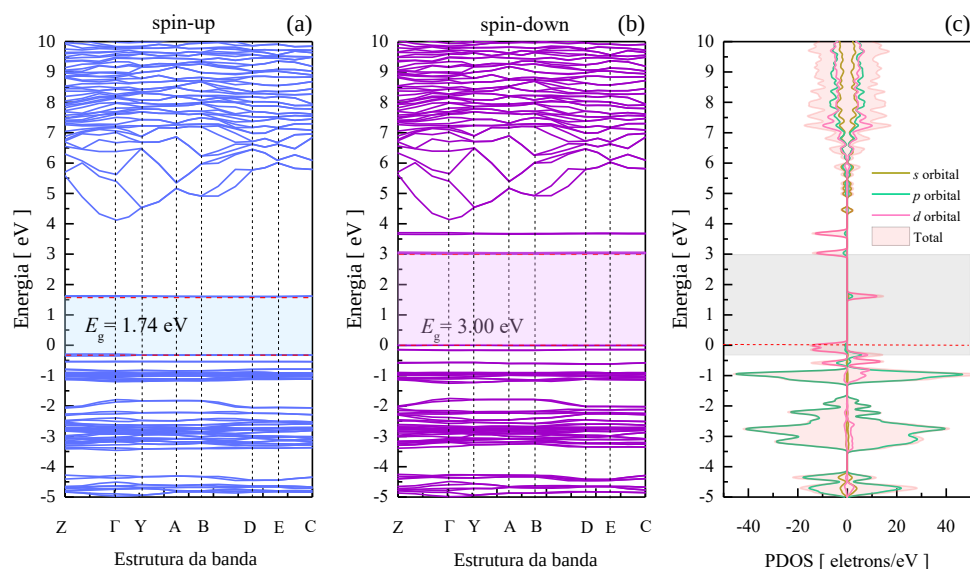


Figura 14. Gráficos da estrutura de bandas em função da energia para: (a) estados *spin-up* e (b) *spin-down* do cristal RbCoSOH , calculados via DFT. (c) Contribuições dos orbitais (s , p e d) em torno do band gap eletrônico através de cálculos de densidade projetada de estados.

4.4. Teoria de Grupo e Caracterização Vibracional

Conforme discutido anteriormente, o RbCoSOH consiste em 3 camadas moleculares na célula unitária primitiva: Rb^+ , $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{SO}_4]^{2-}$, contendo 2, 19 e 10 átomos, respectivamente, com base na fórmula química $\text{Rb}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (totalizando 31 átomos por unidade de fórmula). Assim, o cristal contém 62 átomos por

célula unitária devido à presença de duas fórmulas química por célula ($Z = 2$). De acordo com a teoria de grupo para o grupo de fator C_{2h}^5 ($P2_1/a$) e usando esses dados cristalográficos [194], este sal de Tutton exibe 186 graus de liberdade, que podem ser decompostos em representações irreduzíveis: $\Gamma^{\text{total}} = 45A_g + 48A_u + 45B_g + 48B_u$. Entre essas representações, A_g e B_g representam atividade Raman, enquanto A_u a B_u caracterizam atividade IR. No entanto, existem 3 modos acústicos incluídos na representação total, que se reduzem a $\Gamma^{\text{Raman}} = 45A_g + 45B_g$ and $\Gamma^{\text{IR}} = 47A_u + 46B_u$. A Tabela 2 lista todos os modos vibracionais observados (ativos em IR e Raman), modos calculados, suas representações irreduzíveis e respectivas atribuições.

Tabela 2. Análises dos modos vibracionais observados para o cristal RbCoSOH : ω_{Raman} – modos Raman experimentais, ω_{IR} – modos IR experimentais, ω_{Calc} – números de onda calculados em Zero K, Irrep. – representação irreduzível e suas atribuições.

$\omega_{\text{Raman}} [\text{cm}^{-1}]$	$\omega_{\text{IR}} [\text{cm}^{-1}]$	$\omega_{\text{Calc}} [\text{cm}^{-1}]$	Irrep.	Atribuições*
a-68		141	A_g	$\text{trans}[\text{Rb}_2] + \tau[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] + \delta[\text{SO}_4]$
b-89		155	A_g	$\text{trans}_{\text{op}}[\text{Rb}_2] + \tau[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] + \delta[\text{SO}_4]$
c-108		162	B_g	$\text{trans}_{\text{op}}[\text{Rb}_2] + \tau[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] + \delta[\text{SO}_4]$
d-122		179	A_g	$\text{trans}[\text{Rb}_2] + \delta[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] + \delta[\text{SO}_4]$
e-150		205	A_g	$\delta[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] + \delta[\text{SO}_4]$
f-179		227	B_g	$\delta[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] + \delta[\text{SO}_4]$
g-234		253	A_g	$\delta[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] + \delta_s[\text{SO}_4]$
h-271		276/286	B_g/A_g	$\delta_s[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] + \delta_s[\text{SO}_4]$
i-306		300/318	A_g	$\delta[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$
j-401		411	B_g	$\text{wag}[\text{H}_2\text{O}] + \delta_s[\text{SO}_4]$
	406	424	B_u	$\nu_{\text{as}}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] + \nu_s[\text{SO}_4]$
	433	441	B_u	$\nu_s[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] + \nu_s[\text{SO}_4]$
	444	459	B_u	$\nu_{\text{as}}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] + \nu_s[\text{SO}_4]$
	459	469	A_u	$\text{wag}[\text{H}_2\text{O}] + \delta_s[\text{SO}_4]$
k-463		438	A_g	$\text{wag}[\text{H}_2\text{O}] + \delta_s[\text{SO}_4]$
l-470		455	A_g	$\text{wag}[\text{H}_2\text{O}] + \delta_s[\text{SO}_4]$



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Fundação Instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966- São Luís – MA
Centro de Ciências Imperatriz – CCIM
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM



	501	576	B _u	wag[H ₂ O]
	520	596	B _u	wag[H ₂ O]
	541	607	A _u	wag[H ₂ O] + δ _{as} [SO ₄]
	566	658	B _u	tw[H ₂ O]
	583	682	A _u	tw[H ₂ O]
	612	706	A _u	tw[H ₂ O]
m-622		586	B _g	wag[H ₂ O]
	632	716	B _u	tw[H ₂ O]
n-643		613	A _g	wag[H ₂ O] + δ _{as} [SO ₄]
	738	797	B _u	ρ[H ₂ O]
	758	805	A _u	ρ[H ₂ O]
o-785		702/715	A _g	tw[H ₂ O]
	788	845	B _u	ρ[H ₂ O]
	813	871	B _u	ρ[H ₂ O]
	849	905	A _u	ρ[H ₂ O]
p-867		844/857	A _g	ρ[H ₂ O]
	872	912	B _u	ρ[H ₂ O] + v _s [SO ₄]
	895	937	B _u	ρ[H ₂ O] + v _s [SO ₄]
	945	944	B _u	ρ[H ₂ O] + v _s [SO ₄]
	983	964	A _u	wag[H ₂ O] + v _s [SO ₄]
q-999		969	B _g	wag[H ₂ O] + v _{as} [SO ₄]
	1087	1061	B _u	wag[H ₂ O] + v _{as} [SO ₄]
r-1094		1053/1068	A _g	tw[H ₂ O] + v _{as} [SO ₄]
	1099	1080	B _u	tw[H ₂ O] + v _{as} [SO ₄]
	1114	1086	A _u	wag[H ₂ O] + v _{as} [SO ₄]
s-1122		1095	B _g	wag[H ₂ O] + v _{as} [SO ₄]
	1138	1119	B _u	wag[H ₂ O] + v _{as} [SO ₄]
t-1139		1122	A _g	wag[H ₂ O] + v _{as} [SO ₄] + v _s [SO ₄]
u-1168		1054	B _g	wag[H ₂ O] + v _{as} [SO ₄] + v _s [SO ₄]
	1566	1558	A _u	wag[H ₂ O] + v _{as} [SO ₄]
	1690	1586/1598	A _u /B _u	wag[H ₂ O] + v _{as} [SO ₄]

	3141	3040	B _u	v _s [H ₂ O]
v-3210		3113	B _g	v _{as} [H ₂ O]
	3222	3066	A _u	v _s [H ₂ O]
	3284	3137	B _u	v _s [H ₂ O]
x-3330		3244	B _g	v _{as} [H ₂ O]
	3421	3213	B _u	v _{as} [H ₂ O]

* trans = translação; trans_{op} = translação fora de fase; τ = torção; tw = rotação; wag = balanço; ρ = oscilação; δ = deformação; δ_a = deformação antissimétrica; δ_s = deformação simétrica; v_a = estiramento antissimétrico; v_s = estiramento simétrico.

Após uma análise mais detalhada, observam-se deslocamentos consideráveis (até $\Delta\nu \approx 100 \text{ cm}^{-1}$) em alguns modos calculados. Isso ocorre porque os cálculos são realizados para um cristal no zero absoluto (0 K). Os experimentos, no entanto, foram conduzidos à temperatura ambiente. Nessa temperatura, o material se expande e as moléculas ocupam níveis de energia vibracional mais altos. A energia térmica causa alargamento dos picos e um deslocamento geral em comparação com o modelo teórico a 0 K. Os efeitos de anarmonicidade também devem ser considerados.

4.5. Espectroscopia FT-IR

A Figura 15 mostra o espectro FT-IR experimental do cristal RbCoSOH na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Na região de alta frequência, uma banda de absorção larga é observada entre 3800 e 3000 cm^{-1} , correspondendo aos modos de estiramento simétrico e anti-simétrico das moléculas de H₂O coordenadas ao centro metálico. De acordo com a literatura [195], essa banda larga ocorre devido à alta polaridade da água na região do IR. Além disso, cálculos DFT sugerem a presença de doze modos vibracionais sobrepostos nesta região de comprimento de onda, associados aos movimentos das seis unidades de H₂O [187,189]. Esses modos também foram observados em cristais de Rb₂Mg(SO₄)₂(H₂O)₆ dopados com VO²⁺ e Cu²⁺ [196,197].

