

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Este exemplar corresponde a  
redação final da tese defendida  
por Germán Enrique Cares Cuevas  
e aprovada pela comissão  
julgadora no dia 10 de agosto de  
1992.

.....  
*Yoshiyuki Hase*

Yoshiyuki Hase

Estudo Vibracional Infravermelho de Compostos

Isomórficos:  $M_2C_2O_4 \cdot X$  CM= K, Rb, Cs; X=  $H_2O$ ,  $H_2O_2$

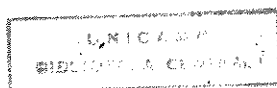
Germán Enrique Cares Cuevas

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Yoshiyuki Hase <sub>OK</sub>

Campinas

1992



## CURRÍCULUM VITAE

Germán Enrique Cares Cuevas

### 1. Identificação

Data de nascimento: 11 de junho de 1951

Filiação: Roberto Cares e Orfelina del Carmen Cuevas

Nacionalidade: brasileira (natural de Concepción-Chile)

R. G.: 23.153.897-2 SSP/SP

Endereço comercial: Departamento de Química - UFV

CEP 36570

Viçosa MG

### 2. Formação Acadêmica

Segundo grau: Licenciado do Liceo N<sup>o</sup> 2 de Hombres de Concepción-Chile, 1969.

Graduação: Engenheiro Químico, Universidade de Concepción-Chile, 1975.

Especialização: Termofluodinâmica, Universidade Federal de Minas Gerais, 1979.

Pós-graduação: M.S. em Engenharia Térmica, Universidade Federal de Minas Gerais, 1981.

D.S. em Físico Química, Universidade Estadual de Campinas, 1992.

### 3. Atividades Profissionais

Professor (Adjunto) de Físico Química, do DEQ-UFV, desde 1979.

Membro Efetivo do Núcleo de Ensino Integrado de Ciências e Matemáticas CNEICIM da UFV, desde 1989.

---

*A minhas mães adotivas:*

*Margarita (em memória) e Elisa*

*Camínante no hay caminos*

*Se hace camino al andar*

*Golpe a golpe*

*Verse a verso*

**G. Lorca**

## Agradecimentos

Agradecimento todo especial a minha família, que teve que suportar a curta e longa distância, esta caminhada acadêmica.

Ao prof. Dr. Yoshiyuki Hase, pela sua orientação competente, sua atenção e paciência, principalmente nas horas que andei perdido do instituto.

Aos meus caros amigos Per e George, pelo estímulo e apoio, nem sempre cordial, porém sempre fraterno.

Aos meus colegas do DEQ e à Universidade Federal de Viçosa, pela liberação para a realização do curso.

Ao Brasil, seu povo e as instituições que financiaram este programa de treinamento: UFV - CAPES (PICD).

A Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades obtidas.

Aos colegas e amigos da pos-graduação, com os quais compartilhe as horas de estudo, pesquisa, esporte e botequim (a ordem no altera o produto). Entre eles Pedro Vazquez, "Cabo" e Cia., Genaro e "Pantera" (da Física).

A todos os professores e funcionários do IQ, que de diversas maneiras contribuíram para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

Título : Estudo Vibracional Infravermelho de Compostos  
Isomórficos:  $M_2C_2O_4 \cdot X$  (M= K, Rb, Cs; X=  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ )  
Autor : Germán Enrique Cares Cuevas  
Orientador : Prof. Dr. Yoshiyuki Hase  
Instituição : Instituto de Química - UNICAMP  
Caixa postal 6154  
CEP 13081 - Campinas - SP.

O estudo espectroscópico vibracional infravermelho dos compostos:  $M_2C_2O_4 \cdot X$  (M= K, Rb; X=  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ), juntamente com os compostos de cério:  $Cs_2C_2O_4 \cdot H_2O$  e  $Cs_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$ , foi realizado, baseando-se numa técnica comparativa destes espectros e, quando necessário, com seus respectivos compostos deuterados.

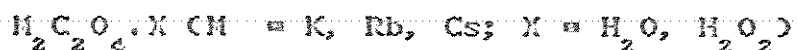
Os espectros foram obtidos num equipamento FTIR NICOLET 60SXB, na região de números de onda de  $4000 - 10 \text{ cm}^{-1}$ . Os parâmetros instrumentais e óticos de medida foram otimizados para termos resoluções espectrais próximas de  $1 \text{ cm}^{-1}$  na região média e de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , na região baixa do infravermelho.

Da análise vibracional, foram confirmados os deslocamentos e desdobramentos das vibrações internas do íon oxalato por efeito de campo cristalino, previstos pela análise de grupo de fator. Estas propriedades espectroscópicas foram discutidas levando-se em consideração as variações de energia cinética pelo efeito de massa, e a energia potencial, conjugando-se o acoplamento mecânico da ponte de hidrogênio, com o das interações electrostáticas ao cátion.

As vibrações internas da água bem como as do peróxido de hidrogênio de cristalização, foram também analisadas em termos de ponte de hidrogênio. As vibrações externas rotacionais da água e as do peróxido foram atribuídas em função das substituições:  $H_2O/H_2O$ ,  $H_2O/D_2O$  e  $H_2O_2/D_2O_2$ . Aproximadamente oito bandas foram também observadas e atribuídas aos modos externos de translação.

## ABSTRACT

### Infrared Vibrational Study of Isomorphous Compounds:



The infrared spectroscopy vibrational study of the compounds:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{X CM}$  (X = K, Rb, Cs; X =  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), was carried out, based on a comparative technique of these spectra and, when necessary, with the corresponding deuterated compounds.

The spectra was obtained with a FTIR NICOLET 60SXB equipment, in the wave number range  $4000 - 10 \text{ cm}^{-1}$ . The instrumental and optical parameter of measurements were optimized so as to obtain spectral resolutions of  $1 \text{ cm}^{-1}$  in the middle region and of  $2 \text{ cm}^{-1}$  in the low infrared region.

In the vibrational analysis the shift and splitting of the internal vibrations of oxalate ion by crystal field effect, as predicted by the factor group theory, was confirmed. These spectroscopic properties were discussed taking into account the variations of kinetic energy by mass effect, and the potential energy, by the junction of the mechanical coupling of the hydrogen bond with the electrostatic interaction of the cation.

The internal vibrations of the water and hydrogen peroxide of cristalization, were also analysed in terms of hydrogen bonds. The external rotational vibrations of the water and hydrogen peroxide were attributed in relation to the substitutions:  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{D}_2\text{O}_2$ . Approximately eight bands were also observed and attributed to external modes of translation.

## GLOSSÁRIO

|           |  |
|-----------|--|
| At.       | : atividade ótica                                  |
| c         | : velocidade da luz                                |
| d         | : distância  |
| DIN       | : Difração Inelástica de Nêutrons                  |
| DR-X      | : Difração de Raios-X                              |
| DTGS      | : Deuterated Triglicine Sulfate                    |
| F         | : intensidade relativa forte                       |
| FF        | : intensidade relativa muito forte                 |
| F1        | : banda de intensidade relativa forte e larga      |
| e         | : número de onda estimado                          |
| f         | : intensidade relativa fraca                       |
| ff        | : intensidade relativa muito fraca                 |
| FTIR      | : Fourier Transform Infra-Red                      |
| g         | : fator de desdobramento espectroscópico           |
| i.v.      | : infravermelho                                    |
| K         | : constante de força                               |
| $\vec{K}$ | : vetor de onda                                    |
| m         | : intensidade relativa média                       |
| m1        | : banda de intensidade relativa média e larga      |
| N         | : número de modos óticamente ativos                |
| n         | : número de modos internos                         |
| n         | : número total de átomos                           |
| NDP       | : número de pontos colhidos ("Number Data Points") |
| O1        | : oxigênio do íon oxalato ligado em ponte          |
| O2        | : oxigênio do íon oxalato não ligado em ponte      |
| Oa        | : oxigênio da água ou peróxido ligado em ponte     |
| Op        | : oxigênio do peróxido                             |
| Ov        | : oxigênio da água                                 |
| om        | : ombro  |
| Polie.    | : polietileno                                      |
| R'        | : modos externos rotacionais                       |
| res.      | : resolução  |
| RMP       | : Ressonância Magnética de Protons                 |
| r         | : comprimento de ligação                           |
| rms       | : sinal da raiz média ("root media signal")        |

SSP : período com que é testada a precisão de frequências  
(Sampling Spacing Parameter)

S/N : razão sinal ruído (Signal/Noise)

T : modos acústicos

T' : modos externos translacionais

T.A. : Temperatura Ambiente

T.B. : Temperaturas Baixas

TNL : temperatura Nitrogênio Líquido

u : fator de desdobramento espectroscópico

Z : unidades-fórmula por cela unitaria

Z<sub>u</sub> : unidades-fórmula por cela de Bravais

δ : vibração de deformação tipo "bending"

Γ : representação

μ : massa reduzida

μ : 10<sup>-6</sup> m

ν<sub>a</sub> : vibração de estiramento antissimétrica

ν<sub>s</sub> : vibração de estiramento simétrica

π : 3,1416...

ρ : deformação angular tipo "rocking"

σ : desvio quadrático médio

τ : deformação angular tipo "twisting"

ω : deformação angular tipo "wagging"

≈ : aproximadamente



## ÍNDICE

### CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

|  |   |
|--|---|
| I.1. Preliminares.....   | 1 |
| I.2. Revisão dos Estudos Estruturais Sobre Oxalatos de<br>Metais Alcalinos.....      | 2 |
| I.3. Revisão dos estudos Espectroscópicos Sobre Oxalatos de<br>Metais Alcalinos..... | 4 |
| I.4. Objetivos.....  | 7 |

### CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

|  |    |
|--|----|
| II.1. Sínteses.....                        | 10 |
| II.2. Ensaio Preliminares Usando FTIR..... | 12 |
| II.3. Medidas Espectrais.....              | 13 |

### CAPÍTULO III - ANÁLISE VIBRACIONAL

|   |    |
|---|----|
| III.1. Introdução ao Análise de Grupo de Fator.....                       | 17 |
| III.2. Estrutura Cristalográfica.....                                     | 18 |
| III.3. Classificação dos Modos Vibracionais.....                          | 21 |
| III.3.1. Vibrações Externas.....  | 22 |
| III.3.2. Vibrações Internas.....  | 26 |
| III.4. Distribuição de Modos Vibracionais Ativos no<br>Infravermelho..... | 31 |
| III.4.1. Oxalatos Monoidratados.....                                      | 31 |
| III.4.2. Oxalatos Monoperidratados.....                                   | 32 |

## CAPÍTULO IV - RESULTADOS

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| IV.1. Espectros.....              | 33 |
| IV.2. Atribuições Espectrais..... | 34 |

## CAPÍTULO V - DISCUSSÃO

|  |    |
|--|----|
| V.1. Introdução.....   | 40 |
| V.2. Vibrações Internas da Água de Cristalização.....          | 41 |
| V.3. Vibrações Externas Rotacionais da Água de Cristalização.. | 47 |
| V.4. Vibrações Internas do Peróxido nos Cristais.....          | 49 |
| V.5. Vibrações Externas Rotacionais do Peróxido nos Cristais.. | 53 |
| V.6. Vibrações Internas do íon Oxalato nos Cristais.....       | 54 |
| V.6.1. Estiramentos.....                                       | 56 |
| V.6.2. Deformações Angulares.....                              | 59 |
| V.7. Vibrações Externas Translacionais.....                    | 64 |
| V.8. Deconvolução de Bandas. ....                              | 66 |
| V.9. Oxalatos de Césio.....                                    | 67 |
| V.10. Da Parte Experimental.....                               | 69 |

## CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

|                          |    |
|--------------------------|----|
| VI.1. Conclusões.....    | 71 |
| VI.2. Recomendações..... | 75 |

## CAPÍTULO VII - BIBLIOGRAFIA

|                        |    |
|------------------------|----|
| VII. Bibliografia..... | 77 |
|------------------------|----|

## APÊNDICES

|   |      |
|---|------|
| 1. O Método de Correlação.....                            | A.1  |
| 2. Classificação dos Movimentos das Moléculas Livres..... | A.6  |
| 2.1. Da Água.....   | A.8  |
| 2.2. Do Peróxido.....                                     | A.9  |
| 2.3. Do íon Oxalato.....                                  | A.10 |
| 3. Espectros.....   | A.12 |
| 4. Deconvolução de Bandas.....                            | A.20 |
| 5. Instrumentos Interferométricos.....                    | A-29 |

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### I.1. Preliminares

A espectroquímica vibracional é uma área da química em constante evolução, tanto nos seus fundamentos teóricos como experimentais. Entretanto, apesar do desenvolvimento e amplas aplicações alcançadas, o real entendimento dos modos vibracionais normais de amostras cristalinas individuais, com sítios poliatômicos, apresenta-se como um dos problemas práticos, de difícil solução.

O grupo de espectroquímica vibracional (GEqV) do Instituto de Química da UNICAMP tem feito uma série de investigações para desenvolver uma metodologia na análise vibracional de compostos policristalinos. Nos últimos anos foi empregada a técnica experimental da substituição isotópica:  ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$  e H/D, em compostos de sais de lítio anidros e hidratados (1-5). As atribuições de bandas destes sistemas foram discutidas, basicamente, usando-se a análise de grupo de fator (6, 7), análise de coordenadas normais (8) e a regra do produto isotópico de tipo Teller-Redlich (9), estendida aos sistemas cristalinos (1). Porém, esta técnica de substituição isotópica quando aplicada com outros elementos geralmente sofre sérias restrições. Primeiro, pela difícil obtenção das espécies isotópicas e segundo, os efeitos isotópicos em termos de números de onda são significativamente menores, principalmente para os elementos mais pesados.

Na procura do entendimento do comportamento das vibrações internas e externas dos compostos sólidos policristalinos, pretendemos estender a linha de pesquisa, utilizando as propriedades dos compostos isomorfos (isomorfismo estrutural) para investigar uma técnica alternativa de análise vibracional.

Os metais alcalinos K, Rb e Cs, são elementos do grupo I da tabela periódica. Devido às suas semelhanças nas estruturas eletrônicas, eletronegatividade e tamanho de raios iônicos, seria de se esperar muitas analogias nos comportamentos químico e físico em relação aos campos de força cristalinos quando da formação de sais. Os sais envolvendo estes metais alcalinos formam, em geral, compostos com elevadas características iônicas.

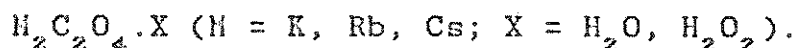
## 1.2. Revisão dos Estudos Estruturais Sobre Oxalatos de Metais Alcalinos: $M_2C_2O_4 \cdot X$ (M = K, Rb, Cs; X = $H_2O$ , $H_2O_2$ )

No caso específico dos sais de oxalato de K e Rb: monoidratados e monoperidratados, Pedersen e Holcomb (10), Pedersen (11-14), Pedersen e Kvick (15) e Adams e Ramdas (16) concluíram nos seus estudos cristalográficos por difração de raios-X e difração inelástica de nêutrons, que os compostos são estruturalmente isomorfos. Interessa-nos, que se tenha uma definição cristalográfica das estruturas dos oxalatos de K e Rb monoidratados e monoperidratados, para documentar as suas propriedades isomorfas, que é uma das premissas deste trabalho e também para dispormos de uma fonte de dados desses estudos com respeito à simetria cristalográfica, indispensável para fazermos

um tratamento de grupo de fator. Na tabela I.1, encontram-se relacionados trabalhos cristalográficos envolvendo os oxalatos de metais alcalinos (K, Rb, Cs) monohidratados e monoperidratados.

Tabela I.1

Trabalhos sobre estrutura cristalina dos compostos:



| Composto                  | Método | Autores  |
|---------------------------|--------|--|
| $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$    | DR-X   | Pedersen, B. (11); Hendricks, S. (17); Jeffrey and Parry (20).                                       |
| $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$   |        | Pedersen, B. (12).   |
| $Cs_2C_2O_4 \cdot H_2O$   |        | Pedersen, B. (13).   |
| $K_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$  |        | Pedersen, B. (14).   |
| $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$ |        | Pedersen, B. (14).   |
| $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$    | RMP    | Pedersen and Holcomb (10); Pedersen, B. (18); Chidambaram, R. (21); McGrath and Paine (23).          |
| $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$    | DIN    | Chidambaram et al (19); Thaper et al (22); Boutin et al (24); Prask et al (25); Sequeira et al (26). |
| $K_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$  |        | Pedersen and Kvick (15)  |
| $K_2C_2O_4 \cdot D_2O_2$  |        | Adams and Ramdas (16).   |
| $Rb_2C_2O_4 \cdot D_2O_2$ |        | Adams and Ramdas (16).   |

A estrutura cristalina dos compostos  $M_2C_2O_4 \cdot X$ ;  $X = H_2O, H_2O_2$ , é definida por um sistema monoclinico de grupo espacial  $C_{2h}^6$  (Cz/c), com quatro unidades-fórmula por cela unitária cristalográfica ( $Z = 4$ ) e conseqüentemente duas unidades-fórmula por cela de Bravais ( $Z_B = 2$ ). Destacaremos a importância dos trabalhos usando a técnica de ressonância magnética de prótons (10, 21, 23), através

da qual ficou, definitivamente, confirmada a estrutura cristalográfica  $C_{2h}^6$ . Esta técnica de ressonância, além de evidenciar as restrições de simetria ao eixo de simetria do sítio  $C_2$ , onde está localizada a molécula de água (ou peróxido), também fornece informações sobre a coordenação da água de cristalização, aproveitável na hora de discutirmos as atribuições de bandas desta molécula.

Em relação aos compostos de céσιο observamos na tabela I.1, um único trabalho, sobre oxalatos de céσιο monoidratado (13), no qual apresentam-se algumas alternativas estruturais segundo à difração de raios-X.

### I.3. Revisão dos Estudos Espectroscópicos Sobre Oxalatos de Metais Alcalinos: $M_2C_2O_4 \cdot X$ (M = K, Rb, Cs; X = $H_2O$ , $H_2O_2$ ).

Estudos vibracionais, considerando os efeitos de campo cristalino sobre oxalatos de metais alcalinos (K, Rb e Cs) monoidratados e monoperidratados, são relativamente poucos, com exceção do oxalato de potássio monoidratado.

Na tabela I.2, listam-se os trabalhos publicados até recentemente. Dentre as principais conclusões sobre estes trabalhos envolvendo espectroscopia infravermelha e Raman, destacamos as seguintes:

Cristalograficamente o íon oxalato dos sais de K e Rb, tem caráter centrosimétrico quase planar. Este caráter é responsável na espectroscopia vibracional, pela definição dos modos óticamente ativos, através da aplicação da regra de exclusão mútua

Raman-infravermelho.

O íon oxalato simples foi tratado como de simetria  $D_{2h}$ , cuja representação é ilustrada na figura I-1.

Figura I-1: Estrutura  $D_{2h}$   
do íon oxalato.

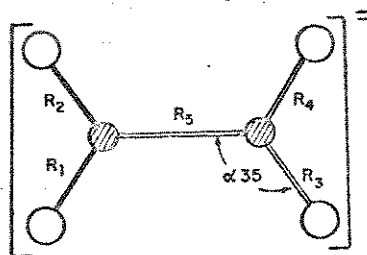


Tabela I.2

Trabalhos sobre espectroscopia vibracional infravermelha e/ou Raman dos compostos:  $M_2C_2O_4 \cdot X$  ( $M = K, Rb, Cs$ ;  $X = H_2O, H_2O_2$ )

| Composto                  | Autores  |
|---------------------------|--|
| $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$    | Eriksson and Lindgren (27, 29) ; Eriksson and Nielsen (28*); Tomar et al (30); Douville et al (31); Schmeltz et al (32); Fukushima, K. (33, 34); Begun et al (35*); Pedersen, B. (36) ; Chumaevskii, N. (37*). |
| $K_2C_2O_4 \cdot D_2O$    | Fukushima, K. (33); Begun et al (35).  |
| $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$   | Pedersen, B. (36); Chumaevskii, N. (38*).  |
| $Cs_2C_2O_4 \cdot H_2O$   | Pedersen, B. (36).   |
| $K_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$  | Pedersen, B. (36).   |
| $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$ | Pedersen, B. (36).   |
| $Cs_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$ | Pedersen, B. (36); Begun et al (35).   |

\*: espectroscopia Raman

\*: espectroscopia Raman e infravermelho

Em relação às vibrações internas do íon oxalato ativas no infravermelho foram assinaladas três bandas, nas regiões de: 1500 - 1600  $cm^{-1}$ , 1200 - 1300  $cm^{-1}$  e 750 - 800  $cm^{-1}$ . As bandas são de intensidade forte e apresentam deslocamentos, conforme o metal envolvido. Nas regiões em torno de 525 e 350  $cm^{-1}$ , também foi



mencionada a existência de bandas de absorção do cristal (28). Recentemente, Chumaevskii (37, 38), apresentou espectros Raman e infravermelho de compostos monohidratados de K e Rb, discutindo, basicamente, a conformação da ligação C-C.

Em relação aos modos vibracionais internos da água em compostos monohidratados, confirmam-se os deslocamentos em relação à molécula de água gasosa das bandas atribuíveis ao estiramento O-H, por efeito de ponte de hidrogênio (28, 32).

Em relação aos modos vibracionais externos do oxalato de potássio monohidratado, tem-se feito estudos de espectroscopia infravermelha, inclusive usando temperatura do nitrogênio líquido para atribuir os modos vibracionais externos da água de cristalização (27, 30), principalmente, às vibrações rotacionais. Estas atribuições estão em aberto, porque não há consenso nos trabalhos publicados. Nenhuma informação tem sido recebida em relação aos modos vibracionais externos atribuíveis à molécula de peróxido nos cristais isomorfos de K, Rb ou Cs.

No único trabalho conhecido sobre oxalatos de metais alcalinos de K, Rb e Cs monohidratados (36), usando-se espectrometria infravermelha na região de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , discute-se a conformação da molécula de peróxido nos cristais, sendo a conformação "gauche" a mais estável no caso dos compostos de potássio e rubídio, de forma análoga com a conformação apresentada pela molécula livre de peróxido de hidrogênio, em fase gasosa.

Em resumo, há dúvidas na atribuição dos modos vibracionais internos do ion oxalato nos cristais monohidratados na região inferior a 600  $\text{cm}^{-1}$ . Os modos vibracionais externos de rotação da

água não têm sido atribuídos de forma coerente. Não há informações sobre atribuições de modos vibracionais internos na região inferior a  $650 \text{ cm}^{-1}$ , nem sobre modos vibracionais externos em compostos monoperidratados de K, Rb ou Cs.

#### I.4. Objetivos

A partir dos estudos preliminares de medidas espectroscópicas infravermelhas, temos observado as analogias espectrais entre os compostos monohidratados e monoperidratados dos oxalatos de potássio e rubídio com os compostos correspondentes de célio. Considerando estas analogias nos espectros observados e as semelhanças esperadas do comportamento das ligações químicas, incluímos os compostos de célio em nosso trabalho. Pretendemos concluir, a partir da comparação dos espectros, algumas características da estrutura dos compostos de célio, em relação aos compostos isomorfos de potássio e rubídio. Assim, o estudo desta tese, envolveu a análise vibracional dos compostos de oxalatos de metais alcalinos monohidratados:  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (OKH),  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ORbH) e  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (OCsH) e metais alcalinos monoperidratados:  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  (OKP),  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  (ORbP) e  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  (OCsP). São ainda preparados, como suporte para atribuição de bandas, os respectivos compostos deuterados (deuteração não completa):  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$  (OKD),  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$  (ORbD),  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$  (OCsD),  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}_2$  (OKPD),  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}_2$  (ORbPD) e  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}_2$  (OCsPD).

Para atingir nossos propósitos sobre a análise vibracional

dos compostos anteriormente citados, isto é, policristais isomorfos, foi levado em consideração o efeito de campo cristalino e ocasionalmente os efeitos isotópicos. O trabalho foi dividido nas seguintes etapas.

Entendimento e correto manuseio do sistema espectroscópico vibracional infravermelho por transformada de Fourier (TFIR), instalado no Instituto de Química da UNICAMP. Sendo este um trabalho precursor do GEqV usando espectroscopia infravermelha interferométrica entendemos que, a experiência obtida através dos numerosos testes realizados neste trabalho, incluindo peculiaridades como preparação de amostras até a exploração sistemática do espectrofotômetro, deva ser resumida e transmitida como guia para os futuros usuários do sistema. De interesse particular, seria chamar a atenção para o que se refere à resolução instrumental, um parâmetro crítico, tanto na análise de bandas, quanto na eficiência do equipamento.

Prever o número e as simetrias de todos os modos normais vibracionais e suas atividades óticas, através do estudo do tratamento teórico das vibrações dos cristais, utilizando a análise de grupo de fator.

A atribuição das bandas observadas, será feita usando principalmente o método comparativo e, eventualmente, dados disponíveis na literatura.

A análise vibracional dos dados espectroscópicos, será feita por partes. Na região média do espectro, serão caracterizadas as bandas internas do íon oxalato, seus deslocamentos e desdobramentos, principalmente, em termos de efeito de campo

crystalino. As bandas internas de  $H_2O$  ou  $H_2O_2$  nesta mesma região, serão analisadas levando-se em consideração os efeitos de ponte de hidrogênio e os efeitos isotópicos, H/D. As vibrações externas, nas regiões de baixos números de onda serão discutidas separadamente, levando-se em consideração a qualidade dos espectros no que diz respeito à resolução e ruído instrumental, por serem estas vibrações de baixa intensidade, nesta região. As bandas internas do íon oxalato, que de fato experimentam deslocamentos e desdobramentos por efeito de campo de correlação serão tratadas numericamente, usando-se os recursos numéricos e de programação disponíveis para reproduzir as bandas observadas, no intuito de visualizar, principalmente, a superposição de bandas.

Os fenômenos de campo cristalino serão correlacionados em função das substituições dos sítios catiônicos, que podem ser ocupados alternadamente por  $K^+$ ,  $Rb^+$  ou  $Cs^+$ , caracterizando o isomorfismo destes compostos, como também, pela substituição da molécula de  $H_2O$  por  $H_2O_2$ , no seu sítio.

Para finalizar pretendemos oferecer algumas informações sobre a simetria e estrutura do oxalato de céσιο monoperidratado, sobre o qual não existe nenhum trabalho publicado.

## CAPÍTULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

#### II.1. Sínteses

A síntese dos compostos de oxalatos de metais alcalinos (K, Rb, e Cs) monoidratados seguem, basicamente, o mesmo procedimento da literatura (35), com algumas modificações que indicaremos oportunamente. Os oxalatos de metais alcalinos monoperidratados também são preparados seguindo uma sequência semelhante. Os compostos deuterados, preparados para obter dados adicionais, são os que apresentam as maiores dificuldades de síntese, pela sua fácil contaminação com a umidade ambiental. A seguir, resumiremos as principais etapas da síntese dos compostos, em estudo:

##### - Oxalatos monoidratados

Os oxalatos monoidratados são preparados a partir da reação de neutralização dos carbonatos de potássio P.A. (Vetec), rubídio P.A. (Nakarai Chemical), e céσιο P.A. (Nakarai Chemical), com leve excesso de ácido oxálico diidratado P.A. (Aldrich). Os reagentes são dissolvidos usando água bidestilada, agitação vigorosa e aquecimento brando. A dissolução é feita através de adições sucessivas, de forma a manter o sistema em equilíbrio térmico e parar a reação quando da presença de um sinal de super-saturação. A solução é filtrada a quente com funil de filtração de placa

porosa, para eliminar as impurezas sólidas presentes. Deixa-se o filtrado vertido sobre placa de cristalização em repouso até atingir a temperatura ambiente. A cristalização é iniciada com o resfriamento lento da solução e o posterior crescimento dos cristais na medida em que o solvente é evaporado nas condições ambientais de temperatura e pressão. Estas são etapas vagorosas que devem ser controladas, até verificarmos a presença de cristais de tamanho adequados, para serem filtrados da solução-mãe. A filtração tem como finalidade eliminar as possíveis impurezas solúveis. O processo de cristalização é completado após 24 e até 36 horas. A pureza dos compostos foi controlada espectroscopicamente após sucessivas recristalizações, seguindo sempre o mesmo mecanismo de dissolução, filtração a quente, cristalização e crescimento, bem como da separação dos cristais da solução-mãe final. Os cristais a serem analisados espectroscopicamente são lavados com etanol e éter, submetidos a uma secagem com fluxo de nitrogênio seco e estocados num dessecador com sílica gel.

#### - Oxalatos monoperidratados

Os compostos monoperidratados foram preparados a partir dos respectivos sólidos monoidratados, recristalizados de soluções com ligeiro excesso de peridrol P.A. (Vetec) 30 %. Os cristais foram purificados fazendo sucessivas recristalizações e filtrações, como foi indicado no mecanismo para obter os compostos monoidratados. Nestas sínteses, temos uma dificuldade inerente à decomposição espontânea do peróxido. Esta dificuldade nos obriga a preparar os

compostos todas as vezes que precisarmos de medidas espectrais, com intervalos maiores que um dia. Os compostos de potássio e rubídio monoperidratados são mais estáveis em termos de reprodutibilidade espectroscópica, de aproximadamente 48 horas.

#### - Oxalatos deuterados

Os compostos monoxodeuterados e monoperoxodeuterados foram preparados de forma idêntica aos seus respectivos monoidratos e monoperidratos, a partir de recristalizações usando-se como dissolvente uma solução de água pesada 99,75 % (Uvasol), e solução de peróxido de hidrogênio concentrada com água pesada, respectivamente. Na síntese destes compostos deuterados todas as etapas deviam ser resguardadas da umidade ambiental. Para tal efeito, foi implementada uma linha de vácuo com nitrogênio seco, adaptada a um sistema de vidraria tipo Schlenk 14/35.