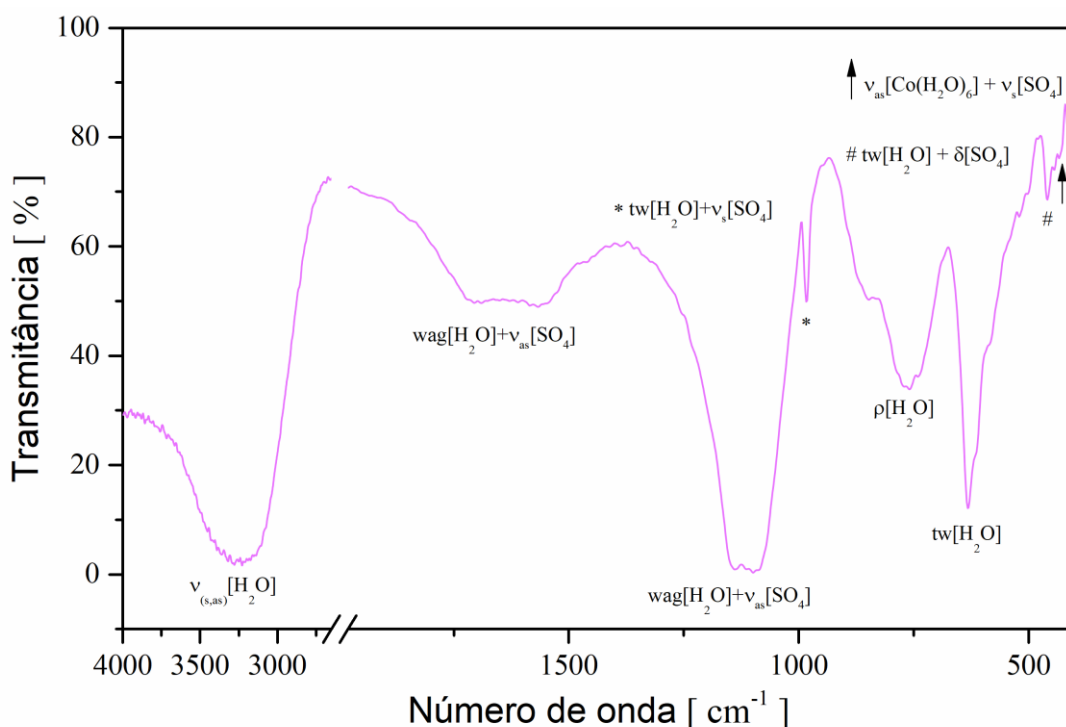


Figura 15. Espectro FT-IR experimental do cristal de Tutton RbCoSOH em pó na faixa de número de onda de 4000-400 cm^{-1} .

Na faixa espectral de 1700 a 460 cm^{-1} , foram observados dezenove modos vibracionais IR, associados a outros tipos de vibrações de H_2O (balanço e torção), com pequenas contribuições de movimentos simultâneos dos tetraedros $[\text{SO}_4]^{2-}$ (estiramento simétrico, estiramento antissimétrico, deformação antissimétrica e deformação simétrica). Os dados da superfície de Hirshfeld discutidos anteriormente apoiam esses resultados, revelando que o sistema RbCoSOH é primariamente estabilizado por fortes ligações de hidrogênio entre os íons $[\text{SO}_4]^{2-}$ e $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Além disso, os quatro modos distintos observados para o tetraedro $[\text{SO}_4]^{2-}$ indicam uma simetria inferior a esperada para o grupo sulfato livre (T_d).

Na região espectral abaixo de 460 cm^{-1} , foram observadas três bandas de absorção de baixa intensidade em aproximadamente 443, 433 e 406 cm^{-1} . Essas bandas foram devidamente atribuídas a vibrações de estiramento simétrico e antissimétrico do complexo hexahidratado $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, com contribuições de modos de estiramento

simétrico dos tetraedros $[\text{SO}_4]^{2-}$. Em geral, os sais de Tutton tendem a exibir bandas de baixa intensidade na região de baixa frequência, associadas a complexos hexahidratados, devido ao alto peso molecular dos metais e às fortes ligações covalentes dentro do composto de coordenação [9,198].

4.6. Espectroscopia Raman

A Figura 16 mostra o espectro Raman do cristal de RbCoSOH na faixa espectral de 40 a 3800 cm^{-1} . Consistente com os modos IR, uma banda larga e intensa é observada na região de alto número de onda, especificamente entre 2800 e 3800 cm^{-1} , relacionada a vibrações de alongamento antissimétrico e simétrico das moléculas de H_2O . Essa banda larga indica uma extensa rede de ligações de hidrogênio dentro da rede cristalina. Essas interações são cruciais para manter a estabilidade estrutural e a periodicidade desse sal de Tutton. De acordo com Oliveira Neto et al. [199], doze modos Raman correspondente a impressão digital das moléculas de H_2O estão presentes abaixo dessa banda. Além disso, vários outros modos vibracionais isolados de H_2O são registrado em comprimentos de onda mais baixos, incluindo modos de rocking em 782 cm^{-1} e modos de torção em 641 cm^{-1} . Essas características espectrais demonstram, juntas, fortes interações de ligação de hidrogênio que contribuem para a estabilidade estrutural do sal de RbCoSOH .

Na região espectral de 400 a 1800 cm^{-1} , foram registrados onze modos Raman (I a V), conforme mostrado no espectro da Figura 16. Entre esses modos, são observadas vibrações características dos tetraedros $[\text{SO}_4]^{2-}$ acopladas a diferentes modos de deformação das moléculas de H_2O . Um exemplo é a banda mais intensa em 997 cm^{-1} , atribuída a um modo rocking das unidades de H_2O com uma contribuição do estiramento simétrico do tetraedro $[\text{SO}_4]^{2-}$. Embora os sais de Tutton constituam uma família cristalográfica isomorfa, a maioria de suas bandas espectrais exibe deslocamentos significativos quando comparadas. Este comportamento é atribuído à influência distinta dos cátions monovalentes e divalentes na estrutura da rede. No entanto, para este modo específico, apenas pequenos deslocamentos são observados em comparação com outros

sais de Tutton, pois o íon $[\text{SO}_4]^{2-}$ mantém a simetria em torno do sítio C_1 , conforme verificado em cristais similares de $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ [24,189].

Na faixa de 200 a 300 cm^{-1} , foram observadas três bandas de intensidade média, associadas a modos de dobramento do complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com contribuições de vibrações de deformação simétrica dos tetraedros $[\text{SO}_4]^{2-}$. Abaixo de 200 cm^{-1} , sete bandas foram detectadas na região de modos de rede ($< 200 \text{ cm}^{-1}$), atribuídas ao acoplamento entre translações do Rb^+ , deformações/torções de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e deformações de $[\text{SO}_4]^{2-}$. Esta região, altamente sensível a variações de temperatura e pressão, é crucial para detectar transições de fase no material.

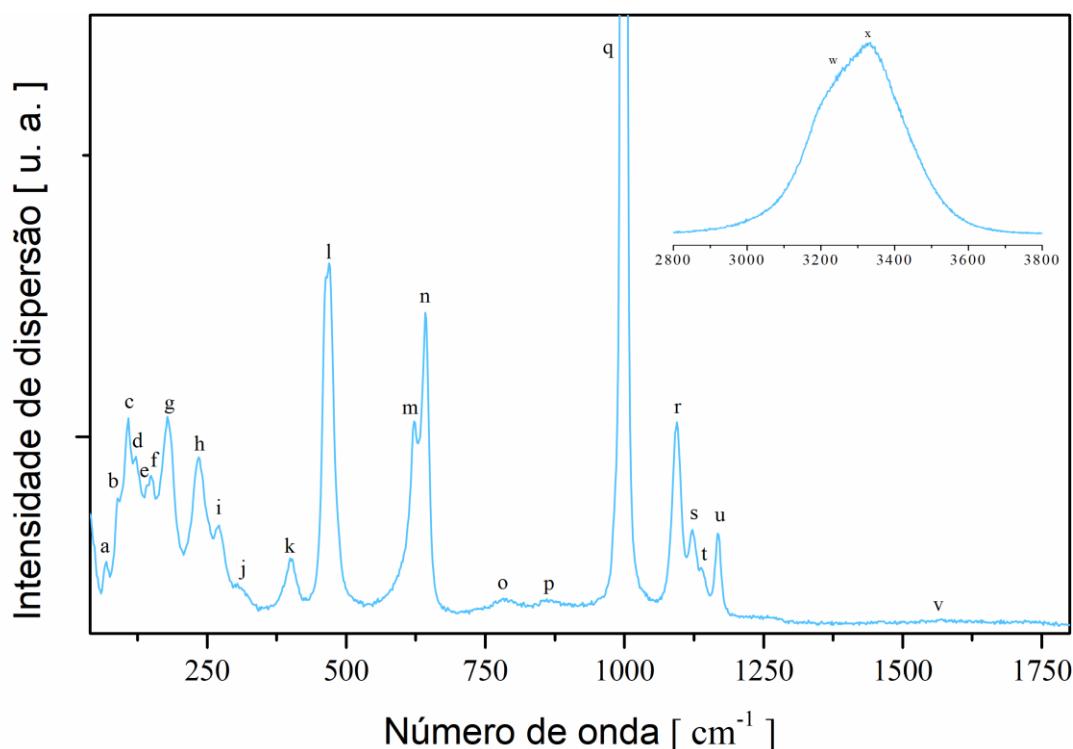


Figura 16. Espectro Raman experimental do cristal de Tutton RbCoSOH em pó na faixa espectral de 50-3750 cm^{-1} .

4.7. Análise Termogravimétrica e Calorimétrica (TG-DSC)

A Figura 17 exhibe os termogramas TG-DSC simultâneos registrados entre 30 e 400 °C. Inicialmente, a curva TG não mostra perda de massa significativa até 57,7 °C,

confirmando a estabilidade térmica nesta faixa. Acima dessa temperatura, ocorre uma grande perda de massa (20,08% da massa inicial (2,210 mg), equivalente a 0,532 mg ou 127,65 g/mol), correspondendo à liberação de seis moléculas de H₂O coordenadas ao centro metálico de cobalto. O pico endotérmico a 110,5 °C na curva DSC confirma a transição da fase hexahidratada para a forma anidra ($\text{Rb}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6 \rightarrow \text{Rb}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$), com uma entalpia de desidratação (ΔH) de 301,15 kJ/mol (50,19 kJ por molécula de H₂O). Esses parâmetros destacam o potencial do RbCoSOH para armazenamento de energia termoquímica, devido à sua baixa temperatura de desidratação e alta entalpia, análogo aos sais $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ [200].

Acima de 130 °C, o composto permanece estável na fase anidra até 400 °C (curva TG). No entanto, a curva DSC exibe um pico exotérmico a 314,6 °C ($\Delta H = -23,86$ kJ/mol), associado à cristalização da fase amorfa. A desidratação do complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ provavelmente induz distorções estruturais e amorfização, mas acima de 300 °C, a ligação $\text{Co}^{2+}-[\text{SO}_4]^{2-}$ é favorecida, promovendo a cristalização de uma nova fase anidra (por exemplo, $\text{Rb}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ ou $\text{Rb}_2\text{Co}_3(\text{SO}_4)_4$). Um comportamento semelhante foi observado para o sal de Tutton $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, que sofre uma transformação de fase para a forma anidra amorfa e em seguida transita para a forma anidra cristalina $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ [192].

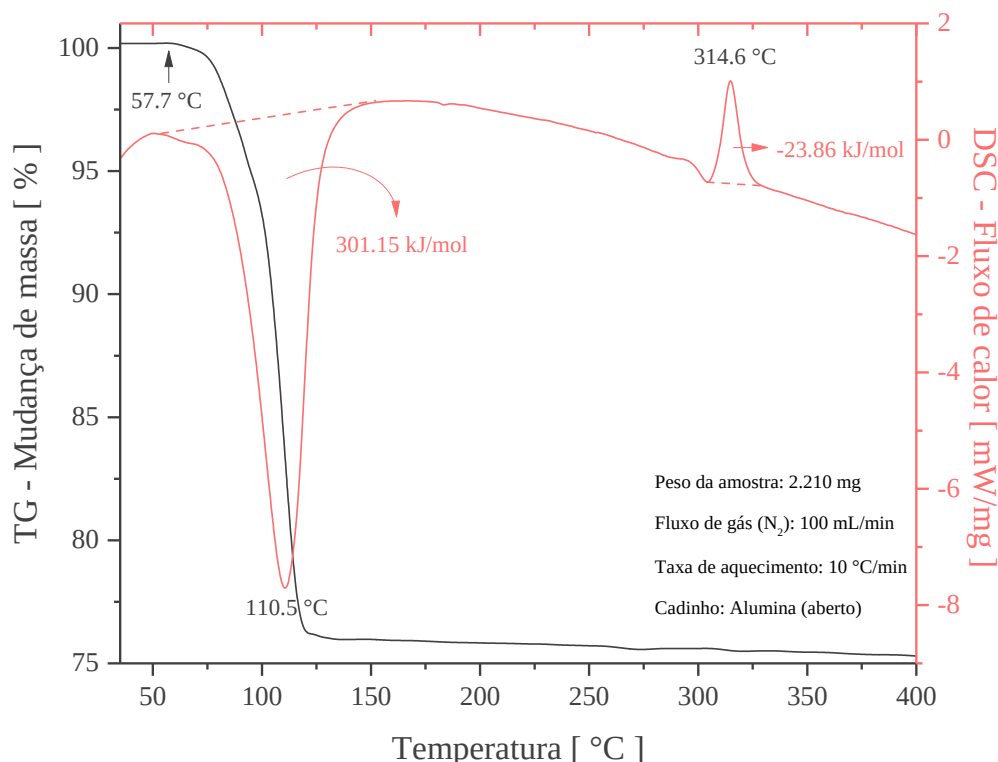


Figura 17. Termogramas TG-DSC do cristal de RbCoSOH em pó.

4.8. Espectroscopia UV-Vis-NIR

A Figura 18 exibe o espectro de absorção óptica UV-Vis-NIR de um monocristal de RbCoSOH. O complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ apresenta o íon de cobalto no estado de oxidação +2, coordenado por seis moléculas de H₂O atuando como ligantes de campo fraco, conforme previsto pela teoria do campo cristalino [201]. Na região UV (abaixo de 400 nm), são observadas bandas bem definidas em 226, 269 e 291 nm, atribuídas a transições de transferência de carga ligante-metal (LMCT) envolvendo doação de elétrons dos orbitais não ligantes de H₂O para os orbitais de Co²⁺. Na região Vis são detectadas duas bandas em 512 e 631 nm, correspondendo às transições $d-d$ ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$ e ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F})$ [202], respectivamente, características de Co²⁺ em um ambiente octaédrico ligeiramente distorcido. Um ombro em 475 nm (denotado por * na Figura 18), associado à banda mais intensa, demonstra o efeito Jahn-Teller, decorrente da instabilidade do estado fundamental degenerado ${}^4\text{T}_{1g}$ no sistema d^7 (t_2g^5



eg²) [202], levando à quebra de simetria que remove a degenerescência e causa a divisão observada.

O *inset* na Figura 18 exibe o espectro de transmitância óptica do monocristal de RbCoSOH, revelando duas janelas de transmissão distintas com eficiência próxima de 100%. A janela 1 abrange a região UV-Vis (353–407 nm), enquanto a janela 2 cobre a faixa Vis-NIR (745–1100 nm). Esse comportamento óptico seletivo torna o material propício para aplicações de filtragem de luz, como filtros passa-banda estreitos ou sistemas avançados de sensoriamento óptico. A alta transmitância (>90%) nessas faixas espectrais específicas permite tecnologias inovadoras, incluindo sensores UV-Vis de alta sensibilidade e sistemas de comunicação óptica NIR.

Atualmente, a maioria dos filtros ópticos modernos é desenvolvida usando filmes finos multicamadas compostos de materiais orgânicos e inorgânicos depositados em substratos transparentes. Nesse contexto, os cristais de Tutton, como o RbCoSOH, se destacam por não exigirem processos de revestimento e exibirem propriedades de absorção/transmissão de luz em comprimentos de onda específicos, tornando-os desejáveis para tecnologias ópticas avançadas, incluindo fotossensores, iluminação de estado sólido e filtros seletivos de alta eficiência.

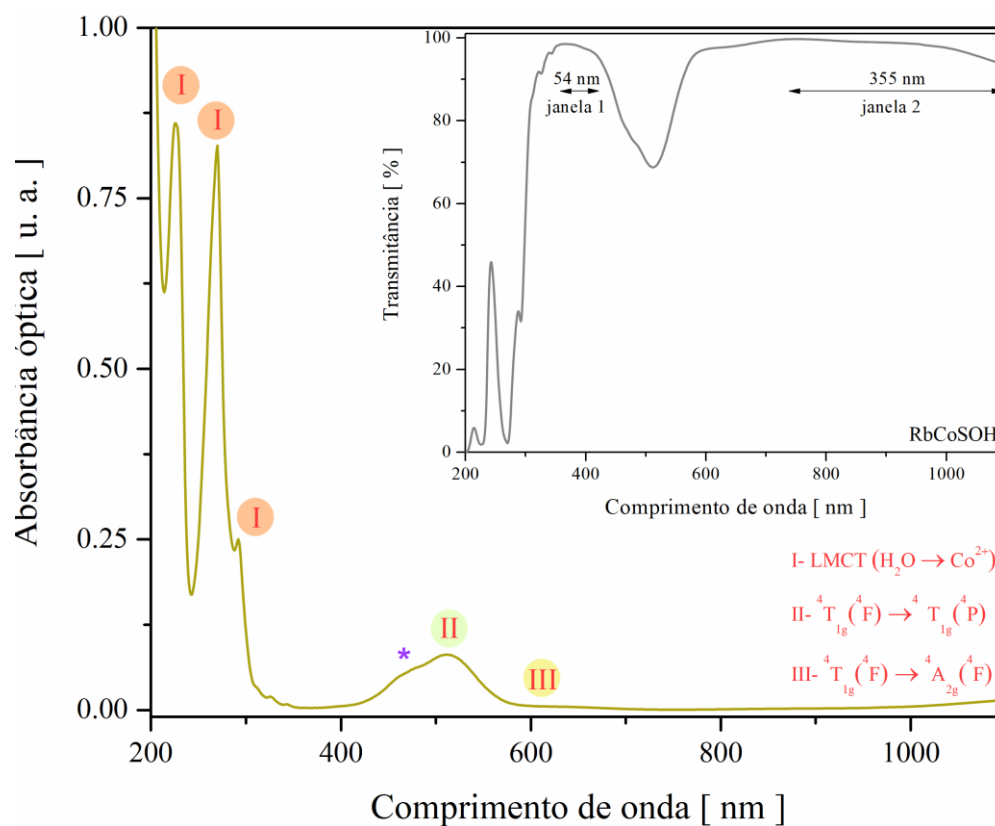


Figura 18. Espectro de absorção UV-Vis-NIR de um monocrystal RbCoSOH. O símbolo * (roxo) indica o efeito Jahn-Teller observado em torno de 475 nm. *Inset:* Espectro de transmitância óptica correspondente.

CONCLUSÃO

Este estudo apresenta uma investigação abrangente do sal de Tutton RbCoSOH , combinando abordagens experimentais e teóricas para elucidar suas propriedades estruturais, vibracionais, térmicas e, principalmente, ópticas.

A caracterização estrutural confirmou que o RbCoSOH cristaliza no sistema monoclínico ($P2_1/a$), com parâmetros de rede em concordância com a literatura, validando natureza do material. A análise das interações intermoleculares, por meio das superfícies Hirshfeld e da quantificação de vazios, revelaram uma estrutura densamente compactada (apenas 1,41% de volume de vazio), estabilizada por uma extensa rede de fortes ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas. Essa densidade e a natureza das interações são cruciais para a estabilidade e a integridade estrutural do cristal.

A espectroscopia vibracional (FT-IR e Raman) permitiu a identificação precisa dos modos vibracionais associados às unidades $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{SO}_4]^{2-}$, bem como às moléculas de H_2O . A concordância entre os modos experimentais e os calculados por DFT reforça a atribuição e a compreensão dos cálculos periódicos. A análise térmica demonstrou a desidratação do RbCoSOH a uma temperatura relativamente baixa com uma alta entalpia ($\Delta H = 301,15 \text{ kJ/mol}$). Esses parâmetros, posicionam o RbCoSOH como um material com potencial significativo para aplicações em armazenamento de energia termoquímica, oferecendo uma alternativa eficiente para a gestão de calor.