#### II.2. Ensaio Preliminares Usando FTIR

O entendimento e correto manuseio do sistema FTIR não são objetivos desta tese, mas, sim, um pré-requisito para obtermos dados experimentais de boa qualidade. Consideramos importante resumir as principais conclusões obtidas dos ensaios preliminares com o sistema FTIR NICOLET 60SXB, nas condições laboratoriais do momento, por ser este um dos primeiros trabalhos usando este equipamento, e que poderá servir de guia para operar com eficiência e rapidez.

A definição dos espectros observados experimentalmente, depende de vários fatores importantes como: a amostragem e sua adequada preparação em termos da relação sólido/nujol, espessura da amostragem e a resolução espectral. Esta última, é particularmente importante, quando se trata de bandas que experimentam desdobramentos em números de onda muito próximos.

Na região inferior a  $400\text{ cm}^{-1}$ , predominam as vibrações externas. Nesta região espectral, verifica-se um aumento do ruído instrumental devido às deficiências óticas e à pouca disponibilidade de energia que sai da fonte. A falta de detectores sensíveis para este nível de energia e seu adequado registro, sem necessidade de ganho eletrônico, faz com que seja necessária a exploração dos recursos instrumentais no seu limite máximo, bem como da correta preparação das amostras. No apêndice 5, trataremos dos principais parâmetros que aumentam a eficiência dos espectrômetros interferométricos, em particular do FTIR NICOLET 60SXB.

### II.3. Medidas espectrais

Todas as medidas espectrais foram realizadas tentando manter sempre as mesmas condições ambientais, tanto no laboratório de preparação de amostras, como na sala de instrumentação. O preparo das amostras a serem monitoradas espectroscopicamente foram feitas com resguardo da unidade ambiental. Todos os compostos foram manipulados num "glove-bag" com fluxo contínuo de nitrogênio seco, com exceção dos compostos hidratados de potássio e rubídio, que



apresentam maior estabilidade.

As janelas usadas nas medidas espectrais foram preferencialmente de KBr, na região de números de onda compreendida entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . Janelas de CsI são usadas na região espectral de 500 a 200  $\text{cm}^{-1}$ . Na região inferior a 500  $\text{cm}^{-1}$ , foram também utilizadas janelas de polietileno. Janelas de NaCl e KRS-5, foram testadas em casos particulares.

Todas as amostras foram medidas como "null" de Nujol (destilado e seco com sódio metálico), na região compreendida entre os números de onda de 4000 até 10  $\text{cm}^{-1}$ . Na região espectral de 4000 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ , as medidas espectrais são complementadas com "null" de Fluorolube.

Todas as medidas espectrométricas foram realizadas no Espectrômetro FTIR NICOLET 60SXB. Diversos testes foram realizados no sentido de melhorar as compensações das bandas de dióxido de carbono e de vapor de água do ambiente. Foi testada a possibilidade de adaptar um "glove-bag" em torno da câmara do porta amostra, para manusear as amostras em resguardo contra possíveis variações do ambiente, na tomada do espectro base. Acumulações de interferogramas e outras técnicas também foram testadas com a mesma finalidade. Finalmente, concluímos que a melhor compensação é feita tomando um espectro base (do ambiente), com acúmulo de interferogramas de acordo com a resolução utilizada, antes e depois do espectro da amostra. A compensação é feita com ambos os espectros coadicionando proporcionalmente os resultados tantas vezes quantas forem necessárias, tomando como referência uma região de absorção de vapor de água.

Com o objetivo de otimizar as medidas espectrais, devem ser

escolhidos adequadamente os seguintes parâmetros espectroscópicos, em cada região do espectro: janelas, agente "mull", divisor de feixe, fonte, detector e resolução.

Na região média do espectro, compreendida entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , foram utilizados os seguintes parâmetros: fonte de energia tipo Globar, separador de feixe de KBr e detector DTGS com janelas de KBr. Os espectros nessa região espectral foram tomados com resolução de 4, 2 e 1  $\text{cm}^{-1}$ , usando amostras com relações sólido/nujol diferentes. As medidas espectrais com diferentes resoluções visam à apresentação de espectros com variadas finalidades. Espectros com resoluções de 4  $\text{cm}^{-1}$  são apresentados completos ao longo de toda a faixa espectral utilizada. Espectros com resolução de 2 e 1  $\text{cm}^{-1}$ , são apresentados por partes, principalmente, nas regiões onde podemos visualizar desdobramento de bandas correspondentes às vibrações internas. A escolha da resolução deve levar em consideração uma tomada de interferogramas do ambiente e da amostra com uma velocidade tal, que facilite a compensação, bem como testes de reprodutibilidade em margens de tempo compatíveis com a estabilidade das amostras.

Na região compreendida entre 500 e 200  $\text{cm}^{-1}$ , foi utilizada uma fonte Globar e testada uma série de combinações, entre: janelas, divisor de feixe e detector, isto, porque na vizinhança da região de 500  $\text{cm}^{-1}$ , temos o limite ótico do KBr, usado tanto nas janelas como nos separadores de feixe, observamos ainda limitações do detector. Combinando estes parâmetros da melhor maneira possível, conseguimos espectros até com 2  $\text{cm}^{-1}$  de resolução, considerados aceitáveis em vista dos problemas apresentados nessa região. O critério de medida combina o ruído

instrumental tolerável para não infundir dúvidas sobre possíveis desdobramentos de bandas, como também na definição de bandas presentes, de baixa intensidade.

Na região inferior a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , é recomendável o emprego de duas fontes de energia complementares: até  $100 \text{ cm}^{-1}$  é usada a fonte Globar; em regiões inferiores a  $100 \text{ cm}^{-1}$ , usa-se de forma alternativa a fonte da lampada de mercúrio. O detector usado nessa região inferior a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , é o DTGS com janelas de polietileno. O divisor de feixe pode ser escolhido dentre uma série disponível em material de Mylar de diferentes espessuras. Cada separador de feixe é aplicável a uma região definida do espectro onde seu rendimento é máximo. Neste trabalho, foram usados os seguintes separadores de feixe:

6 micron de Mylar entre  $500 - 150 \text{ cm}^{-1}$ .

12 micron de Mylar entre  $230 - 90 \text{ cm}^{-1}$ .

25 micron de Mylar entre  $135 - 40 \text{ cm}^{-1}$ .

100 micron de Mylar entre  $60 - 10 \text{ cm}^{-1}$ .

Nas regiões de baixos números de onda, as janelas de amostragem recomendáveis são as de polietileno de alta densidade.

## CAPÍTULO III

### ANÁLISE VIBRACIONAL

#### III.1. Introdução à Análise de Grupo de Fator

Para iniciar o trabalho da análise vibracional dos compostos sólidos cristalinos, propomos, primeiramente tratar dos aspectos teóricos destes sistemas, através da aplicação de análise de grupo de fator. Este método permite-nos prever os espectros esperados em termos do número, modos vibracionais possíveis e suas atividades óticas.

A proposta original de Bhagavantam e Venkatarayudu (6,43), no desenvolvimento de análise de grupo de fator, consiste em tratar a cela de Bravais de um cristal como se fosse um simples agregado de átomos. Neste caso, as vibrações do cristal são classificadas de acordo com as representações irreduzíveis do grupo de fator. O grupo de fator é, conseqüentemente, um subgrupo do grupo espacial e isomorfo, com alguns dos 32 grupos pontuais de simetria. A simetria do grupo de fator leva em consideração o arranjo espacial no retículo cristalino da cela de Bravais, contendo em posições específicas (sítios): átomos, moléculas ou íons.

Horning (44) e Winston e Halford (45), através de um tratamento sistemático para determinar as representações irreduzíveis, desenvolveram a análise por grupo de sítio. Neste caso, incluindo o acoplamento intermolecular no tratamento da cela de Bravais, como correspondente a primeira zona de Brillouin.

O resultado desta análise, embora não seja um tratamento exato, é análogo ao obtido por Bhagavantam e Venkatarayudu, com vantagem em relação a este de permitir uma melhor visualização dos modos vibracionais encontrados no cristal.

Fateley e colaboradores (7), desenvolveram uma técnica alternativa para a análise de grupo de fator, através do método de correlação. Este método leva em consideração a simetria do grupo de sítio, sendo que o grupo de sítio resulta ser um subgrupo do grupo pontual da espécie no sítio e, ao mesmo tempo, subgrupo do grupo de fator. As representações irredutíveis do grupo de fator são, então, dedutíveis através de tabelas de correlação disponíveis na literatura (46). No apêndice 1, ilustramos o método de correlação aplicado sobre o  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$ .

### III.2. Estruturas Cristalográficas

De acordo com os resultados obtidos por métodos de difração de raios-X (11) e ressonância magnética de prótons (10), os oxalatos de metais alcalinos (K e Rb) monohidratados e monoperidratados cristalizam-se num sistema monoclinico de grupo espacial  $C_{2h}^o$  ( $C_2/c$ ), com duas unidades-fórmula por cela de Bravais. A unidade fórmula é simbolizada por  $M_2C_2O_4 \cdot X$  ( $M = K$  ou  $Rb$ , e  $X = H_2O$  ou  $H_2O_2$ ). Conseqüentemente, neste caso, os sítios especiais e gerais da cela de Bravais são:  $C_1(2)$ ,  $C_2(2)$  e  $C_1(4)$ , correspondentes ao grupo de fator  $C_{2h}$ . Estes sítios serão ocupados pelas espécies químicas:  $2C_2O_4^{2-}$ ,  $2X$  e  $M^+$ , respectivamente.

As figuras III-1 e III-2 ilustram, a título de exemplo, as

estruturas dos cristais de oxalato de potássio monohidratado e monoperidratado, na projeção (010). Estas estruturas são formadas por cadeias lineares, alternando íons oxalatos e moléculas de água (ou peróxido) unidos através de pontes de hidrogênio, envolvendo os mesmos oxigênios dos íons oxalatos ( $O_1$ ) em ambos os casos ( $H_2O$  ou  $H_2O_2$ ). As interações entre as cadeias, além das forças de Van der Waals, são feitas através de forças electrostáticas entre os oxigênios mais próximos aos íons metálicos, configurando um arranjo estrutural paralelo entre as cadeias e dodecaédrico em torno dos cátions, com oito oxigênios vizinhos (coordenação 8). A figura III-3, ilustra a coordenação ao cátion. Estas interações formam uma estrutura tridimensional, relativamente aberta.

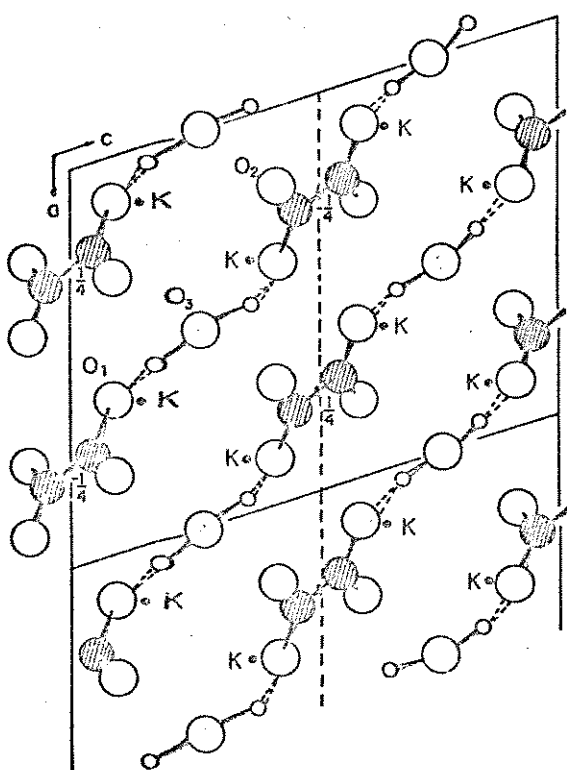


Figura III-1

Estrutura do  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$   
projeção (010)

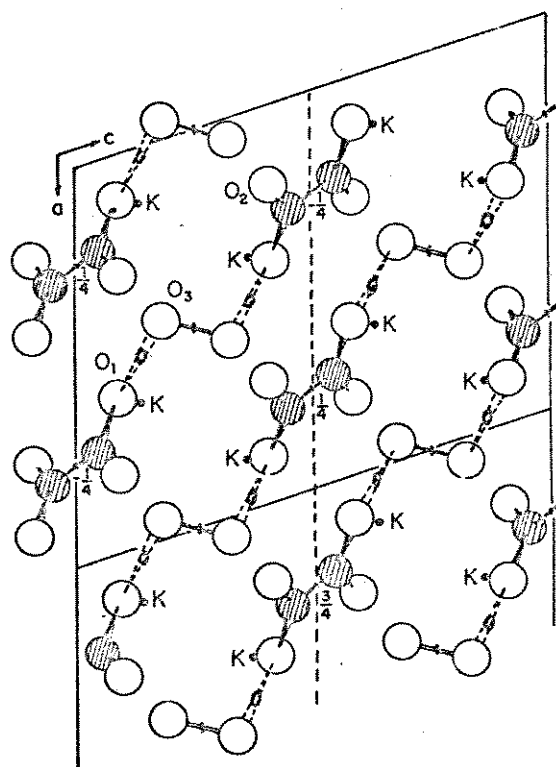


Figura III-2

Estrutura do  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$   
projeção (010)

Figura III-3

Coordenação ao cátion

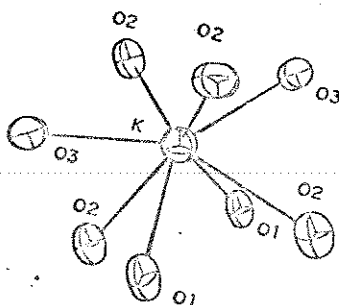
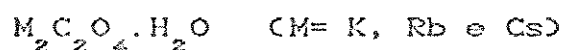


Tabela III.1

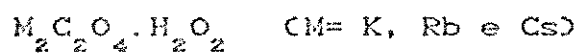
Resultado final da análise de grupo de fator do cristal



| C <sub>zh</sub> <sup>G</sup> | N  | T | T'             |  |                  | R'   |                  | n  |                  | At.   |
|------------------------------|----|---|----------------|--|------------------|--|------------------|--|------------------|-------|
|                              |    |   | M <sup>+</sup> | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup> | H <sub>2</sub> O | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup> | H <sub>2</sub> O | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup> | H <sub>2</sub> O |       |
| Ag                           | 16 |   | 3              |  | 1                | 3  | 1                | 6  | 2                | R     |
| Bg                           | 17 |   | 3              |  | 2                | 3  | 2                | 6  | 1                | R     |
| Au                           | 15 | 1 | 3              | 3  | 1                |  | 1                | 6  | 2                | i. v. |
| Bu                           | 15 | 2 | 3              | 3  | 2                |  | 2                | 6  | 1                | i. v. |

Tabela III.2

Resultado final da análise de grupo de fator do cristal



| C <sub>zh</sub> <sup>G</sup> | N  | T | T'             |  |                               | R'   |                               | n  |                               | At.   |
|------------------------------|----|---|----------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|-------|
|                              |    |   | M <sup>+</sup> | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |       |
| Ag                           | 18 |   | 3              |  | 1                             | 3  | 1                             | 6  | 4                             | R     |
| Bg                           | 18 |   | 3              |  | 2                             | 3  | 2                             | 6  | 2                             | R     |
| Au                           | 17 | 1 | 3              | 3  | 1                             |  | 1                             | 6  | 4                             | i. v. |
| Bu                           | 16 | 2 | 3              | 3  | 2                             |  | 2                             | 6  | 2                             | i. v. |

### III.3. Classificação dos Modos Vibracionais (9)

Os modos vibracionais de um composto cristalino são definidos em modos acústicos (T) e modos óticamente ativos (N). Os três e únicos modos acústicos, associados à translação da cela como um todo, não são observados na espectroscopia Raman nem no infravermelho, porque suas frequências são nulas, conforme definição da primeira zona de Brillouin, onde o vetor de onda ( $\vec{k}$ ) é zero (9, 47, 48). Nas condições experimentais  $\vec{k}$  é aproximadamente zero. Os modos vibracionais óticamente ativos são subdivididos em modos vibracionais internos e externos, correspondendo a um total de  $3n-3$  modos. Sendo  $n$  o número de átomos da cela de Bravais, distribuídos em  $S$  grupos atômicos e  $v$  espécies monoatômicas nesta cela. Assim, temos a seguinte distribuição de modos vibracionais:

$$\text{modos internos} = 3n - 6S + 3v \quad (3-1)$$

$$\text{modos externos} = 6S - 3v - 3 \quad (3-2)$$

Os modos externos por sua vez são classificados em rotacionais e translacionais, a saber:

$$\text{modos rotacionais} = 3(S-v) \quad (3-3)$$

$$\text{modos translacionais} = 3(S-1) \quad (3-4)$$

Os modos vibracionais externos caracterizam os espectros cristalinos sobre os de moléculas livres, e são também conhecidos como vibrações de rede.