Do ponto de vista eletrônico, os cálculos DFT revelaram que o RbCoSOH apresenta um band gap eletrônico de 3,00 eV, com a banda de valência dominada por orbitais p do oxigênio e a banda de condução por orbitais d do cobalto. A comparação com outros sais de Tutton evidenciou que a presença do íon Rb^+ contribui para um menor band gap eletrônico, sugerindo um caminho para a sintonização das propriedades eletrônicas através da engenharia de cátions.

As propriedades ópticas do RbCoSOH são o destaque deste estudo. O espectro de absorção UV-Vis-NIR revelou bandas características de transições d-d do íon Co^{2+} em ambiente octaédrico distorcido, incluindo a evidência do efeito Jahn-Teller. O material exibe janelas de transmitância seletiva e de alta eficiência (>90%) nas faixas de



353–407 nm (UV-Vis) e 745–1100 nm (Vis-NIR). Essa capacidade intrínseca de filtrar a luz em comprimentos de onda específicos, sem a necessidade de processos complexos de revestimentos, confere ao RbCoSOH uma vantagem competitiva significativa sobre as tecnologias convencionais.

Em suma, este trabalho não apenas aprofunda o conhecimento fundamental sobre os sais de Tutton de rubídio, mas também estabelece o RbCoSOH como um candidato propício para o desenvolvimento de filtros ópticos avançados e dispositivos optoeletrônicos. A concordância entre os dados experimentais e os cálculos DFT valida a metodologia empregada e fornece uma base sólida para futuras investigações. Estudos futuros podem explorar a modulação das propriedades térmicas e ópticas através da dopagem com outros cátions, visando otimizar ainda mais o desempenho para aplicações.



REFERENCIAS

- [1] V.L. Manomenova, E.B. Rudneva, A.E. Voloshin, Crystals of the simple and complex nickel and cobalt sulfates as optical filters for the solar-blind technology, *Russian Chemical Reviews* 85 (2016) 585–609.
- [2] J. Smith, P. Weinberger, A. Werner, Dehydration performance of a novel solid solution library of mixed Tutton salts as thermochemical heat storage materials, *J. Energy Storage* 78 (2024) 110003.
- [3] A. Souamti, I.R. Martín, L. Zayani, A.D. Lozano-Gorrín, D. Ben Hassen Chehimi, Luminescence properties of Pr^{3+} ion doped Mg-picromerite Tutton salt, *J. Lumin.* 188 (2017) 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.022>.
- [4] J.G. de Oliveira Neto, A.O. dos Santos, P.T.C. Freire, others, Assessing the Novel Mixed Tutton Salts $\text{K}_2\text{Mn}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ and $\text{K}_2\text{Mn}_{0.03}\text{Cu}_{0.97}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ for Thermochemical Heat Storage, *Crystals* (Basel). 13 (2023) 1708. <https://doi.org/10.3390/cryst13121708>.
- [5] H.A. Ousaleh, S. Sair, A. Zaki, A. Younes, A. Faik, A. El Bouari, Advanced experimental investigation of double hydrated salts and their composite for improved cycling stability and metal compatibility for long-term heat storage technologies, *Renew. Energy* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.085>.
- [6] J.B.O. Lopes, A. Righi, J.G. de Oliveira Neto, others, Evaluation of mixed Tutton salts $(\text{NH}_4\text{K})\text{MII}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{MII} = \text{Mg}, \text{Ni}$ as thermochemical heat storage materials, *J. Energy Storage* 96 (2024) 112642. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112642>.
- [7] H. Euler, B. Barbier, S. Klumpp, A. Kirfel, Crystal structure of Tutton's salts, $\text{Rb}_2[\text{MII}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, $\text{MII} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$, *Zeitschrift Für Kristallographie - New Crystal Structures* 215 (2000) 473–476. <https://doi.org/10.1515/ncrs-2000-0408>.
- [8] V. Karadjova, D. Stoilova, Crystallization in the Three-Component Systems $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-MSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) at 298 K, *Journal of Crystallization Process and Technology* 03 (2013) 136–147. <https://doi.org/10.4236/jcpt.2013.34022>.



- [9] S. Ghosh, M. Oliveira, T.S. Pacheco, G.J. Perpétuo, C.J. Franco, Growth and characterization of ammonium nickel-cobalt sulfate Tutton's salt for UV light applications, *J. Cryst. Growth* 487 (2018) 104–115.
- [10] M. Filep, K. Molnár, M. Sabov, Z. Csoma, A. Pogodin, Structural, thermal, and optical properties of Co^{2+} and Mg^{2+} doped $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystals, *Opt. Mater. (Amst)*. 122 (2021) 111753. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111753>.
- [11] I. Polovynko, S. Rykhlyuk, I. Karbovnyk, V. Koman, M. Piccinini, M. Castella Guidi, A new method of growing $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($x=0; 0.4; 0.8; 1$) mixed crystals and their spectral investigation, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 4704–4707. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2009.09.006>.
- [12] J.G. de Oliveira Neto, R.S. Santos, L.F.L. da Silva, J. de O. Carvalho, R.F. Jucá, C.A.A.S. dos Santos, P. de F. Façanha Filho, A.O. dos Santos, R. Lang, Tutton salt $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$: A promising crystal for bandpass filter and solar-blind devices, *J. Mol. Struct.* 1339 (2025) 142381. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.142381>.
- [13] A. Souamti, I.R. Martín, L. Zayani, M.A. Hernández-Rodríguez, K. Soler-Carracedo, A.D. Lozano-Gorrín, E. Lalla, D.B.H. Chehimi, Synthesis, characterization and spectroscopic properties of a new Nd^{3+} -doped Co-picromerite-type Tutton salt, *J. Lumin.* 177 (2016) 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.033>.
- [14] J.G.O. Neto, J.R. Viana, J.B.O. Lopes, A.D.S.G. Lima, M.L. Sousa, M.R. Lage, S.R. Stoyanov, R. Lang, A.O. Santos, Crystal growth, crystal structure determination, and computational studies of a new mixed $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt, *J. Mol. Model.* 28 (2022) 341. <https://doi.org/10.1007/s00894-022-05323-4>.
- [15] A.M. Abdulwahab, M.A. Gaffar, A.A. El-Fadl, Crystallization and characterization of $\text{K}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mixed crystals for ultraviolet light filters and sensors, *Solid State Sci.* 143 (2023) 107261.
- [16] A. Bejaoui, A. Souamti, M. Kahlaoui, A.D. Lozano-Gorrín, J. Morales Palomino, D. Ben Hassen Chehimi, Synthesis, characterization, thermal analysis and electrical properties of $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$), *Materials Science and Engineering: B* 240 (2019) 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.01.016>.



- [17] J.G. de Oliveira Neto, A.R.P. Valerio, L.F.L. da Silva, L.M. da Silva, H.N. Bordallo, F.F. de Sousa, A.O. dos Santos, R. Lang, Design, characterization, and insights theoretical on $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.89}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ crystal: A novel Tutton salt for UV-B optical filters and thermochemical heat storage batteries, *J. Solid State Chem.* 347 (2025) 125291. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2025.125291>.
- [18] J.G. de Oliveira Neto, J. V. Marques, J.G. da Silva Filho, E. Antonelli, A.P. Ayala, A.O. dos Santos, R. Lang, Mixed $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{0.47}\text{Cu}_{0.53}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt: A novel optical material for solar-blind technology, *Opt. Mater. (Amst.)* 157 (2024) 116400. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116400>.
- [19] N. Mardirossian, M. Head-Gordon, Thirty years of density functional theory in computational chemistry: An overview and extensive assessment of 200 density functionals, *Mol. Phys.* 115 (2017) 2315–2372.
- [20] A. Kokalj, Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale, *Comput. Mater. Sci.* 28 (2003) 155–168.
- [21] A. Otero-De-La-Roza, E.R. Johnson, V. Luaña, Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids, *Comput. Phys. Commun.* 185 (2014) 1007–1018.
- [22] J.G. de Oliveira Neto, L.F.L. da Silva, T.K.C. Alves, A. Neumann, F.F. de Sousa, A.P. Ayala, A.O. dos Santos, Mixed tutton salts $\text{K}_2\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.85}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ and $\text{K}_2\text{Mn}_{0.16}\text{Zn}_{0.84}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ for applications in thermochemical devices: experimental physicochemical properties combined with first-principles calculations, *J. Mater. Sci.* 59 (2024) 14445–14464. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-10049-0>.
- [23] S. Ghosh, S. Ullah, J.P.A. de Mendonça, L.G. Moura, M.G. Menezes, L.S. Flôres, T.S. Pacheco, L.F.C. de Oliveira, F. Sato, S.O. Ferreira, Electronic properties and vibrational spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{M}''(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$) Tutton's salt: DFT and experimental study, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 218 (2019) 281–292. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.04.023>.
- [24] R.F. Jucá, T.S. Pacheco, J.G. de Oliveira Neto, L.F.L. da Silva, J.A.S. da Silva, J.A. de Lima, P. de T.C. Freire, S. Ghosh, E.C. Paiva, J.M. Soares, G.D. Saraiva, Low-temperature and



- pressure-induced conformational change in Tutton salt $K_2Ni(H_2O)_6(SO_4)_2$: Structural, vibrational and magnetic properties combined with DFT calculations, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 343 (2025) 126486. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2025.126486>.
- [25] S. Saurabh, P.M. Sivakumar, V. Perumal, A. Khosravi, A. Sugumaran, V. Prabhawathi, Molecular Dynamics Simulations in Drug Discovery and Drug Delivery, in: 2020: pp. 275–301. https://doi.org/10.1007/978-3-030-36260-7_10.
- [26] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Quantum Mechanical Continuum Solvation Models, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2999–3094. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>.
- [27] S.L. Tan, M.M. Jotani, E.R.T. Tiekink, Utilizing Hirshfeld surface calculations, non-covalent interaction (NCI) plots and the calculation of interaction energies in the analysis of molecular packing, *Acta Crystallogr. E Crystallogr. Commun.* 75 (2019) 308–318. <https://doi.org/10.1107/S2056989019001129>.
- [28] M.J. Turner, J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, Visualisation and characterisation of voids in crystalline materials, *CrystEngComm* 13 (2011) 1804–1813. <https://doi.org/10.1039/C0CE00683A>.
- [29] K.M. Chandini, S. Naveen, N.K. Lokanath, others, Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, DFT calculations and molecular docking studies of novel coumarin derivative, *Heliyon* 8 (2022) e09833. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09833>.
- [30] S. Li, R. Bu, R. Gou, C. Zhang, Hirshfeld Surface Method and Its Application in Energetic Crystals, *Cryst. Growth Des.* 21 (2021) 6619–6634. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00961>.
- [31] J.G. de Oliveira Neto, J.R. Viana, K.R. Abreu, L.F.L. da Silva, M.R. Lage, S.R. Stoyanov, F.F. de Sousa, R. Lang, A.O. dos Santos, Tutton salt $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$: thermostructural, spectroscopic, Hirshfeld surface, and DFT investigations, *J. Mol. Model.* 30 (2024) 339. <https://doi.org/10.1007/s00894-024-06089-7>.
- [32] J.O. Neto, J. Marques, J. Dos Santos, A. Dos Santos, R. Lang, Exploring the Diversity and Dehydration Performance of New Mixed Tutton Salts $(K_2V_{1-x}M'_x(SO_4)_2(H_2O)_6$, Where $M' = Co, Ni, Cu, \text{ and } Zn$) as Thermochemical Heat Storage Materials, *Physchem* (2024). <https://doi.org/10.3390/physchem4030022>.



- [33] J. Marques, J.O. Neto, O. Da Silva Neto, D. Santos, R. Lang, Prospects on Mixed Tutton Salt ($K_{0.86}Na_{0.14}Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$) as a Thermochemical Heat Storage Material, *Processes* (2024). <https://doi.org/10.3390/pr13010001>.
- [34] P.R. Spackman, M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals, *J. Appl. Crystallogr.* 54 (2021) 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>.
- [35] Ruchika Sharma, Mulveer Singh, Kamal, Nitin G. Ghatpande, Mahidansha M. Shaikh, Jagannath S. Jadhav, Saminathan Murugavel, Rajni Kant, Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface, crystal voids, energy frameworks, DFT and molecular docking analysis of (2,6dimethoxyphenyl)acetic acid, *Advanced Journal of Chemistry-Section B* (2022) 1–16.
- [36] J.G. de Oliveira Neto, O.C. da Silva Neto, J.A.O. Rodrigues, J.R. Viana, A. Steimacher, F. Pedrochi, F.F. de Sousa, A.O. dos Santos, Effect of Dy^{3+} Ions on Structural, Thermal and Spectroscopic Properties of L-Threonine Crystals: A Visible Light-Emitting Material, *Quantum Beam Science* 9 (2025) 3. <https://doi.org/10.3390/qubs9010003>.
- [37] A. Bigness, J. Montgomery, The Design and Optimization of Plasmonic Crystals for Surface Enhanced Raman Spectroscopy Using the Finite Difference Time Domain Method, *Materials* 11 (2018) 672. <https://doi.org/10.3390/ma11050672>.
- [38] G. De Oliveira, J.R. Viana, A.D.S.G. Lima, J.B.O. Lopes, A.P. Ayala, M.R. Lage, S.R. Stoyanov, A.O. Santos, Assessing the Novel Mixed Tutton Salts for Thermochemical Heat Storage Applications: An Experimental–Theoretical Study, *Molecules* 28 (2023) 8058.
- [39] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm* 11 (2009) 19–32. <https://doi.org/10.1039/B818330A>.
- [40] F. Bosi, G. Belardi, P. Ballirano, Structural features in Tutton's salts $K_2[M^{2+}(H_2O)_6](SO_4)_2$, with $M^{2+} = Mg, Fe, Co, Ni, Cu$, and Zn , *American Mineralogist* 94 (2009) 74–82. <https://doi.org/10.2138/am.2009.2898>.
- [41] Carmelo. Giacovazzo, Fundamentals of crystallography, International Union of Crystallography, 19981992.



- [42] Experimental investigation of plastic deformation induced dislocation systems, Eötvös Loránd Tudományegyetem, 2018. <https://doi.org/10.15476/ELTE.2017.145>.
- [43] A.L. Spek, Structure validation in chemical crystallography, *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* 65 (2009) 148–155. <https://doi.org/10.1107/S090744490804362X>.
- [44] INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHY, n.d.
- [45] P. Haas, F. Tran, P. Blaha, Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 085104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.085104>.
- [46] W.G. Fateley, F.R. Dollish, N.T. McDevitt, F.F. Bentley, *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations*, Wiley, New York, 1972.
- [47] R. Dahiya, S. Sabu, S. Mondal, S.P. Thomas, Quantifying Packing Efficiency in Molecular Crystals: A Close Packing Index Based on Hirshfeld Surfaces, *Cryst. Growth Des.* 25 (2025) 8081–8088. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5c00814>.
- [48] A.R. West, *Solid state chemistry and its applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2022.
- [49] P. Nithya, J. Simpson, S. Govindarajan, Synthesis, structural characterization, and thermal properties of monomeric (Mn, Co, Ni, and Zn) and polymeric (Cd) complexes of thiocyanates with benzyl carbazate as an ancillary ligand, *J. Coord. Chem.* 72 (2019) 1845–1864. <https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1616290>.
- [50] M. Graef, M. E, *Structure of materials an introduction to crystallography*, (2007).
- [51] Y. Hinuma, H. Ozaki, Finding a Bravais lattice with higher symmetry from lattice parameters of a supercell, *Science and Technology of Advanced Materials: Methods* 4 (2024). <https://doi.org/10.1080/27660400.2024.2383167>.
- [52] H. Liang, V. Stanev, A.G. Kusne, I. Takeuchi, CRYSPNet: Crystal structure predictions via neural networks, *Phys. Rev. Mater.* 4 (2020) 123802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.123802>.
- [53] H.M. Naguib, Evaluation of filler activation for sustainable FRP composite by studying properties, mechanism, and stability, *Sci. Rep.* 14 (2024) 18256. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-68251-8>.
- [54] J. van de Streek, M.A. Neumann, Validation of molecular crystal structures from powder diffraction data with dispersion-corrected density functional theory (DFT-D), *Acta*



- Crystallogr. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 70 (2014) 1020–1032.
<https://doi.org/10.1107/S2052520614022902>.
- [55] I.I. Ekanem, Principles of Crystal Structures for Bravais Lattice: A Study on Symmetry within Lattice and Diffraction Lines in Crystallography, Biocompounds 1 (2024) 1–23.
<https://doi.org/10.48313/bic.v1i1.25>.
- [56] J.G. de Oliveira Neto, A.O. dos Santos, P.T.C. Freire, others, Tutton salt $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$: thermostructural, vibrational and optical properties, Sci. Rep. 14 (2024) 21635. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-72462-4>.
- [57] H. Euler, B. Barbier, S. Klumpp, A. Kirfel, Crystal structure of Tutton's salts, $\text{Rb}_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]_2$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$, Zeitschrift Für Kristallographie 215 (2000) 473–476. <https://doi.org/10.1524/ncrs.2003.218.4.409>.
- [58] H. Euler, B. Barbier, S. Klumpp, A. Kirfel, Crystal structure of Tutton's salts, $\text{Cs}_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$, Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 218 (2003) 409–413. <https://doi.org/10.1524/zkri.218.6.409.20727>.
- [59] M.I.T. Chemistry, Growing Quality Crystals, (2022).
<https://chemistry.mit.edu/facilities-and-centers/x-ray-diffraction-facility/growing-quality-crystals/>.
- [60] J. Kumar, P. Srivastava, M. Bag, Advanced Strategies to Tailor the Nucleation and Crystal Growth in Hybrid Halide Perovskite Thin Films, Front. Chem. 10 (2022).
<https://doi.org/10.3389/fchem.2022.842924>.
- [61] L. Ma, Z. Yan, X. Zhou, Y. Pi, Y. Du, J. Huang, K. Wang, K. Wu, C. Zhuang, X. Han, A polymer controlled nucleation route towards the generalized growth of organic-inorganic perovskite single crystals, Nat. Commun. 12 (2021) 2023. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22193-1>.
- [62] J. Li, F.L. Deepak, *In Situ* Kinetic Observations on Crystal Nucleation and Growth, Chem. Rev. 122 (2022) 16911–16982. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c01067>.
- [63] M. Jin, Z. Tang, R. Zhang, L. Zhou, Y. Chen, S. Zhao, Y. Chen, X. Wang, R. Li, Growth of GaSb Crystal and Evaluation of Its Thermoelectric Properties Along (111) Plane, Crystal Research and Technology 55 (2020) 1900156. <https://doi.org/10.1002/crat.201900156>.



- [64] Corissa P. McDonald, Claude H. Yoder, Synthesis and Composition of Tutton Double Salts, (2024). <https://doi.org/10.5923/j.jlce.20251301.02>.
- [65] S.Y. Misyura, Evaporation and heat transfer of aqueous salt solutions during crystallization, Appl. Therm. Eng. 139 (2018) 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.04.068>.
- [66] F.K.A. Gregson, J.F. Robinson, R.E.H. Miles, C.P. Royall, J.P. Reid, Drying Kinetics of Salt Solution Droplets: Water Evaporation Rates and Crystallization, J. Phys. Chem. B 123 (2019) 266–276. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09584>.
- [67] B.E.A. Miles, E. Winter, S. Mirembe, D. Hardy, L.K. Mahato, R.E.H. Miles, J.P. Reid, Evaporation Kinetics and Final Particle Morphology of Multicomponent Salt Solution Droplets, J. Phys. Chem. A 129 (2025) 762–773. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.4c07439>.
- [68] S. Godts, M. Steiger, A. Stahlbuhk, S.A. Orr, J. Desarnaud, H. De Clercq, V. Cnudde, T. De Kock, Modeled versus Experimental Salt Mixture Behavior under Variable Humidity, ACS Omega 9 (2024) 20454–20466. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01486>.
- [69] M. Group, Evaporation Crystallization Equipment, Engineering Solution, (2025). <https://evap.myandegroup.com/evaporation-crystallization-system/evaporative-crystallization/>.
- [70] C. Separations, The Cooling Crystallization Process, (2025). <https://www.coolseparations.nl/cc-technology-process/>.
- [71] S. Ghosh, A.H. Lima, L.S. Flôres, T.S. Pacheco, A.A. Barbosa, S. Ullah, J.P.A. de Mendonça, L.F.C. Oliveira, W.G. Quirino, Growth and characterization of ammonium nickel-copper sulfate hexahydrate: A new crystal of Tutton's salt family for the application in solar-blind technology, Opt. Mater. (Amst). 85 (2018) 425–437. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.004>.
- [72] A. Souamti, L. Zayani, A.D. Lozano-Gorrín, D. Ben Hassen Chehimi, J. Morales Palomino, Synthesis, characterization and thermal behavior of new rare earth ion-doped picromerite-type Tutton's salts, J. Therm. Anal. Calorim. 128 (2017) 1001–1008. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-6028-z>.