No caso específico do cristal de oxalato de potássio



monohidratado ( $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ), por exemplo, temos:  $n=22$ ;  $S=8$  e  $v=4$ . Portanto, podemos esperar: 3 modos acústicos, 30 modos internos e 33 modos externos. Os modos externos são subdivididos em 21 modos translacionais e 12 modos rotacionais. A seguir, faremos a discriminação destes modos segundo o resultado da análise vibracional para os compostos de oxalatos de potássio monohidratados e monoperidratados, das tabelas III.1 e III.2, respectivamente.

### III.3.1. Vibrações Externas

#### - Vibrações Translacionais

Os modos externos translacionais, representam uma variação periódica da posição do centro de massa da espécie no sítio, em torno de um ponto de equilíbrio. Quando estes modos vibracionais apresentam uma mesma fase, mesma direção e mesma frequência devem ser excluídos, como modos acústicos. As vibrações translacionais são denotadas por  $T'$ .

Os metais alcalinos (K e Rb), por serem monoatômicos em cada sítio  $C_4$  ocupado, apresentam, exclusivamente movimentos translacionais. Como são possíveis quatro posições equivalentes do sítio  $C_4$  na cela, cada modo de um dos sítios deve, por efeito de simetria, acoplar naturalmente com o movimento dos outros sítios equivalentes, combinando-se entre si, em fase (s) e fora de fase (s). As espécies de simetria destas vibrações e suas atividades óticas, são:

Representação para  $T'$  do  $M^+$  ( $K^+$  ou  $Rb^+$ )

At. ótica

$$\Gamma = \begin{cases} 3A_g + 3B_g & \text{Raman} \\ 3A_u + 3B_u & \text{i.v.} \end{cases}$$

Seguindo com um procedimento análogo para a água ou peróxido de hidrogênio de cristalização nos sítios  $C_2$ , obtem-se os seguintes resultados:

Representação para  $T'$  da  $H_2O$  ou  $H_2O_2$  At. ótica

$$\Gamma = \begin{cases} A_g + 2B_g & \text{Raman} \\ A_u + 2B_u & \text{i.v.} \end{cases}$$

As figuras III-4 e III-5, ilustram esquematicamente os modos translacionais do  $H_2O$  e  $H_2O_2$ , respectivamente.

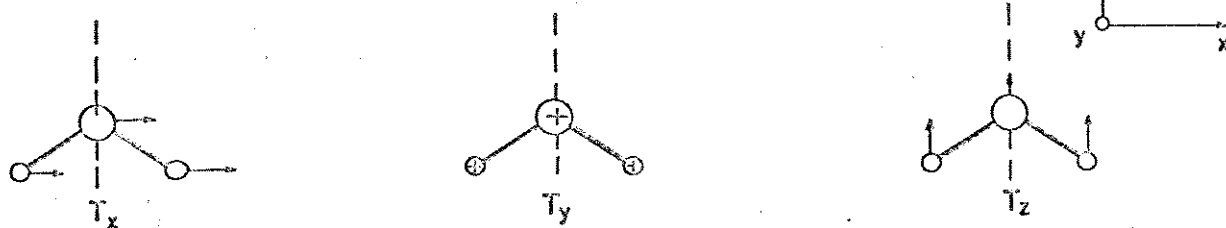


Figura III-4: Modos translacionais do  $H_2O$ .

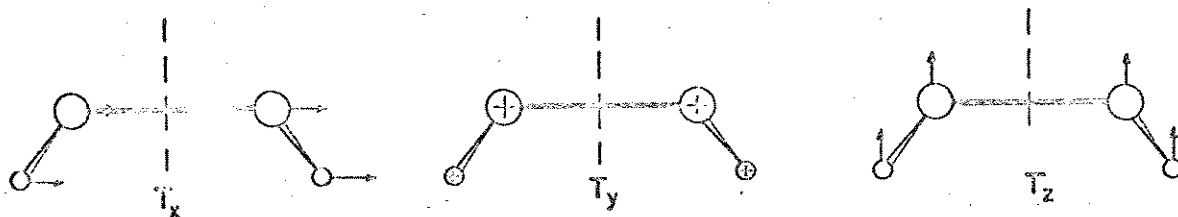


Figura III-5: Modos translacionais do  $H_2O_2$ .

Os ânions oxalatos têm seus esqueletos iônicos  $C_2O_4^{=}$  localizados em sítios  $C_2$ . Neste caso as vibrações translacionais do ânion no sítio transformam-se segundo esta simetria local e contém as representações irredutíveis deste grupo sítio. Com estas

observações obtêm-se os seguintes resultados:

Representação para  $\Gamma'$  do  $C_2O_4^{=}$

At. ótica

$$\Gamma = 3A_u + 3B_u$$

i.v.

A figura III-6, ilustra esquematicamente os modos translacionais do íon oxalato.

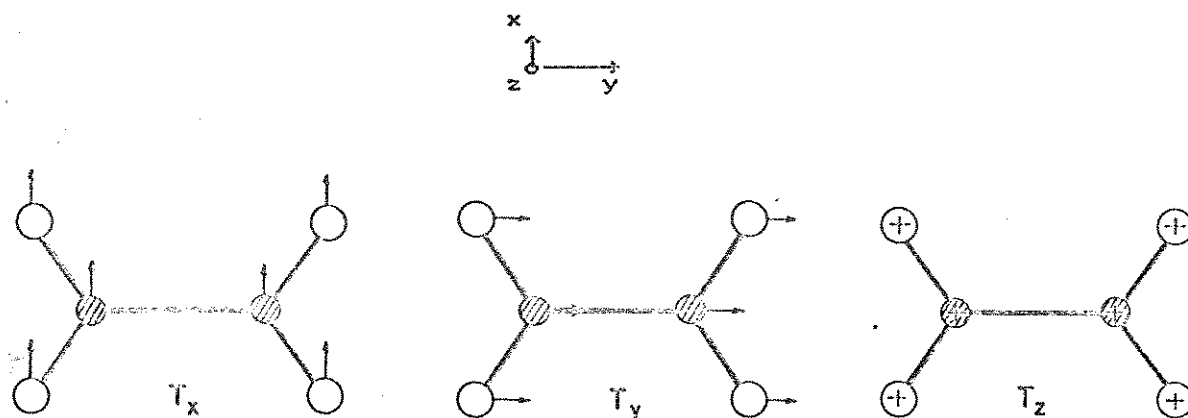


Figura III-6: Modos translacionais do  $C_2O_4^{=}$ .

Deve-se ter presente que os modos translacionais são naturalmente misturados de acordo a uma relação ponderal dos pesos de cada sítio e destes, subtrair os modos acústicos.

#### - Vibrações Rotacionais

Os modos externos rotacionais são caracterizados pelas oscilações dos sítios poliatômicos em torno de seus eixos inerciais locais. Estas vibrações são representadas por  $R'$ . As vibrações externas rotacionais são exclusivas dos sítios poliatômicos do grupo de fator.

No caso da molécula de água de cristalização, a simetria de sítio permite três vibrações rotacionais conhecidas como: "twisting"  $\tau(\text{H}_2\text{O})$  para vibrações em torno do eixo molecular que contem apenas o átomo de oxigênio, "wagging"  $\omega(\text{H}_2\text{O})$  para oscilações perpendiculares ao plano molecular H-O-H e "rocking"  $\rho(\text{H}_2\text{O})$  para oscilações no plano molecular.

Para a molécula de peróxido os modos rotacionais serão denominados de forma semelhante à água.

A classificação das vibrações rotacionais é feita utilizando-se as mesmas aproximações anteriores, no caso das vibrações translacionais. Desta forma, as vibrações rotacionais possuem as seguintes representações irredutíveis:

Representação para  $R'$  da  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$

At. ótica

$$\Gamma = \begin{cases} \text{Ag} + 2\text{Bg} \\ \text{Au} + 2\text{Bu} \end{cases}$$

Raman

i. v.

As figuras III-7 e III-8, ilustram esquematicamente os modos rotacionais do  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente.

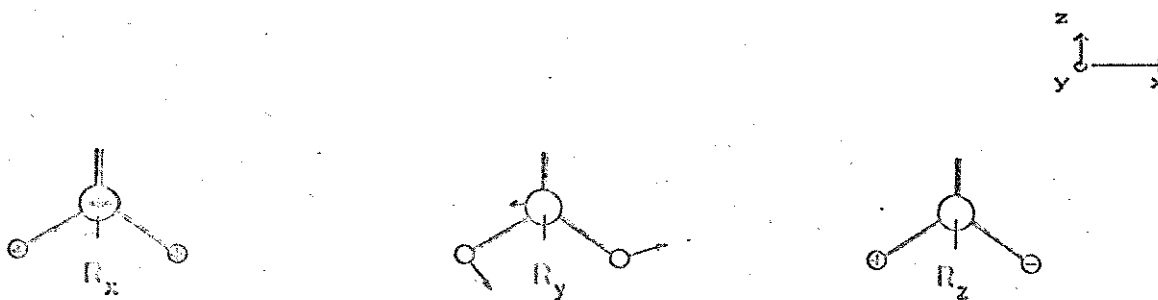


Figura III-7: Modos rotacionais do  $\text{H}_2\text{O}$ .

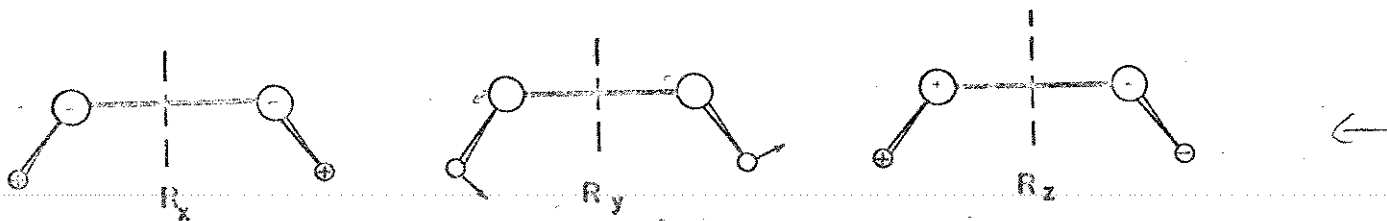


Figura III-8: Modos rotacionais do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Representação para  $\Gamma'$  do  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

At. ótica

$$\Gamma = 3A_g + 3B_g$$

Raman

A figura III-9, ilustra esquematicamente estes modos vibracionais.

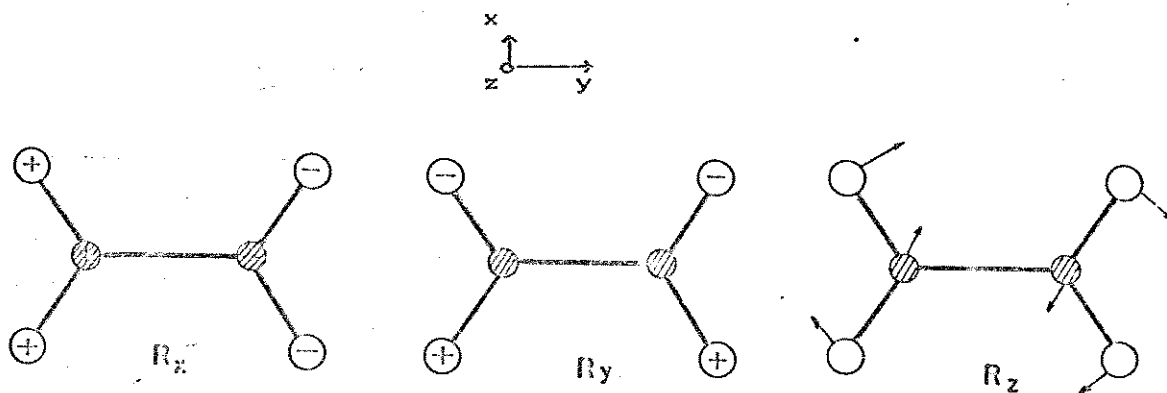


Figura III-9: Modos rotacionais do  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .

### III.3.2. Vibrações Internas

As vibrações internas do cristal apresentam semelhanças com as vibrações das molécula livres (ions) correspondentes com cada sítio cristalográfico. As vibrações internas do cristal podem ser consideradas como resultado do efeito de perturbação do campo cristalino, sobre as moléculas livres. No apêndice 2, fazemos a

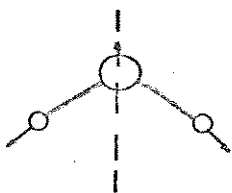
classificação dos movimentos das moléculas livres (íons) envolvidos nos cristais em estudo.

A molécula de água livre, de simetria  $C_{2v}$ , possui os seguintes modos normais:

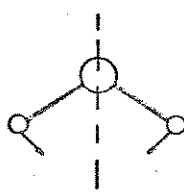
$$\Gamma = 2A_1 + B_2$$

Estas três vibrações correspondem à uma deformação de ângulo de valência H-O-H, um estiramento simétrico e um estiramento assimétrico das ligações O-H, cujas notações usuais são:  $\delta(\text{HOH})$ ,  $\nu_s(\text{OH})$  e  $\nu_a(\text{OH})$ , respectivamente.