- [73] J.G. de Oliveira Neto, R.S. Santos, K.R. Abreu, L.M. da Silva, R. Lang, A.O. dos Santos, Temperature-Induced Phase Transformations in Tutton Salt $K_2Cu(SO_4)_2(H_2O)_6$: Thermoanalytical Studies Combined with Powder X-Ray Diffraction, *Physchem* 4 (2024) 458–469. <https://doi.org/10.3390/physchem4040032>.
- [74] J.W.. Mullin, *Crystallization*, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2001.
- [75] S. Kiyabu, P. Girard, D.J. Siegel, Discovery of Salt Hydrates for Thermal Energy Storage, *J. Am. Chem. Soc.* 144 (2022) 21617–21627. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c08993>.
- [76] W. Kooijman, D.J. Kok, M.A.R. Blijlevens, H. Meekes, E. Vlieg, Screening double salt sulfate hydrates for application in thermochemical heat storage, *J. Energy Storage* 55 (2022) 105459.
- [77] F. Liu, D.E. Hooks, N. Li, N.A. Mara, J.A. Swift, Mechanical Properties of Anhydrous and Hydrated Uric Acid Crystals, *Chemistry of Materials* 30 (2018) 3798–3805. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00939>.
- [78] N. Shahidzadeh, R. Wijnhorst, M. Demmenie, E. Jambon-Puillet, F. Ariese, D. Bonn, Floppy hydrated salt microcrystals, (2022). <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1299455/v1>.
- [79] S.C.B. Myneni, S.J. Traina, G.A. Waychunas, T.J. Logan, Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (1998) 3499–3514. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00221-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00221-X).
- [80] F. Mao, Y. Zhao, Y. Zhang, Z. Chen, L. Yin, Measurement and Modelling of Moisture Distribution and Water Binding Energy of Dredged Sludge, *Water (Basel)*. 12 (2020) 3395. <https://doi.org/10.3390/w12123395>.
- [81] L. Feng, C. Yuan, L. Mao, C. Yan, X. Jiang, J. Liu, X. Liu, Water occurrence in lignite and its interaction with coal structure, *Fuel* 219 (2018) 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.097>.
- [82] J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces, *Chemical Communications* (2007) 3814. <https://doi.org/10.1039/b704980c>.
- [83] R. van Alebeek, L. Scapino, H. Zondag, Boosting power of salt hydrates for heat storage, *TU Eindhoven News* (2023).



- [84] G.A.. Jeffrey, An introduction to hydrogen bonding, Oxford University Press, 1997.
- [85] V. Videnova-Adrabińska, The hydrogen bond as a design element in crystal engineering. Two- and three-dimensional building blocks of crystal architecture, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 374 (1996) 199–222. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(96\)80076-5](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(96)80076-5).
- [86] G.C. Pimentel, A.L. McClellan, The Hydrogen Bond, Freeman, San Francisco, 1960.
- [87] D. Hadži, S. Bratos, Vibrational spectroscopy of the hydrogen bond, in: P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Eds.), The Hydrogen Bond, North-Holland, Amsterdam, 1976: pp. 565–613.
- [88] J. GEORGE A, AN INTRODUCTION TO HYDROGEN BONDING, (1997).
- [89] A.M. Abdulwahab, M.A. Gaffar, A. Abu El-Fadl, Crystal Growth, Structure, and Thermal Analysis of $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Tutton Salt, *Thamar University Journal of Natural & Applied Sciences* 9 (2024). <https://doi.org/10.59167/tujnas.v9i1.2055>.
- [90] L.R. Davis, M.J. Thompson, K.S. Anderson, Crystallization behavior of dehydrated Tutton salt phases, *Cryst. Growth Des.* 20 (2020) 1542–1552. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01598>.
- [91] R.S. Taylor, L.M. Johnson, K.P. Brown, Dehydration mechanism of hexahydrated cobalt sulfates, *Solid State Ion.* 320 (2018) 215–223. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.03.012>.
- [92] K.M.K. Srivatsa, S.D. Pandey, Deaquation process in ammonium Tutton salts through electrical and dielectric measurements, *Proceedings / Indian Academy of Sciences* 93 (1984) 1323–1329. <https://doi.org/10.1007/BF02869939>.
- [93] A.B. Johnson, C.D. Smith, E.F. Williams, Thermal stability and dehydration kinetics of Tutton salts, *Thermochim. Acta* 685 (2020) 178524. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178524>.
- [94] S.P. Miller, R.T. Jones, A.K. Wilson, Structural transformations during thermal dehydration of Tutton salts, *CrystEngComm* 21 (2019) 2588–2598. <https://doi.org/10.1039/C9CE00156E>.
- [95] R. Piotrowska, T. Hesketh, H. Wang, A.R.G. Martin, D. Bowering, C. Zhang, C.T. Hu, S.A. McPhee, T. Wang, Y. Park, P. Singla, T. McGlone, A. Florence, T. Tuttle, R. V. Ulijn, X.



- Chen, Mechanistic insights of evaporation-induced actuation in supramolecular crystals, *Nat. Mater.* 20 (2021) 403–409. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0799-0>.
- [96] E. Schingaro, M. Lacalamita, E. Mesto, G. Della Ventura, Thermal stability and dehydration of armstrongite, a microporous zirconium silicate, *Microporous and Mesoporous Materials* 272 (2018) 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.030>.
- [97] T. Fridriksson, D.L. Bish, D.K. Bird, Hydrogen-bonded water in laumontite I: X-ray powder diffraction study of water site occupancy and structural changes in laumontite during room-temperature isothermal hydration/dehydration, *American Mineralogist* 88 (2003) 277–287. <https://doi.org/10.2138/am-2003-2-304>.
- [98] J.B. de O. Lopes, J.G. Oliveira Neto, A.O. dos Santos, R. Lang, Evaluation of mixed Tutton salts $(\text{NH}_4\text{K})\text{MII}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, (MII = Co or Ni) and their corresponding Langbeinite phases as thermochemical heat storage materials: Dehydration/hydration behavior and reversibility of structural phase transformation, *J. Energy Storage* 98 (2024) 113114. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113114>.
- [99] A. Souamti, L. Zayani, A.D. Lozano-Gorrín, D.B.H. Chehimi, J.M. Palomino, Synthesis, characterization and thermal behavior of new rare earth ion-doped picromerite-type Tutton's salts, *J. Therm. Anal. Calorim.* 128 (2017) 1001–1008.
- [100] T.S. Pacheco, Z.M.C. Ludwig, V.H. Oliveira, I.D. Barcelos, R.L. de Souza, E.C. Paiva, M.D. Martins, F.C. Marques, G.F.S. Andrade, S. Ghosh, Synthesis, Thermal Analysis, Spectroscopic Properties, and Degradation Process of Tutton Salts Doped with AgNO_3 or H_3BO_3 , *ACS Omega* 8 (2023) 17800–17808. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00622>.
- [101] L. Robertson, M. Gaudon, S. Pechev, A. Demourgues, Structural transformation and thermochromic behavior of Co^{2+} -doped $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hopeites, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 3585. <https://doi.org/10.1039/c2jm14759a>.
- [102] K.Y. Kim, S. Park, S.H. Jung, S.S. Lee, K.-M. Park, S. Shinkai, J.H. Jung, Geometric Change of a Thiacalix[4]arene Supramolecular Gel with Volatile Gases and Its Chromogenic Detection for Rapid Analysis, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 3004–3011. <https://doi.org/10.1021/ic402804p>.



- [103] S.H. Jung, J.H. Moon, J.Y. Lee, J.H. Jung, Thermochromic and Piezochromic Effects of Co^{II} -Imidazole-Based Supramolecular Gels as Logic Gates, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014 (2014) 2350–2355. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402153>.
- [104] N. Venkatachalam, J.C. Rhoda, K.S. Nagaraja, M. Prabhakaran, C. Karnan, Structural, spectral, thermal analyses and radiation effect of non-stoichiometric Tutton's salt crystal: $[(\text{NH}_4)_2\text{Co}_{0.69}\text{Zn}_{0.31}](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 36 (2025) 266. <https://doi.org/10.1007/s10854-025-14342-9>.
- [105] G. Ramasamy, J. Anandakumaran, CRYSTAL GROWTH, STRUCTURE AND CHARACTERIZATION OF TUTTON'S SALT MIXED CRYSTALS – POTASSIUM MAGNESIUM MANGANESE SULFATE HEXAHYDRATE, *International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry* 10 (2020). [https://doi.org/10.33289/IJRPC.10.1.2020.10\(12\)](https://doi.org/10.33289/IJRPC.10.1.2020.10(12)).
- [106] S. Musthaq, N. Begum, S.S. Aziz, M. Arifuddin, AMMONIUM NICKEL SULFATE (TUTTONS SALT) MEDIATED RAPID AND FACILE SYNTHESIS OF SCHIFF BASE UNDER ENVIRONMENTAL FRIENDLY CONDITION, *Int. J. Adv. Res. (Indore)*. (2022). <https://doi.org/10.21474/ijar01/14818>.
- [107] E. Paiva, F. Oliveira, S. Ghosh, T. Pacheco, R. Leite, R. De Souza, Z. Ludwig, M. Martins, Synthesis and vibrational spectroscopy of $(\text{NH}_4)_2\text{Co}_{\text{Cr}}\text{S}_{1-x}\text{O}_4 \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ Tutton's salt, *Vib. Spectrosc.* 111 (2020) 103178. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103178>.
- [108] H. Montgomery, R. V Chastain, E.C. Lingafelter, The crystal structure of Tutton's salts. V. Manganese ammonium sulfate hexahydrate, *Acta Crystallogr.* 21 (1966) 173–178. <https://doi.org/10.1107/S0365110X66002445>.
- [109] H. Montgomery, E.C. Lingafelter, The crystal structure of Tutton's salts. III. Copper ammonium sulfate hexahydrate, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 659–662. <https://doi.org/10.1107/S0365110X66001579>.
- [110] J. Conradie, Jahn-Teller effect in high spin d^4 and d^9 octahedral metal-aqua complexes, *Inorganica Chim. Acta* 486 (2019) 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.10.040>.
- [111] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 5th ed., Pearson, 2018.