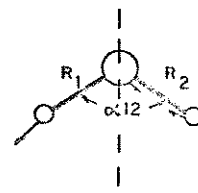
A seguir, ilustraremos esquematicamente os modos vibracionais de acordo com as coordenadas de simetria desta molécula, definidas no apêndice 2.1:



$$S_1(A_1) = \Delta(R_1 + R_2)/\sqrt{2}$$



$$S_2(A_1) = \Delta\alpha_{12}$$



$$S_3(B_2) = \Delta(R_1 - R_2)/\sqrt{2}$$

Os modos vibracionais da água no cristal:

Representação para n da  $H_2O$

At. ótica

$$\Gamma = \begin{cases} 2A_g + B_g \\ 2A_u + B_u \end{cases}$$

Raman

i. v.

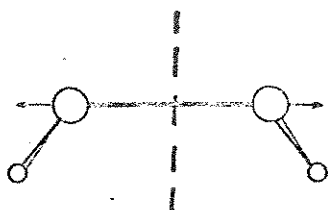
Observe-se o desdobramento de cada modo vibracional, em relação à molécula livre, por efeito de campo de correlação.

No caso do peróxido de hidrogênio, a molécula livre possui

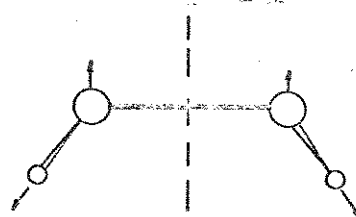
simetria  $C_2$  com a seguinte representação:

$$\Gamma = 4A + 2B$$

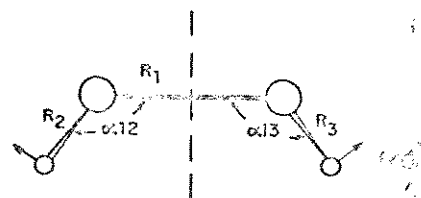
As coordenadas de simetria (ver apêndice 2.2) e a representação esquemática destes movimentos, são:



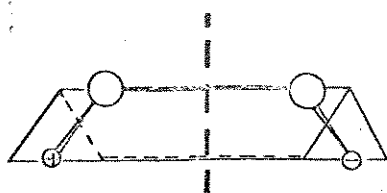
$$S_1(A) = \Delta R_1$$



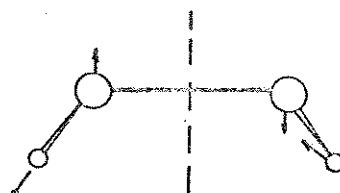
$$S_2(A) = \Delta(CR_2 + R_3)/\sqrt{2}$$



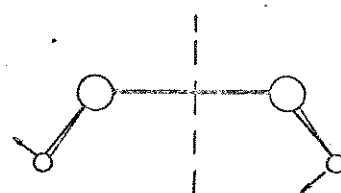
$$S_3(A) = \Delta(\alpha_{12} + \alpha_{13})/\sqrt{2}$$



$$S_4(A) = \Delta \tau$$



$$S_5(B) = \Delta(CR_2 - R_3)/\sqrt{2}$$



$$S_6(B) = \Delta(\alpha_{12} - \alpha_{13})/\sqrt{2}$$

- Os modos vibracionais no cristal, são:

Representação para n do  $H_2O_2$

At. ótica

$$\Gamma = \begin{cases} 4A_g + 2B_g \\ 4A_u + 2B_u \end{cases}$$

Raman

i. v.

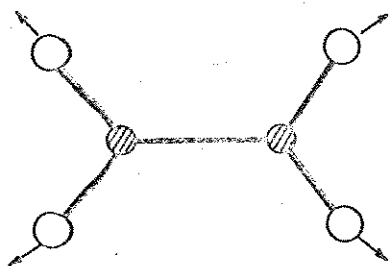
Neste caso, também pode-se observar os desdobramentos dos modos vibracionais, por efeito de campo cristalino. Os modos vibracionais desta molécula são comumente conhecidos como: deformação angular,  $\delta_{(HOH)}$  em fase (ou, simétrica), estiramento simétrico  $\nu_s(OH)$ , estiramento assimétrico  $\nu_a(OH)$ , estiramento simétrico da ligação

O-O  $\nu_{\text{g}}(\text{OO})$ , torção da ligação O-O  $\tau(\text{OO})$ , e uma deformação do ângulo de valência O-O-H, fora de fase  $\delta(\text{OOH})$  (ou assimétrica).

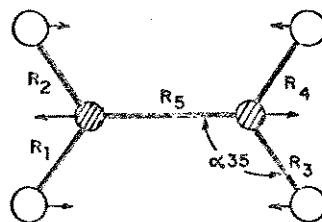
As vibrações internas do íon oxalato livre, segundo a representação redutível obtida pela simetria de grupo pontual  $D_{2h}$  (apêndice 2.3) é:

$$\Gamma = 3A_g + 2B_{1g} + B_{2g} + A_u + B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}.$$

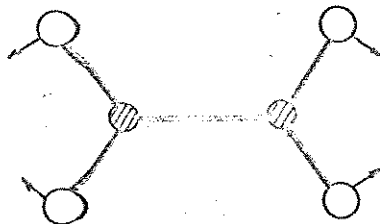
A representação esquemática destes modos vibracionais e suas coordenadas de simetria, são as seguintes:



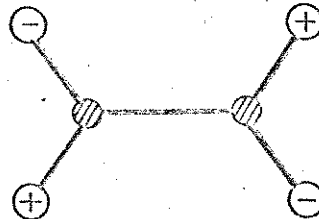
$$S_1(A_g) = \Delta(R_1 + R_2 + R_3 + R_4)/2$$



$$S_2(A_g) = \Delta R_5$$

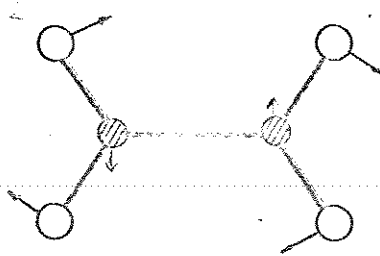
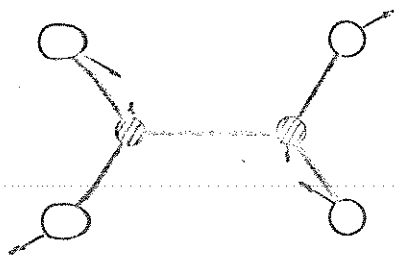


$$S_3(A_g) = \Delta(\alpha_{15} + \alpha_{25} + \alpha_{35} + \alpha_{45})/2$$

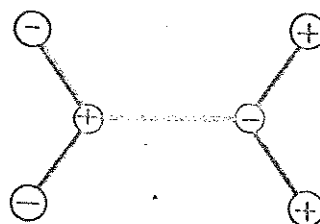
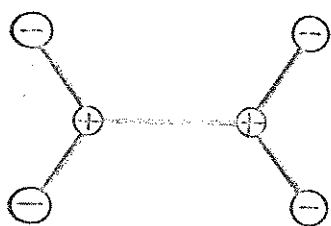


$$S_4(A_u) = \Delta r$$



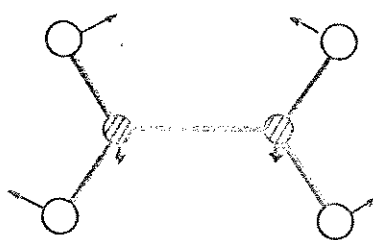
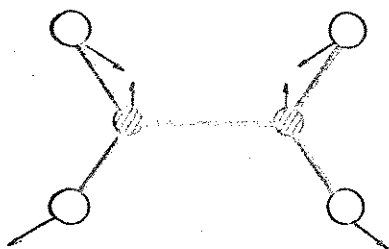


$$B_{1g}: S_u = \Delta(R_1 + R_4 - R_3 - R_2)/2 \quad S_g = \Delta[(\alpha_{15} + \alpha_{25}) - (\alpha_{35} + \alpha_{25})]/2$$



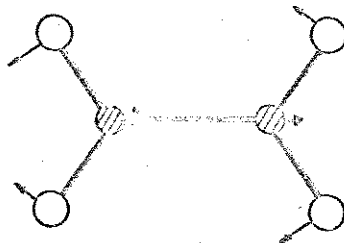
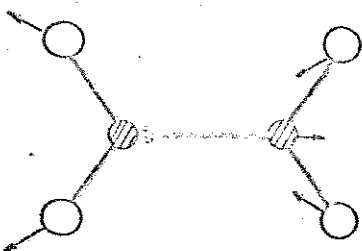
$$S_u(B_{7u}) = \Delta(\omega - \omega')/\sqrt{2}$$

$$S_u(B_{2g}) = \Delta(\omega + \omega')/\sqrt{2}$$



$$B_{2u}: S_g = \Delta(R_1 + R_3 - R_2 - R_4)/2$$

$$S_{10} = \Delta(\alpha_{15} + \alpha_{35} - \alpha_{45} - \alpha_{25})/2$$



$$B_{2u}: S_{11} = \Delta(R_1 + R_2 - R_3 - R_4)/2$$

$$S_{12} = \Delta(\alpha_{15} + \alpha_{25} - \alpha_{45} - \alpha_{35})/2$$

Estas vibrações são classificadas como: estiramento simétrico da ligação C-O  $\nu_g(\text{CO}_2)$ , estiramento simétrico  $\nu_g(\text{CC})$ , deformação angular em fase  $\delta(\text{CO}_2)$ , torção sobre a ligação C-C  $\tau(\text{CC})$ ; estiramento assimétrico da ligação C-O  $\nu_a(\text{CO}_2)$ ; deformação angular fora do plano  $\omega(\text{CO}_2)$ ; deformação angular fora de fase  $\rho(\text{CO}_2)$ . Destes modos vibracionais, são ativos no infravermelho aqueles assimétricos em relação ao centro de simetria.

As vibrações internas do íon oxalato no cristal, apresentam-se desdobradas por efeito de campo de correlação em relação ao íon livre.

Representação para n do  $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$

At. óptica

$$\Gamma = \left\{ \begin{array}{l} 6\text{Ag} + 6\text{Bg} \\ 6\text{Au} + 6\text{Bu} \end{array} \right.$$

Raman

i. v.

#### III.4. Distribuição dos Modos Vibracionais Ativos no Infravermelho

A seguir resumiremos os resultados das tabelas III-1 e III-2 para modos vibracionais ativos no infravermelho, os quais são objetos deste trabalho.

##### III.4.1. Oxalatos monohidratados

O resultado da tabela III.1 dos oxalatos de metais alcalinos (K e Rb) fornece a seguinte representação:

$$\Gamma = 16\text{Ag} + 17\text{Bg} + 15\text{Au} + 15\text{Bu}$$

Considerando a regra de seleção são óticamente ativos na

espectroscopia infravermelha as representações irredutíveis Au e Bu. Estas representações totalizam trinta modos vibracionais, distribuídos da seguinte maneira:

- Quinze vibrações internas, subdivididas em doze modos vibracionais do íon oxalato e três modos vibracionais da água de cristalização.
- Quinze vibrações externas, subdivididas em três modos de rotação da molécula de água e doze modos vibracionais de translação associados ao cátion, íon oxalato e molécula de água.

#### III.4.2. Oxalatos Monoperidratados

Em relação aos oxalatos peridratados a tabela III-2 é resumida na seguinte representação:

$$\Gamma = 18A_g + 18 B_g + 17A_u + 16 B_u$$

Neste caso temos ao todo trinta e três modos vibracionais normais ativos no infravermelho, distribuídos da seguinte maneira:

- Dezoito vibrações internas, subdivididas em doze modos vibracionais do íon oxalato e seis modos vibracionais do peróxido de hidrogênio.
- Quinze vibrações externas, subdivididas em três modos de rotação da molécula de peróxido e doze modos vibracionais de translação associados ao cátion, íon oxalato e molécula de peróxido.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS

#### IV.1. Espectros

Os espectros obtidos e selecionados são fornecidos no apêndice 3 e estão classificados segundo as diferentes regiões espectrais em que foram medidos, de acordo com os parâmetros estabelecidos no item II.3.:

- Região entre 4000 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  (apêndice A-13)

Os espectros foram medidos usando-se os seguintes parâmetros:

| Janelas | Agente "mull" | "Beamsplitter" | Fonte  | Detetor  | Res                |
|---------|---------------|----------------|--------|----------|--------------------|
| KBr     | Fluorolube    | KBr            | Globar | DTGS/KBr | 1 $\text{cm}^{-1}$ |

"Beamsplitter": divisor de feixe

- Região entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  (apêndice A-14)

Os espectros foram medidos usando-se os seguintes parâmetros:

| Janelas | Agente "mull" | "Beamsplitter" | Fonte  | Detetor  | Res.               |
|---------|---------------|----------------|--------|----------|--------------------|
| KBr     | Nujol         | KBr            | Globar | DTGS/KBr | 1 $\text{cm}^{-1}$ |

- Região entre 400 e 300  $\text{cm}^{-1}$  (apêndice A-15)

Os espectros foram medidos usando-se os seguintes parâmetros:

| Janelas | Agente "mull" | "Beamsplitter"   | Fonte  | Detetor     | Res.               |
|---------|---------------|------------------|--------|-------------|--------------------|
| CsI     | Nujol         | 6 $\mu$ de Mylar | Globar | DTGS/Polie. | 2 $\text{cm}^{-1}$ |

- Região entre 300 e 100  $\text{cm}^{-1}$  (Capêndice A-16)

Os espectros foram medidos usando-se os seguintes parâmetros:

| Janelas | Agente "mull" | "Beamsplitter"    | Fonte  | Detetor     | Res.               |
|---------|---------------|-------------------|--------|-------------|--------------------|
| Polie.  | Nujol         | 12 $\mu$ de Mylar | Globar | DTGS/Polie. | 4 $\text{cm}^{-1}$ |

- Região < a 100  $\text{cm}^{-1}$  (Capêndice A-17 e A-18)

Os espectros foram medidos usando-se os seguintes parâmetros:

| Janelas | Agente "mull" | "Beamsplitter"    | Fonte  | Detetor     | Res.               |
|---------|---------------|-------------------|--------|-------------|--------------------|
| Polie.  | Nujol         | 25 $\mu$ de Mylar | Globar | DTGS/Polie. | 4 $\text{cm}^{-1}$ |

Nesta região foi utilizada também, uma fonte de lampada de mercúrio de forma alternativa.

#### IV.2. Atribuições Espectrais

Os espectros vibracionais infravermelhos dos doze compostos de oxalatos de metais alcalinos: monohidratados (OKH, ORbH, OCsH), monoperidratados (OKP, ORbP, OCsP) e os compostos deuterados (OKD, ORbD, OCsD, OKPD, ORbPD, OCsPD), foram medidos nas regiões de números de onda compreendidos entre 4000 e 10  $\text{cm}^{-1}$ . As atribuições das bandas foram realizadas usando-se da técnica comparativa entre estes compostos sólidos, baseando-se no isomorfismo resultante, tanto na substituição do sítio catiônico (K, Rb, Cs) quanto da substituição da  $\text{H}_2\text{O}$  pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nas tabelas IV-1 e IV-2, listam-se as bandas observadas com as respectivas intensidades relativas e as atribuições feitas por tentativas. Nas tabelas IV-3 e IV-4, são listados os dados complementares dos compostos deuterados.

Tabela IV-1

Dados espectrais observados nos oxalatos de metais  
alcalinos monohidratados: OKH, ORbH e OCsH.

| $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ | $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$ | $Cs_2C_2O_4 \cdot H_2O$ | Atribuição     |                  |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|------------------|
|                        |                         |                         | $C_{2h}$       | Mol. livre       |
| 3340 om                | 3374 F                  | 3446 F                  | Bu             | $\nu_a(CH_2O)$   |
| 3273 F                 | 3286 om                 | 3392 om                 | Au             | $\nu_b(CH_2O)$   |
| 2293 f                 | 2248 f                  | 2189 f                  |                |                  |
| 1853 f                 | 1857 f                  | 1836 f                  |                |                  |
| 1663 e                 | 1637 om                 | 1616 om                 | Au             | $\delta(CH_2O)$  |
| 1610 FF                | 1602 FF                 | 1590 FF                 | } Au-Bu        | $\nu_p(CO_2)$    |
| 1597 FF                | 1587 FF                 | 1580 FF                 |                |                  |
| 1566 F                 | 1559 F                  | 1549 F                  |                |                  |
| 1406 m                 | 1403 m                  | 1400 m                  | Ag-Bg          | $\nu_1(CO_2)$    |
| 1319 FF                | 1314 FF                 | 1307 FF                 | } Au-Bu        | $\nu_{11}(CO_2)$ |
| 1309 FF                | 1305 FF                 | 1298 FF                 |                |                  |
| 1296 om                | 1293 om                 | 1288 om                 |                |                  |
| 777 om                 | 771 om                  | 763 om                  | } Au-Bu        | $\nu_{12}(CO_2)$ |
| 773 F                  | 766 F                   | 759 F                   |                |                  |
| 722 m                  | 677 m                   | 605 m                   | Bu             | $\omega(CH_2O)$  |
| 620 m                  | 587 m                   | 549 m                   | Bu             | $\rho(CH_2O)$    |
| 549 e                  | 519 e                   |                         | Au             | $\tau(CH_2O)$    |
| 528 m                  | 526 m                   | 523 m                   | } Au-Bu        | $\nu_7(CO_2)$    |
| 526 om                 | 522 om                  | 519 om                  |                |                  |
| 354 f                  | 343 f                   | 336 f                   | } Au-Bu        | $\nu_{10}(CO_2)$ |
| 352 f                  | 341 f                   | 333 f                   |                |                  |
| 218 m                  | 200 m                   | 183 m                   |                |                  |
| 213 m                  |                         |                         |                |                  |
| 163 ml                 | 137 ml                  | 116 ml                  |                |                  |
| 130 m                  | 130 om                  |                         |                |                  |
| 114 f                  | 114 om                  | 113 om                  | } Vibrações T' |                  |
| 94 m                   |                         | 94 om                   |                |                  |
|                        | 78 om                   |                         |                |                  |
| 72 m                   | 73 m                    | 71 m                    |                |                  |
| 55 f                   | 58 f                    | 64 m                    |                |                  |
| 42 f                   |                         | 41 f                    |                |                  |

Tabela IV-2

Dados espectrais observados nos oxalatos de metais alcalinos monoperidratados: OKP, ORbP, OCsP.

| $K_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$ | $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$ | $Cs_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$ | Atribuição |                   |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|------------|-------------------|
|                          |                           |                           | $C_{2h}$   | Mol. livre        |
| 3021 F                   | 3031 F                    | 3048 F                    | Au         | $\nu_1 (CH_2O_2)$ |
| 2666 FF                  | 2721 FF                   | 2761 FF                   | Bu         | $\nu_5 (CH_2O_2)$ |
| 2337 f                   | 2319 f                    | 2294 f                    |            |                   |
| 1891 f                   | 1858 f                    | 1846 f                    |            |                   |
| 1600 om                  | 1596 om                   | 1589 FF                   | } Au-Bu    | $\nu_9 (CO_2)$    |
| 1590 FF                  | 1588 FF                   | 1581 FF                   |            |                   |
| 1507 f                   | 1502 f                    | 1494 f                    | Au         | $\nu_2 (CH_2O_2)$ |
| 1473 m                   | 1460 m                    | 1440 m                    | Au         | $\nu_6 (CH_2O_2)$ |
| 1420 m                   | 1412 m                    | 1404 m                    | Ag-Bg      | $\nu_1 (CO_2)$    |
| 1330 om                  |                           | 1317 om                   |            |                   |
| 1312 om                  | 1309 om                   | 1303 om                   | } Au-Bu    | $\nu_{11} (CO_2)$ |
| 1308 FF                  | 1304 FF                   | 1300 FF                   |            |                   |
| 945 m                    | 927 m                     | 907 m                     |            |                   |
| 888 m                    | 887 f                     | 888 f                     | Au         | $\nu_3 (CH_2O_2)$ |
| 859 m                    | 848 m                     | 838 m                     | Au         | $\nu_4 (CH_2O_2)$ |
| 757 om                   | 753 om                    | 750 om                    | Bu         | $R_x(CH_2O_2)$    |
| 749 F                    | 745 om                    |                           | } Au-Bu    | $\nu_{12} (CO_2)$ |
| 746 F                    | 741 F                     | 739 F                     |            |                   |
| 657 m                    | 644 m                     | 612 f                     |            |                   |
| 538 F                    | 534 F                     | 526 F                     | } Au-Bu    | $\nu_7 (CO_2)$    |
| 536 om                   | 532 om                    | 523 om                    |            |                   |
| 384 om                   | 370 om                    | 358 om                    | } Au-Bu    | $\nu_{10} (CO_2)$ |
| 378 m                    | 364 m                     | 352 m                     |            |                   |
| 277 f                    | 268 m                     | 256 m                     | Bu         | $R_y(CH_2O_2)$    |
| 262 m                    | 246 m                     | 225 m                     | Bu         | $R_z(CH_2O_2)$    |
| 185 F                    | 179 om                    |                           | } Au-Bu    | $\nu_4 (CO_2)$    |
| 181 F                    | 176 m                     | 162 F                     |            |                   |

cont. Tabela IV-2


|        |        |        |   |
|--------|--------|--------|---|
| 151 ml | 137 ml | 116 ml | <br>Vibrações T' |
| 130 m  | 130 m  | 85 f   |   |
| 102 f  | 88 f   | 82 f   |   |
| 73 f   | 73 f   | 72 f   |   |
| 62 f   | 62 ff  | 57 f   |   |
|        | 56 f   |        |   |



Tabela IV-3

Dados espectrais observados sobre os oxalatos de metais alcalinos monoxodeuterados: OKD, ORbD, OCsD.

| $K_2C_2O_4 \cdot D_2O$ | $Rb_2C_2O_4 \cdot D_2O$ | $Cs_2C_2O_4 \cdot D_2O$ | Atribuição   |                  |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|------------------|
|                        |                         |                         | $C_{2h}$     | Mol. livre       |
| 2468 om                | 2559 om                 | 2564 om                 | Bu           | $\nu_6(D_2O)$    |
| 2442 F                 | 2505 F                  | 2510 F                  | Au           | $\nu_6(D_2O)$    |
| 1612 om                | 1607 om                 | 1595 om                 | } Au-Bu      | $\nu_9(CO_2)$    |
| 1599 FF                | 1590 FF                 | 1568 FF                 |              |                  |
| 1565 om                | 1558 om                 | 1548 om                 |              |                  |
| 1407 m                 | 1404 m                  | 1403 m                  |              |                  |
| 1319 om                | 1314 om                 | 1307 om                 | } Au-Bu      | $\nu_{11}(CO_2)$ |
| 1311 FF                | 1306 FF                 | 1298 FF                 |              |                  |
| 1297 om                | 1294 om                 | 1289 om                 |              |                  |
| 1226 m                 | 1207 m                  | 1192 m                  | Au           | $\delta CD_2O$   |
| 773 om                 | 769 om                  | 763 om                  | } Au-Bu      | $\nu_{12}(CO_2)$ |
| 768 F                  | 764 F                   | 759 F                   |              |                  |
| 530 m                  | 526 m                   | 525 m                   | } Au-Bu      | $\nu_7(CO_2)$    |
| 528 om                 | 523 om                  | 522 om                  |              |                  |
|                        | 494 f                   |                         | Bu           | $\omega CD_2O$   |
| 456 f                  | 435 f                   |                         | Bu           | $\rho CD_2O$     |
| 396 ff                 | 374 f                   |                         | Au           | $\tau CD_2O$     |
| 349 m                  | 339 m                   | 332 m                   | } Au-Bu      | $\nu_{10}(CO_2)$ |
| 206 m                  | 198 m                   | 176 m                   |              |                  |
| 161 ml                 | 131 ml                  | 119 ml                  |              |                  |
| 129 om                 |                         |                         | Vibrações T' |                  |
| 114 om                 | 112 om                  | 110 om                  |              |                  |
| 92 f                   | 92 om                   | 90 om                   |              |                  |
| 73 f                   | 72 f                    | 72 om                   |              |                  |

Tabela IV-4

Dados espectrais observados nos oxalatos de metais alcalinos monoxoperdeuterados: OKPD, PRbPD, OCsPD.

| $K_2C_2O_4 \cdot D_2O_2$ | $Rb_2C_2O_4 \cdot D_2O_2$ | $Cs_2C_2O_4 \cdot D_2O_2$ | Atribuição |                   |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|------------|-------------------|
|                          |                           |                           | $C_{2h}$   | Mol. livre        |
| 2228 m                   | 2217 m                    | 2266 m                    | Au         | $\nu_1 (CD_2O_2)$ |
| 2066 m                   | 2079 m                    | 2113 m                    | Bu         | $\nu_1 (CD_2O_2)$ |
| 1603 om                  | 1591 FF                   | 1594 om                   | Au-Bu      | $\nu_9 (CO_2)$    |
| 1594 FF                  | 1587 om                   | 1585 FF                   |            |                   |
| 1419 f                   | 1412 f                    | 1418 f                    | Ag-Bg      | $\nu_1 (CO_2)$    |
| 1313 om                  | 1307 om                   | 1311 om                   | Au-Bu      | $\nu_{11} (CO_2)$ |
| 1308 FF                  | 1303 FF                   | 1303 FF                   |            |                   |
| 1090 f                   | 1079 f                    | 1080 f                    | Au.        | $\nu_6 (CD_2O_2)$ |
| 901 f                    | 909 f                     |                           |            |                   |
| 887 f                    | 874 mf                    | 874 f                     | Au         | $\nu_3 (CD_2O_2)$ |
| 782 f                    | 776 f                     |                           | Au         | $\nu_4 (CD_2O_2)$ |
| 762 om                   | 761 om                    | 755 om                    | Au-Bu      | $\nu_{12} (CO_2)$ |
| 745 m                    | 743 m                     | 743 m                     |            |                   |
| 537 m                    | 532 m                     | 539 om                    | Au-Bu      | $\nu_7 (CO_2)$    |
|                          | 530 om                    | 537 m                     |            |                   |
| 382 f                    | 364 m                     | 365 f                     | Au-Bu      | $\nu_{10} (CO_2)$ |
| 275 om                   | 264 m                     | 257 om                    |            |                   |
| 260 m                    | 241 m                     | 233 m                     | Bu         | $RyCH_2O_2$       |
| 202 e                    | 193 om                    |                           | Au         | $RxCH_2O_2$       |
| 189 f                    | 177 m                     | 179 om                    | Bu         | $RyCD_2O_2$       |
|                          |                           |                           | Au         | $RxCH_2O_2$       |

## CAPÍTULO V

### DISCUSSÃO

#### V.1. Introdução

Os espectros vibracionais de substâncias sólidas cristalinas devem ser interpretados, em função das energias cinética e potencial dos movimentos intra-sítios e inter-sítios. A energia cinética quando definida em função das coordenadas internas, depende diretamente da estrutura geométrica do sistema vibrante. A energia potencial por sua vez é definida pelas funções associadas com as variações destas coordenadas internas, que produzem as interações elétricas. No caso dos compostos químicos isotopicamente substituíveis, a análise dos espectros vibracionais é baseada na aproximação de Born-Oppenheimer (49). Nestas substâncias, a função potencial é considerada invariante e as vibrações podem ser diferenciadas na parte da energia cinética, portanto, relacionadas com as massas atômicas.

Nesta tese, pretende-se discutir a viabilidade da análise vibracional de espectros experimentais de compostos isomórficos. Isto significa, relacionar as diferenças entre os espectros com as variações do campo cristalino e das massas atômicas, quando da substituições das espécies químicas semelhantes, nos sítios da cela unitária do cristal.

No caso das substituições no sítio catiónico ( $K^+$  ou  $Rb^+$ ), poderíamos supor que ocorra uma invariância aproximada na energia

cinética, porque as massas reduzidas seriam semelhantes. Nesta situação, os deslocamentos nas frequências espectrais entre os compostos isomorfos poderiam ser interpretadas em função das pequenas variações da energia cinética e das variações da energia potencial. No caso de analisarmos o sistema quando da substituição no sítio  $C_z$ , de  $H_2O$  por  $H_2O_2$ , poderíamos imaginar uma situação mista, pois, as frequências vibracionais seriam função tanto das estruturas como da forma do potencial. Assim, através da análise sistemática dos espectros das substâncias isomórficas, pretendemos evidenciar e discutir aspectos característicos e importantes, associados aos efeitos de campo cristalino:

- Deslocamentos das bandas das vibrações internas.
- Desdobramentos das bandas das vibrações internas devido ao campo de correlação.
- Deslocamentos das bandas das vibrações externas.
- Acoplamentos vibracionais entre modos internos e externos.

Finalmente, pretendemos comprovar a potencialidade da análise espectral de espécies sólidas isomorfas, como uma técnica independente ou complementar à análise espectral de compostos isotopicamente substituíveis.

## V.2. Vibrações Internas da Água de Cristalização

Do resultado da análise de grupo de fator (tabela III.1), esperam-se as seguintes vibrações internas da água de

crystalização:

$$\Gamma_{n(H_2O)} = \begin{cases} 2A_g + B_g & \text{Raman} \\ 2A_u + B_u & \text{i.v.} \end{cases}$$

O diagrama de correlação da tabela V.1 ilustra o desdobramento dos modos vibracionais.