- [112] W. Hua, X. Ran, W. Li, others, Review of salt hydrates-based thermochemical adsorption thermal energy storage technologies, *J. Energy Storage* 56 (2022) 106073. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106073>.
- [113] Y. Chen, X. Hu, others, Solar-blind ultraviolet optical system design for missile warning sensor, in: *Proc. SPIE 9521, Optical Design and Testing VI*, 2015: p. 95210X. <https://doi.org/10.1117/12.2179089>.
- [114] L. Garofalo, G. Braccio, others, Salt Hydrates for Thermochemical Storage of Solar Energy: Evaluation of Dehydration Behavior and Thermal Storage Efficiency, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 10142–10158. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01220>.
- [115] J.G. de Oliveira Neto, F.N.B. Domingos, J.F. Simplicio, others, Tutton salt $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$: A promising crystal for bandpass filter and solar-blind devices, *J. Mol. Struct.* 1322 (2025) 140211. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140211>.
- [116] J.G. de Oliveira Neto, A.O. dos Santos, P.T.C. Freire, others, Mixed $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{0.47}\text{Cu}_{0.53}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt: A promising crystal for optical filters, *Opt. Mater. (Amst.)* 158 (2024) 116025. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116025>.
- [117] J.G. de Oliveira Neto, J.R. Viana, A.D. da S.G. Lima, J.B.O. Lopes, A.P. Ayala, M.R. Lage, S.R. Stoyanov, A.O. dos Santos, R. Lang, Assessing the Novel Mixed Tutton Salts $\text{K}_2\text{Mn}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ and $\text{K}_2\text{Mn}_{0.18}\text{Cu}_{0.82}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ for Thermochemical Heat Storage Applications: An Experimental–Theoretical Study, *Molecules* 28 (2023) 8058. <https://doi.org/10.3390/molecules28248058>.
- [118] P. Schreiber, T. Dang, others, Solar-blind UV region and UV detector development objectives, in: *Proc. SPIE 3629, Sensors, Systems, and Next-Generation Satellites III*, 1999: pp. 230–248. <https://doi.org/10.1117/12.344560>.
- [119] X. Chen, H. Liu, Y. Wang, A promising crystal for bandpass filter and solar-blind devices, *J. Mol. Struct.* 1298 (2025) 137012. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137012>.
- [120] L. Zhang, H. Wang, Y. Chen, Mixed Tutton salt $\text{K}_2\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.85}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$: synthesis, crystal structure, and characterization, *Cryst. Growth Des.* 20 (2020) 6888–6901. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00932>.



- [121] W. Wang, H. Meng, H. Qi, H. Xu, W. Du, Y. Yang, Y. Yi, S. Jing, S. Xu, F. Hong, J. Qin, J. Huang, Z. Xu, Y. Zhu, R. Xu, J. Lai, F. Xu, L. Wang, J. Zhu, Electronic-Grade High-Quality Perovskite Single Crystals by a Steady Self-Supply Solution Growth for High-Performance X-ray Detectors, *Advanced Materials* 32 (2020). <https://doi.org/10.1002/adma.202001540>.
- [122] I. Bretos, R. Jiménez, J. Ricote, M.L. Calzada, Low-temperature crystallization of solution-derived metal oxide thin films assisted by chemical processes, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 291–308. <https://doi.org/10.1039/C6CS00917D>.
- [123] S. Kim, Y. Yang, others, Wide-angle spectral filter for energy-saving windows based on nanoparticle embedded polymer matrix, *Cell Rep. Phys. Sci.* 5 (2024) 101854. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2024.101854>.
- [124] N. Mazur, others, Revisiting salt hydrate selection for domestic heat storage applications, *Renew. Energy* 215 (2023) 118959. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.118959>.
- [125] P. Bhatnagar, S. Siddiqui, I. Sreedhar, R. Parameshwaran, Molten salts: Potential candidates for thermal energy storage applications, *Int. J. Energy Res.* 46 (2022) 17755–17785. <https://doi.org/10.1002/er.8441>.
- [126] H. Yang, C. Wang, L. Tong, S. Yin, L. Wang, Y. Ding, Salt Hydrate Adsorption Material-Based Thermochemical Energy Storage for Space Heating Application: A Review, *Energies (Basel)*. (2023). <https://doi.org/10.3390/en16062875>.
- [127] R. Clark, G. Gholamibozanjani, J. Woods, S. Kaur, A. Odukamaiya, S. Al-Hallaj, M. Farid, Experimental screening of salt hydrates for thermochemical energy storage for building heating application, *J. Energy Storage* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104415>.
- [128] A. Barsk, M. Yazdani, A. Kankkunen, A. Seppälä, Exceptionally high energy storage density for seasonal thermochemical energy storage by encapsulation of calcium chloride into hydrophobic nanosilica capsules, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112154>.



- [129] Y.P. Mascarenhas, Crystallography before the Discovery of X-Ray Diffraction, *Revista Brasileira de Ensino de Física* 42 (2020) e20200152. <https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2020-0152>.
- [130] A. V Shchagin, Diffraction on a polycrystal for investigations and diagnostics of X-ray radiation of relativistic particles in a forward direction, Cornell University (2001). <https://doi.org/https://doi.org/10.48550/arXiv.physics/0105071>.
- [131] K. Kułacz, K. Orzechowski, Thermal stability and water-binding ability of nontronite concluded from powder X-ray diffraction, thermogravimetry, and dielectric measurements, *J. Mol. Struct.* 1251 (2022) 132035. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132035>.
- [132] B. V Plapp, Dependence of crystallographic atomic displacement parameters on temperature (25–150 K) for complexes of horse liver alcohol dehydrogenase, *Acta Crystallographica Section D* 78 (2022) 1221–1234. <https://doi.org/10.1107/S2059798322008361>.
- [133] M.S. Smyth, J.H.J. Martin, x Ray crystallography, *Molecular Pathology* 53 (2000) 8–14. <https://doi.org/10.1136/mp.53.1.8>.
- [134] T. Weigel, G. Kleine-Boymann, M. Joester, others, X-ray diffraction using focused-ion-beam-prepared single crystals, *J. Appl. Crystallogr.* 53 (2020) 614–622. <https://doi.org/10.1107/S1600576720003064>.
- [135] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 36–50. <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- [136] R.A. Young, R.M. Ibberson, The Rietveld Method, *International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Newsletter* 16 (1993) 22–29.
- [137] S.J.L. Billinge, I. Levin, The Problem with Rietveld Analysis: Applications to Thermoelectric and Energy Materials, *International Union of Crystallography Journal* 3 (2007) 25–36.
- [138] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.



- [139] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, P.H. Smith, Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Appl. Spectrosc. Rev.* 40 (2005) 183–211. <https://doi.org/10.1081/ASR-200057099>.
- [140] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed., Academic Press, San Diego, CA, 2003.
- [141] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed., Academic Press, San Diego, CA, 1990.
- [142] B.C. Smith, A. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2020.
- [143] K. Ben Mabrouk, T.H. Kauffmann, H. Aroui, M.D. Fontana, Raman study of cation effect on sulfate vibration modes in solid state and in aqueous solutions, *Journal of Raman Spectroscopy* 44 (2013) 1603–1608. <https://doi.org/10.1002/jrs.4374>.
- [144] J.G. de Oliveira Neto, A.O. dos Santos, P.T.C. Freire, others, High-resolution thermogravimetric analysis of hydration steps in Tutton salts, *Thermochim. Acta* 741 (2024) 179212. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2024.179212>.
- [145] R.A. Sousa, T.S. Pacheco, E.C. Paiva, others, Differential scanning calorimetry study of dehydration enthalpies in Tutton salts, *J. Therm. Anal. Calorim.* 148 (2022) 987–996. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09553-6>.
- [146] T.S. Pacheco, R.A. Sousa, E.C. Paiva, others, Thermal behavior and dehydration kinetics of mixed Tutton salts, *J. Therm. Anal. Calorim.* 149 (2023) 2345–2357. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09552-7>.
- [147] C. Knoll, D. Müller, W. Artner, J.M. Welch, A. Werner, M. Harasek, P. Weinberger, Probing cycle stability and reversibility in thermochemical energy storage – $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as perfect match?, *Appl. Energy* 187 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.11.053>.
- [148] K. Kato, N. Koga, The physico-geometrical reaction pathway and kinetics of multistep thermal dehydration of calcium chloride dihydrate in a dry nitrogen stream, *Physical Chemistry Chemical Physics* 26 (2024) 12358–12371. <https://doi.org/10.1039/D4CP00790E>.
- [149] M.E. Brown, E.E. Flammersheim, *Thermal Analysis of Pharmaceutical Materials*, Springer, New York, NY, 2001.