Tabela V.1

Diagrama de correlação entre a água livre ( $C_{2v}$ ) e de cristalização ( $C_{2h}$ ) via simetria de sítio  $C_2$ .

| Grupo molecular<br>$C_{2v}$  | Grupo de sítio<br>$C_2$ | Grupo de fator<br>$C_{2h}$ | Ativ. |
|------------------------------|-------------------------|----------------------------|-------|
| $a_1$ ( $\nu_1, \nu_2, Tz$ ) | a                       | $A_g$                      | R     |
| $a_2$ (Rz)                   |                         | $B_g$                      | R     |
| $b_1$ (Ry, Tx)               | b                       | $A_u$                      | i.v.  |
| $b_2$ ( $\nu_3, Rx, Ty$ )    |                         | $B_u$                      | i.v.  |

No item III.3.2., foram apresentadas as coordenadas de simetria e a representação esquemática dos movimentos da molécula livre da água. Destas vibrações, duas estão relacionadas aos estiramentos simétrico  $\nu_1$  ( $\nu_s$ ) e assimétrico  $\nu_3$  ( $\nu_a$ ), e, a uma deformação angular  $\nu_2$  ( $\delta$ )

A atribuição dos modos vibracionais de estiramento ( $\nu_1$  e  $\nu_3$ ) foi feita pela comparação dos respectivos espectros dos compostos hidratados e peridratados, desde que a água e o peróxido nos cristais, absorvem em regiões diferentes do espectro. Embora os

modos vibracionais de estiramento da água de cristalização apareçam sobrepostos numa banda larga e forte com ombro, são possíveis suas atribuições, como mostra a tabela V.2.

A formação da ligação de hidrogênio nos cristais, mesmo fraca, foi confirmada pelo deslocamento para menores números de onda das vibrações de estiramento O-H, em relação a molécula livre (57)

Tabela V.2

Modos vibracionais internos da água em  $\text{cm}^{-1}$ , ativos no infravermelho. Entre parenteses dados de deconvolução de bandas.

| $\text{H}_2\text{O}(\text{s}, -55^\circ\text{C})$<br>(50) | $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$<br>(51) | OKH                      | ORbH                     | Atribuição |
|---|--|--------------------------|--------------------------|------------|
| 3240  | 3756                                   | $\approx 3340$<br>(3373) | 3374<br>(3415)           | $\nu_3$    |
|   | 3652                                   | 3273<br>(3247)           | $\approx 3286$<br>(3272) | $\nu_1$    |
| 1650  | 1595                                   | 1663<br>(1628)           | 1637<br>(1630)           | $\nu_2$    |

Tendo como referência a molécula livre atribuímos a banda de maior número de onda a  $\nu_3$ . O segundo modo vibracional corresponde conseqüentemente a  $\nu_1$ . Embora os espectros do OKH e ORbH apresentem uma inversão aparente das intensidades dos modos  $\nu_1$  e  $\nu_3$ , a deconvolução de bandas mostra bandas de intensidades semelhantes (apêndice 4, A-20). A deconvolução de bandas é feita basicamente para mostrar o número e as intensidades relativas das principais bandas sobrepostas.

A ponte de hidrogênio formada entre a ligação O-H da água e o oxigênio  $\text{O}_1$  (figura III-1) do íon oxalato, altera a função potencial em torno da molécula da água, pois modifica a

distribuição eletrônica da ligação O-H. Esta redistribuição eletrônica além de polarizar ligeiramente as cargas da ligação O-H, se manifesta através de uma diminuição da constante de força ( $K$ ) da ligação O-H no cristal e conseqüentemente com um estiramento desta ligação  $r(\text{O-H})$ . Estes parâmetros estruturais para sistemas em ponte de hidrogênio são relacionados pela regra de Badger (52, 54):

$$r = 0,335 + (1,86 \cdot 10^5 / K)^{1/3} \quad (5-1)$$

Para uma aproximação harmônica

$$K = 4\pi^2 \mu c^2 [\nu(\text{O-H})]^2 \quad (5-2)$$

Usando o valor de  $8,425 \text{ (mdinas. \AA}^{-1}\text{)}$  para a constante de força da ligação O-H da água livre (56) a equação (5-1) dá o valor  $0,94 \text{ \AA}$ . Por outro lado, a partir do valor médio da tabela V.2 dos números de onda do estiramento da ligação O-H em ponte, temos:

$$K_{\text{OKH}}(\text{OHD}) = 6,655 \text{ (mdinas. \AA}^{-1}\text{)}$$

$$r_{\text{OKH}}(\text{OHD}) = 0,99 \text{ \AA}$$

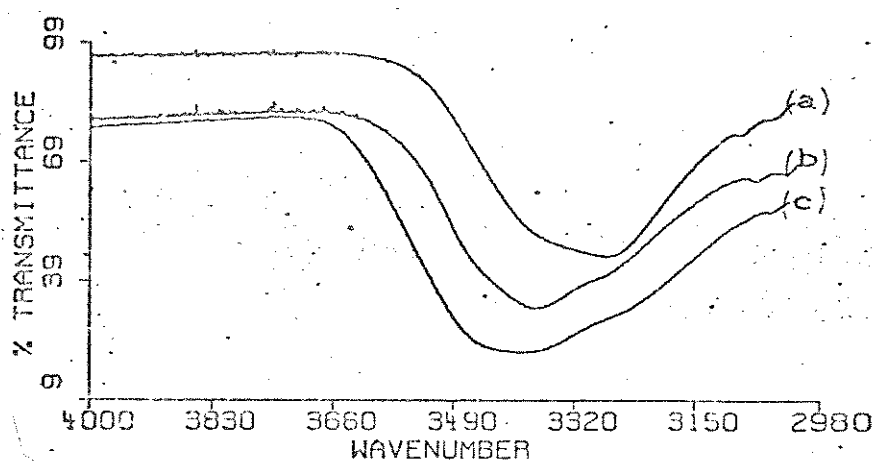
Estes resultados são coerentes com os dados estruturais, tanto para a molécula livre ( $0,958 \text{ \AA}$ ) (53), quanto para o cristal ( $1,1 \text{ \AA}$ ) (11).

Os números de onda do ORbH, relacionados aos modos de estiramento da ligação O-H apresentam-se menos deslocados que no

OKH, em relação à molécula livre. Esta diferença poderia ser explicada pelo aumento das dimensões da cela unitária e consequentemente da distância  $O_1 - O_v$ , de 2,741 Å no OKH para 2,785 Å no ORbH (11, 12), pois diminuiria o efeito da ponte de hidrogênio. Outro fator que poderia ser levado em consideração para explicar estas diferenças é o efeito eletrostático entre a água e o cátion. O cátion através da relação "carga/raio", altera a distribuição eletrônica em torno da ligação O-H, podendo inclusive estabilizar os orbitais  $\pi$  do átomo de oxigênio. No caso do Rb esta relação é menor que a do K, consequentemente, o efeito sobre a ligação O-H será menor. Considerando que a água apresenta uma coordenação quadri planar (54), ou seja, os elétrons livres do oxigênio da água não estão preferencialmente orientados, portanto, sua redistribuição por efeito eletrostático seria de segunda ordem. A figura V-1, mostra o deslocamento para números de onda mais altos a medida que diminui a força da ligação da ponte e/ou diminui a relação "carga/raio".

Figura V-1. Deslocamentos das bandas de estiramento  $\nu_1$  e  $\nu_3$ , da água de cristalização:

- (a)  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  (OKH)  
 (b)  $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$  (ORbH)  
 (c)  $Cs_2C_2O_4 \cdot H_2O$  (OCsH)



A banda do modo vibracional  $\nu_2$  ( $\delta$ ), da deformação angular da água de cristalização fica sobreposta, com uma banda intensa de



absorção do íon oxalato. Portanto, a atribuição desta banda foi feita indiretamente através dos espectros dos compostos deuterados (OKD e ORbD). Estes espectros apresentam uma banda de absorção na região de  $1226\text{ cm}^{-1}$  no OKD e  $1207\text{ cm}^{-1}$  no ORbD (apêndice 3, A-19, fig. 14) atribuíveis a esta deformação angular. Considerando que a presença da ponte de hidrogênio tende a diminuir as frequências das vibrações de estiramento e a aumentar a de deformação angular (57), em relação à molécula livre. Possivelmente as posições destas bandas serão superiores a  $1595\text{ cm}^{-1}$  (tabela V-2), nos compostos monohidratados.

A banda na região de  $1600\text{ cm}^{-1}$  é muito forte com ombro do lado dos maiores números de onda, tanto no OKH como no ORbH. No ORbH este ombro parece mais evidente podendo ser estimado em aproximadamente  $1637\text{ cm}^{-1}$ . Este valor forneceria uma razão isotópica de 1,356 ( $1637/1207$ ), pelo que poderia ser atribuído à vibração da deformação angular. Aplicando este fator da razão isotópica a banda em  $1226\text{ cm}^{-1}$  do OKD, estimamos a vibração  $\nu_2$  em  $1663\text{ cm}^{-1}$ , no OKH. Estas posições calculadas pela deconvolução de bandas (apêndice 4, A-21 e A-23) são  $1628\text{ cm}^{-1}$  para o OKH e  $1630\text{ cm}^{-1}$  para o ORbH.

As atribuições feitas sobre os estiramentos da água poderiam ser confirmadas usando os espectros dos compostos parcialmente deuterados (apêndice 3, A-19, fig. 14), desde que eles satisfazem a relação de Mikenda (55). Esta relação foi obtida baseando-se na substituição isotópica parcial de uma série de compostos cristalinos. Isto significa que além dos estiramentos O-D da molécula de  $\text{D}_2\text{O}$  estão presentes os estiramentos O-H e O-D da molécula HOD. Assim, poderíamos atribuir as bandas na região de

3300  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento O-H da molécula de HOD e as bandas em 2450  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento O-D da molécula de  $\text{D}_2\text{O}$  (apêndice 3, A-13, figs. 1 e 2). O estiramento O-D da molécula HOD ficaria sobreposto com o estiramento da molécula  $\text{D}_2\text{O}$ .

Relação de Mikenda:

$$\nu_{(\text{OD})} = 1650 + 60,7 \exp(7,81 \times 10^4 (\nu_{(\text{OH})})^2) \quad (\text{rms} = 5 \text{ cm}^{-1}) \quad (5-3)$$

$$R_{\text{H/D}} = 1,360 - 4,674 \times 10^4 \exp(-46,18 \times 10^4 \nu_{(\text{OH})}) \quad (\text{rms} = 0,002) \quad (5-4)$$

Tabela V.3

Dados calculados pela relação de Mikenda, em  $\text{cm}^{-1}$  para:  
OKH/OKD

| $\nu_{(\text{OH})}$<br>obs. | $\nu_{(\text{OD})}$<br>obs. | $\nu_{(\text{OD})}$<br>calc. | $\Delta\nu$ | $[\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}]$<br>obs. | $[\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}]$<br>calc. | $\Delta[\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}]$ |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------|---|--|---|
| 3340                        | 2468                        | 2474                         | -6          | 1,353                                       | 1,350  | 0,003                                     |
| 3273                        | 2442                        | 2432                         | 10          | 1,340                                       | 1,346  | -0,006                                    |

A tabela V.3, mostra que os resultados da aplicação da relação de Mikenda aos compostos em estudo, fornecem desvios médios próximos aos esperados, portanto os dados extraídos dos compostos deuterados seriam confiáveis.

### V.3. Vibrações Externas Rotacionais da Água de Cristalização

Em relação aos modos externos rotacionais, da água de cristalização, a análise de grupo de fator (tabela III.1) fornece

a seguinte informação:

$$\Gamma_{R'}(\text{CH}_2\text{O}) = \begin{cases} \text{Ag} + 2\text{Bg} & \text{Raman} \\ \text{Au} + 2\text{Bu} & \text{i. v.} \end{cases}$$

Na tabela V.4, apresentam-se as atribuições correspondentes a estas vibrações e sua comparação com os dados da espectroscopia Raman e Difração Inelástica de Nêutrons.

Tabela V.4

Atribuição dos modos externos rotacionais da água de cristalização dos compostos OKH e ORbH. Dados em  $\text{cm}^{-1}$ .

| Composto | infravermelho                 |                             |                             | Raman (28)                    |                             | D I N (22)                    |                             |
|----------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
|          | $\omega(\text{CH}_2\text{O})$ | $\rho(\text{CH}_2\text{O})$ | $\tau(\text{CH}_2\text{O})$ | $\omega(\text{CH}_2\text{O})$ | $\rho(\text{CH}_2\text{O})$ | $\omega(\text{CH}_2\text{O})$ | $\rho(\text{CH}_2\text{O})$ |
| OKH      | 722 m                         | 620 m                       | 549 e                       | 720                           | 627                         | 738                           | 644                         |
| OKD      | 527 e                         | 456 f                       | 396 ff                      | ---                           | 456                         | ---                           | ---                         |
| ORbH     | 677 m                         | 587 m                       | 519 e                       |                               |                             |                               |                             |
| ORbD     | 494 f                         | 435 f                       | 374 f                       |                               |                             |                               |                             |

Os três modos rotacionais, da água de cristalização foram apresentados na figura III-7.

Do confronto direto dos espectros dos oxalatos monohidratados (OKH e ORbHD) e monoperidratados (OKP e ORbP), duas bandas podem ser atribuíveis as rotações da água de cristalização (apêndice 3, figs. 3e 4). Considerando os estudos sobre OKH usando técnicas de espectroscópica de Difração Inelástica de Nêutrons (DIN) (22), o movimento "rocking" no infravermelho foi atribuído à banda em  $620 \text{ cm}^{-1}$  para o OKH e  $587 \text{ cm}^{-1}$  no ORbH. Comparando com os dados por espectroscopia Raman (28), e da DIN o modo "wagging" foi atribuído

à banda em  $722 \text{ cm}^{-1}$  para o OKH e  $677 \text{ cm}^{-1}$  no ORbH. Na referência sobre espectroscopia Raman foi atribuído o modo "twisting" à banda em  $720 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda apresentaria um doublete parcialmente resolvido do acoplamento dos modos "wagging" e "twisting".

Neste trabalho, a terceira banda rotacional "twisting" foi atribuída usando novamente de forma complementar, os espectros dos compostos deuterados. Das três bandas rotacionais observadas nos compostos deuterados (tabela V.4 e apêndice 3, A-19, figs. 14 (a) e (b)), principalmente no ORbH, a de menor número de onda foi atribuída ao modo "twisting". Levando em consideração a razão isotópica para este movimento em compostos semelhantes (57) aplicamos o fator 1,39 à banda  $\tau(\text{D}_2\text{O})$ , para estimarmos  $\tau(\text{H}_2\text{O})$  tanto no OKH como no ORbH em 549 e 519  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. A não observação desta banda nos compostos monoidratados poderia ser explicada, pela possível sobreposição com a banda intensa do íon oxalato ( $\approx 525 \text{ cm}^{-1}$ ).

Finalmente, temos uma proposta de atribuição diferente daquela usada anteriormente em relação ao OKH, tanto por Miyazawa (58) baseado no critério das intensidades ( $\rho < \omega$ ), como por Prask (25) usando o critério dos números de onda ( $\rho > \tau > \omega$ ).