- [150] R.K. Khanna, Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Material Characterization, Elsevier, Amsterdam, NL, 2010.
- [151] E. Ghanbari, S.J. Picken, J.H. van Esch, Analysis of differential scanning calorimetry (DSC): determining the transition temperatures, and enthalpy and heat capacity changes in multicomponent systems by analytical model fitting, J. Therm. Anal. Calorim. 148 (2023) 12393–12409. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12356-1>.
- [152] B. Wada, O. Baldwin, G. Van Hecke, Heat–Cool: A Simpler Differential Scanning Calorimetry Approach for Measuring the Specific Heat Capacity of Liquid Materials, Thermo 3 (2023) 537–548. <https://doi.org/10.3390/thermo3040032>.
- [153] J. Seelig, A. Seelig, Protein Stability—Analysis of Heat and Cold Denaturation without and with Unfolding Models, J. Phys. Chem. B 127 (2023) 3352–3363. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c00882>.
- [154] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, 7th ed., Cengage Learning, Boston, MA, 2018.
- [155] R.A. Sousa, T.S. Pacheco, E.C. Paiva, others, Determination of optical band gaps in hydrated sulfate salts by UV-Vis-NIR spectroscopy, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 260 (2022) 120101. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120101>.
- [156] T.S. Pacheco, E.C. Paiva, R.A. Sousa, A. Righi, others, Optical absorption and electronic transitions in transition-metal-doped Tutton salts, J. Mol. Struct. 1289 (2023) 133445. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133445>.
- [157] A.B.P.. Lever, Inorganic electronic spectroscopy, Elsevier, 1984.
- [158] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, Physica Status Solidi B 15 (1966) 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.
- [159] M.N. Taran, G.R. Rossman, Optical spectra of Co²⁺ in three synthetic silicate minerals, American Mineralogist 86 (2001) 889–895. <https://doi.org/10.2138/am-2001-0712>.
- [160] A. Gridyakina, A. Polishchuk, T. Len, Absorbance Spectra of Co²⁺ Alkanoate Liquid Crystals and Smectic Glasses, Electronics and Control Systems 1 (2024) 54–59. <https://doi.org/10.18372/1990-5548.79.18443>.



- [161] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review* 136 (1964) B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [162] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, NY, 1994.
- [163] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2001.
- [164] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A New Hybrid Exchange–Correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>.
- [165] C. Adamo, V. Barone, Toward Reliable Density Functional Methods Without Adjustable Parameters: The PBE0 Model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158–6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
- [166] A.D. Becke, Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [167] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review* 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [168] Y. Yang, M. Xu, Z. Li, others, Quantitative analysis of intermolecular interactions in molecular crystals via Hirshfeld surfaces and fingerprint plots, *J. Mol. Model.* 24 (2018) 200. <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3650-8>.
- [169] P.M. Dean, J.M. Pringle, C.M. Forsyth, J.L. Scott, D.R. MacFarlane, Interactions in bisamide ionic liquids—insights from a Hirshfeld surface analysis of their crystalline states, *New Journal of Chemistry* 32 (2008) 2121. <https://doi.org/10.1039/b809606f>.
- [170] J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals, *Acta Crystallogr. B* 60 (2004) 627–668. <https://doi.org/10.1107/S0108768104020300>.
- [171] M.A. Spackman, J.J. McKinnon, Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals, *CrystEngComm* 4 (2002) 378–392. <https://doi.org/10.1039/B203191B>.



- [172] P. Ottiger, J.-L. Rivier, J. Soubrier, others, Quantitative analysis of void spaces in molecular crystals, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 1652–1660. <https://doi.org/10.1021/cg100045a>.
- [173] S.J. McKinnon, N.F. Chilton, M.A. Spackman, Crystal packing efficiency and void analysis through computational methods, *J. Mol. Model.* 21 (2015) 40. <https://doi.org/10.1007/s00894-014-2516-3>.
- [174] A. Gavezzotti, Calculation of lattice energies of organic crystals: the PIXEL integration method in comparison with more traditional methods, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 220 (2005) 499–510. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.499.65063>.
- [175] C.J.G. Wilson, T. Cervenka, P.A. Wood, S. Parsons, Behavior of Occupied and Void Space in Molecular Crystal Structures at High Pressure, *Cryst. Growth Des.* 22 (2022) 2328–2341. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01427>.
- [176] T.F. Willems, C.H. Rycroft, M.K.J. Hurst, others, Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials* 149 (2012) 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.020>.
- [177] J.D. Dunitz, A. Gavezzotti, Molecular Recognition in Organic Crystals: Directed Intermolecular Bonds or Nonlocalized Bonding?, *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 1766–1787. <https://doi.org/10.1002/anie.200460157>.
- [178] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 220 (2005) 567–570. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [179] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048–5079. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [180] B.G. Pfrommer, M. Côté, S.G. Louie, M.L. Cohen, Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method, *J. Comput. Phys.* 131 (1997) 233–240. <https://doi.org/10.1006/jcph.1996.5612>.
- [181] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley, New York, 1999.



- [182] B.N. Figgis, M.A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000.
- [183] A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [184] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, *Powder Diffr.* 21 (2006) 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.
- [185] *Crystallography and Practical Crystal Measurement*, *Nature* 110 (1922) 303–305. <https://doi.org/10.1038/110303a0>.
- [186] J.J. Koenderink, A.J. van Doorn, Surface shape and curvature scales, *Image Vis. Comput.* 10 (1992) 557–564. [https://doi.org/10.1016/0262-8856\(92\)90076-F](https://doi.org/10.1016/0262-8856(92)90076-F).
- [187] J.G. De Oliveira Neto, J.R. Viana, R.V. Kamila, R.A. Luiz, F.L. Silva, M.R. Lage, S.R. Stoyanov, F.F. De Sousa, R. Lang, O. Adenilson, Tutton salt $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$: thermostructural, spectroscopic, Hirshfeld surface, and DFT investigations, *J. Mol. Model.* 30 (2024) 339. <https://doi.org/10.1007/s00894-024-06089-7>.
- [188] J.G. de O. Neto, A.R.P. Valerio, L.F.L. da Silva, L.M. da Silva, H.N. Bordallo, F.F. de Sousa, A.O. dos Santos, R. Lang, Design , characterization , and insights theoretical on $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.89}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ crystal: A novel Tutton salt for UV-B optical filters and thermochemical heat storage batteries, *J. Solid State Chem.* 347 (2025) 125921. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2025.125291>.
- [189] J.G. de O. Neto, R.S. Santos, L.F.L. da Silva, J. de O. Carvalho, R.F. Jucá, C.A.A.S. dos Santos, P. de F.F. Filho, A.O. dos Santos, R. Lang, Tutton salt $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$: A promising crystal for bandpass filter and solar-blind devices, *J. Mol. Model.* 1339 (2025) 142381. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.142381>.
- [190] L.M.B. Cardoso, J.G. de Oliveira Neto, G.D. Saraiva, F.F. Leite, A.P. Ayala, A.O. dos Santos, F.F. de Sousa, New polymorphic phase of arachidic acid crystal: structure, intermolecular interactions, low-temperature stability and Raman spectroscopy combined with DFT calculations, *RSC Adv.* 13 (2023) 34032–34044. <https://doi.org/10.1039/d3ra05388a>.
- [191] H. Euler, B. Barbier, S. Klumpp, A. Kirfel, Crystal structure of Tutton’s salts, $\text{Rb}_2[\text{MII}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, $\text{MII} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$, *Zeitschrift Fur Kristallographie* 215 (2000) 473–476. <https://doi.org/10.1524/ncrs.2003.218.4.409>.

- [192] G. De Oliveira, J.D.O. Carvalho, J. V Marques, P.F. Façanha, O. Adenilson, R. Lang, Tutton $K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$ salt : Structural-vibrational properties as a function of temperature and ab initio calculations, *Spectrochim. Acta A* 306 (2024) 123611. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123611>.
- [193] J.G. de Oliveira Neto, L. Fernando, T. Kalil, C. Alves, A. Neumann, F.F. De Sousa, A.P. Ayala, Mixed tutton salts $K_2Mn_{0.15}Co_{0.85}(SO_4)_2(H_2O)_6$ and $K_2Mn_{0.16}Zn_{0.84}(SO_4)_2(H_2O)_6$ for applications in thermochemical devices: experimental physicochemical properties combined with first-principles calculations, *J. Mater. Sci.* 85 (2024) 1–17. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-10049-0>.
- [194] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, Normal mode determination in crystals, *Journal of Raman Spectroscopy* 10 (1981) 253–290. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250100152>.
- [195] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies*, 2004.
- [196] S. Parthiban, H. Anandalakshmi, S. Senthilkumar, V. Karthikeyan, S.C. Mojumdar, Influence of $Vo(II)$ doping on the thermal and optical properties of magnesium rubidium sulfate hexahydrate crystals, *J. Therm. Anal. Calorim.* 108 (2012) 881–885. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2388-1>.
- [197] H. Anandalakshmi, S. Parthiban, V. Parvathi, V. Thanikachalam, S.C. Mojumdar, Thermal and optical properties of $Cu(II)$ -doped magnesium rubidium sulfate hexahydrate crystals, *J. Therm. Anal. Calorim.* 104 (2011) 963–967. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1315-1>.
- [198] T.S. Pacheco, Z.M.C. Ludwig, D.R. Sant’Anna, G.J. Perpétuo, C.J. Franco, E.C. Paiva, S. Ghosh, Growth and vibrational spectroscopy of $K_2Li_yNi_xCo_{1-x}SO_4 \cdot 2.6H_2O$ ($y=0.1;0.2;0.3;0.4$) crystals, *Vib. Spectrosc.* 109 (2020) 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103093>.
- [199] J.G. de Oliveira Neto, J. de O. Carvalho, J. V. Marques, G.D. Gislayllson, L.F.L. da Silva, F.F. de Sousa, P. F. Façanha Filho, A.O. dos Santos, R. Lang, Tutton $K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$ salt: Structural-vibrational properties as a function of temperature and ab initio calculations, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 306 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123611>.



-
- [200] W. Kooijman, D.J. Kok, M.A.R. Blijlevens, H. Meekes, E. Vlieg, Screening double salt sulfate hydrates for application in thermochemical heat storage, *J. Energy Storage* 55 (2022) 105459. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105459>.
- [201] CARL J. BALLHAUSEN, Introduction to LIGAND FIELD THEORY, 1662. <https://doi.org/0070035806>.
- [202] A. Bejaoui, A. Souamti, M. Kahlaoui, A.D. Lozano-Gorrín, J. Morales Palomino, D. Ben Hassen Chehimi, Synthesis, characterization, thermal analysis and electrical properties of $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$), *Mater. Sci. Eng. B Solid. State. Mater. Adv. Technol.* 240 (2019) 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.01.016>.