#### V.4. Vibrações Internas do Peróxido nos Cristais: OKP e ORbP

Os modos vibracionais internos do peróxido nos cristais de OKP e ORbP, segundo o resultado final da análise de grupo de fator (tabela III.2) são definidos por:

$$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}_2} = \begin{cases} 4\text{Ag} + 2\text{Bg} & \text{Raman} \\ 4\text{Au} + 2\text{Bu} & \text{i. v.} \end{cases}$$

Segundo este resultado espera-se um desdobramento entre os modos g e u, por efeito de campo de correlação, os primeiros ativos somente na espectroscopia Raman e os últimos no infravermelho.

Devido às semelhanças esperadas entre as vibrações da molécula livre e no cristal, no item III.3.2. foram apresentadas as coordenadas de simetria da molécula livre e o esquema representativo destes movimentos.

Na tabela V.5, apresentamos as atribuições de bandas relativas a estes movimentos, após a comparação das regiões de absorção destas vibrações nos compostos monohidratados (OKH e ORbH) e monoperidratados (OKP e ORbP).

Tabela V.5

Modos vibracionais internos do peróxido de hidrogênio nos cristais: OKP e ORbP. Dados em  $\text{cm}^{-1}$ .

| Vapor (59, 60)<br>$\text{H}_2\text{O}_2$ |       | Cristal (61)<br>$\text{H}_2\text{O}_2$ | Resultados (%) |         | Atrib.                    |
|--|-------|--|----------------|---------|---------------------------|
| i. v.                                    | Raman | i. v.                                  | OKP            | ORbP    |                           |
| 3608<br>3399 > FF                        | 3607  | 3292                                   | 3021 F         | 3031    | $\nu_1 (\nu_s)$           |
|  |       | 3182                                   | 2666 FF        | 2721 FF | $\nu_5 (\nu_a)$           |
| 1206 FF                                  | 1393  | 1410                                   | 1507 f         | 1502 f  | $\nu_2 (\delta)$          |
|  |       | 1385                                   | 1473 m         | 1460 m  | $\nu_6 (\rho)$            |
|  | 884   | 880                                    | 888 m          | 887 m   | $\nu_9 (\nu_{\text{OO}})$ |
|  |       | 690                                    | 859 m          | 848 m   | $\nu_4 (\tau)$            |

\* Dados extratidos das tabelas IV.2 e IV.4

Os modos vibracionais de estiramento simétrico  $\nu_1$  e assimétrico  $\nu_5$  das ligações O-H, são atribuíveis às bandas de maior números de onda. Foi atribuído o modo assimétrico  $\nu_5$  à banda de maior intensidade, visto que pela tabela de correlação (apêndice 1.3.1), esta vibração é uma espécie Bu, que normalmente implica numa maior variação do momento dipolar em torno do eixo principal do sítio.

Os dados espectroscópicos associados com as formações de pontes de hidrogênio podem ser relacionados com dados estruturais, como o do comprimento das ligações. Pimentel e Sederholm (63), fornecem a seguinte relação empírica para calcular a diminuição do número de onda por efeito da ponte de hidrogênio, tipo O-H...O<sub>1</sub>:

$$\Delta\nu = 4,43 \times 10^3 (2,84 - R) \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad \sigma(\Delta\nu) = 199 \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (5-5)$$

$$R = d(\text{O-H}\cdots\text{O}) \text{ (Å)}.$$

Tabela V.6

Dados experimentais e calculados do abaixamento do número de onda pela presença da ponte de hidrogênio, nos cristais.

| Composto | R/ Å  | $\Delta\nu_{\text{exp.}} / \text{cm}^{-1}$ | $\Delta\nu_{\text{calc.}} / \text{cm}^{-1}$ |
|----------|-------|--|---|
| OKH      | 2,746 | 410  | 416   |
| ORbH     | 2,785 | 376  | 243   |
| OKP      | 2,591 | 938  | 1103  |
| ORbP     | 2,635 | 883  | 731   |

Os resultados da equação (5-5) usando dados estruturais (14, 15, 16) são apresentados na tabela V.6, confirmando-se o efeito da

ponte de hidrogênio sobre as bandas do estiramento O-H.

O peróxido de hidrogênio apresenta dois modos fundamentais atribuídos à deformação angular: em fase ( $\nu_2$ ) e fora de fase ( $\nu_6$ ). Estas vibrações de deformação angular podem ser observadas em regiões de números de onda superiores a  $1385 \text{ cm}^{-1}$  (tabela V.5), considerando que a ponte de hidrogênio desloca as deformações angulares para números de onda mais altos.

Da análise comparativa dos espectros dos oxalatos monohidratados e monoperidratados em "mull" de Fluorolube, as bandas na região de  $1473 \text{ cm}^{-1}$  (OKP) e  $1460 \text{ cm}^{-1}$  (ORbP) poderiam ser atribuíveis a uma deformação angular. Uma banda fraca do lado dos menores números de onda, sobreposta com a banda intensa de absorção do íon oxalato, poderia ser atribuída ao outro movimento de deformação angular. Novamente, atribuiremos ao modo assimétrico à banda de maior intensidade, que segundo a tabela de correlação corresponde a  $\nu_6$ .

O modo vibracional  $\nu_9$  do estiramento O-O, foi definitivamente atribuído na região de  $898 \text{ cm}^{-1}$ , por ser característico do grupo peróxido, que além de absorver nesta região espectral, apresenta uma banda estreita, que caracteriza o não envolvimento de hidrogênio nesta ligação.

O modo vibracional de torção ( $\nu_4$ ) do peróxido de hidrogênio foi atribuído as bandas em  $859$  e  $848 \text{ cm}^{-1}$ , para o OKP e ORbP respectivamente, por comparação da posição e intensidade relativa destas bandas com a correspondente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  sólido, em  $690 \text{ cm}^{-1}$ .

### V.5. Vibrações Externas Rotacionais do Peróxido nos Cristais

As vibrações rotacionais externas do peróxido nos cristais de OKP e ORbP segundo o resultado da análise de grupo de fator, são as seguintes:

$$\Gamma_{R^*(\text{H}_2\text{O}_2)} = \left. \begin{array}{l} \text{Ag} + 2\text{Bg} \\ \text{Au} + 2\text{Bu} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Raman} \\ \text{i.v.} \end{array}$$

Na tabela V.7, apresentamos a atribuição dos modos rotacionais dos peróxidos de hidrogênio, nos cristais OKP e ORbP.

Tabela V.7

Atribuição dos modos rotacionais da molécula de peróxido nos cristais: OKP e ORbP. Dados em  $\text{cm}^{-1}$ .

| $\text{H}_2\text{O}_2$ (s, TNL) (64) | OKP              | ORbP             | Atribuição cristal |    |
|--------------------------------------|------------------|------------------|--------------------|----|
| 656                                  | $\approx 757$ cm | $\approx 753$ cm | Bu                 | Rx |
| 236                                  | 277 f            | 268 m            | Bu                 | Ry |
| 219                                  | 262 m            | 246 m            | Au                 | Rz |

Da análise comparativa dos espectros dos compostos isomorfos monoidratados (OKH e ORbH) e monoperidratados (OKP e ORbP), dois modos de rotação externa do peróxido podem ser atribuíveis às bandas em 277 e 262  $\text{cm}^{-1}$  para o OKP e em 268 e 246  $\text{cm}^{-1}$  para o ORbP (apêndice 3, A-16, fig. 8). Estas bandas estão ausentes nos compostos monoidratados.

O terceiro modo rotacional foi atribuído ao ombro do lado de



maiores números de onda, da banda intensa de absorção do íon oxalato em torno de  $750 \text{ cm}^{-1}$  (apêndice 4, A-23 e A-27). Estas bandas também não foram observadas nos compostos monohidratados. A atribuição destas bandas foi completada pela comparação com o espectro infravermelho do  $\text{H}_2\text{O}_2$  sólido. Este espectro mostra as três bandas dos modos externos rotacionais em  $656$ ,  $236$  e  $219 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas como  $R_x$ ,  $R_y$  e  $R_z$  respectivamente.

#### V.6. Vibrações Internas do Íon Oxalato nos Cristais

Do resultado final da análise por grupo de fator, foram deduzidas as seguintes vibrações internas, para o íon oxalato:

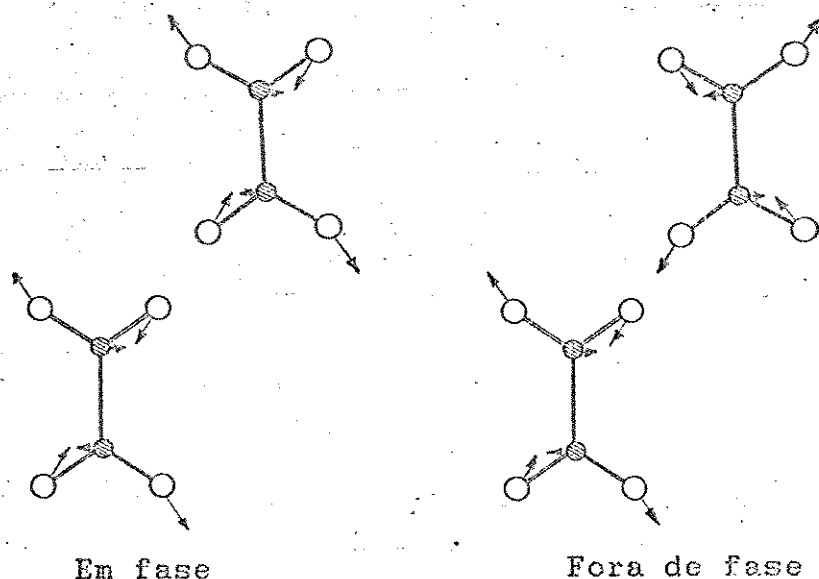
$$\Gamma_{n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = \begin{cases} 6A_g + 6B_g & \text{Raman} \\ 6A_u + 6B_u & \text{i.v.} \end{cases}$$

Pela tabela de correlação do apêndice 1.3.2, ilustra-se o efeito de campo de correlação nos desdobramentos dos modos vibracionais.

No ítem III.3.2., foram apresentadas as coordenadas de simetria para o íon livre e as representações esquemáticas destes movimentos. No cristal, cada uma destas vibrações apresenta-se desdobrada em duas por efeito de campo de correlação, mantendo suas atividades no Raman e infravermelho de acordo com o modelo do íon livre. O modo torcional  $\nu_4$  ( $\tau$ ) que é inativo no íon livre torna-se ativo no infravermelho ao sofrer um abaixamento de simetria no sítio do retículo cristalino ("site group splitting"). Estes desdobramentos, podem ser entendidos como acoplamentos em

fase e fora de fase das mesmas vibrações dos dois íons oxalato, na cela. Na figura V-1, apresenta-se um exemplo de acoplamento de uma das vibrações do íon oxalato.

Figura V-2. Exemplo de acoplamento da vibração  $\nu_9$  (estiramento assimétrico).



Na tabela V-8 apresenta-se a simbologia utilizada para classificar e numerar os modos vibracionais internos do íon oxalato.

Tabela V.8

Classificação dos modos vibracionais internos do íon oxalato.

| Espécie | $\nu(\text{CO}_2)$ |            | $\nu(\text{C-C})$ | $\rho(\text{CO}_2)$ | $\delta(\text{CO}_2)$ | $\omega(\text{CO}_2)$ | $\tau(\text{C-C})$ |
|---------|--------------------|------------|-------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
|         | $\nu_a$            | $\nu_s$    |                   |                     |                       |                       |                    |
| Ag      | $\nu_1$            | $\nu_5$    | $\nu_2$           | $\nu_6$             | $\nu_3$               | $\nu_8$               |                    |
| Bg      |                    |            |                   |                     |                       |                       |                    |
| Au      | $\nu_9$            | $\nu_{11}$ |                   | $\nu_{10}$          | $\nu_{12}$            | $\nu_7$               | $\nu_4$            |
| Bu      |                    |            |                   |                     |                       |                       |                    |

Na tabela V-9, apresentam-se as atribuições dos modos vibracionais internos ativos no infravermelho, para o íon oxalato, a partir da comparação dos compostos isomorfos de oxalatos monohidratados (OKH e ORbH), oxalatos monoperidratados (OKP e ORbP) e dados da literatura referentes ao OKH (27, 30, 37).

Tabela V.9

Atribuições dos modos vibracionais internos do íon oxalato\*.

| OKH  | ORbH | OKP  | ORbP | Atrib. $D_{2h}$ | Atrib. Literatura do OKH |           |      |      |
|------|------|------|------|-----------------|--------------------------|-----------|------|------|
|      |      |      |      |                 | (30)                     | T.A. (27) | T.B. | (37) |
| 1609 | 1603 | 1604 | 1600 | $\nu_9$         | 1600                     | 1608      | 1612 | 1605 |
| 1597 | 1583 | 1590 | 1586 |                 |                          | 1596      | 1598 | 1595 |
| 1320 | 1314 | 1311 | 1307 | $\nu_{11}$      | 1309                     | 1318      | 1322 | 1320 |
| 1311 | 1303 | 1309 | 1301 |                 | 1316                     | 1310      | 1315 | 1312 |
| 776  | 771  | 749  | 745  | $\nu_{12}$      | 770                      | 775       | 785  | 771  |
| 771  | 766  | 746  | 740  |                 |                          |           |      |      |
| 529  | 527  | 538  | 534  | $\nu_7$         | 522                      | 526       | 529  | 526  |
| 526  | 523  | 536  | 532  |                 |                          |           | 525  |      |
| 353  | 343  | 384  | 370  | $\nu_{10}$      | 346                      | 353       | 357  | 214  |
| 350  | 340  | 377  | 364  |                 |                          |           |      |      |
|      |      | 188  | 182  | $\nu_4$         |                          |           |      |      |
|      |      | 175  | 173  |                 |                          |           |      |      |

\*: Dados obtidas por deconvolução de bandas, em  $\text{cm}^{-1}$  (apêndice 4).

A seguir, discutiremos em forma particular cada uma das atribuições dos modos vibracionais internos, do íon oxalato.

#### V.6.1. Estiramentos

As atribuições dos modos  $\nu_9$  e  $\nu_{11}$ , foram feitas basicamente por comparação dos dados dos compostos isomorfos e os da literatura, considerando a simetria  $D_{2h}$  do íon oxalato. O desdobramento destas

bandas tem sido reportado inicialmente por Tomar e colaboradores ( $\nu_{11}$ ) (30) e posteriormente por Eriksson (27) e Chumaevskii (37) para  $\nu_{\text{O}}$  e  $\nu_{11}$ . Os nossos resultados apresentam boa concordância com os da literatura. Observa-se nestas bandas (apêndice 4, A-21 e A-25), tanto em  $\nu_{11}$  como em  $\nu_{\text{O}}$ , que os compostos monoidratados apresentam um desdobramento por campo de correlação maior do que nos seus respectivos compostos monoperidratados, principalmente em relação ao modo  $\nu_{11}$ , onde os desdobramentos são em média de  $9 \text{ cm}^{-1}$  nos monoidratados e de  $4 \text{ cm}^{-1}$  nos peridratados. Isto indica provavelmente que, a interação pelo campo de correlação entre os sítios  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  da cela unitária nos compostos monoidratados é maior do que para os peridratados, devido provavelmente aos retículos cristalinos serem menores (11, 12 e 14).

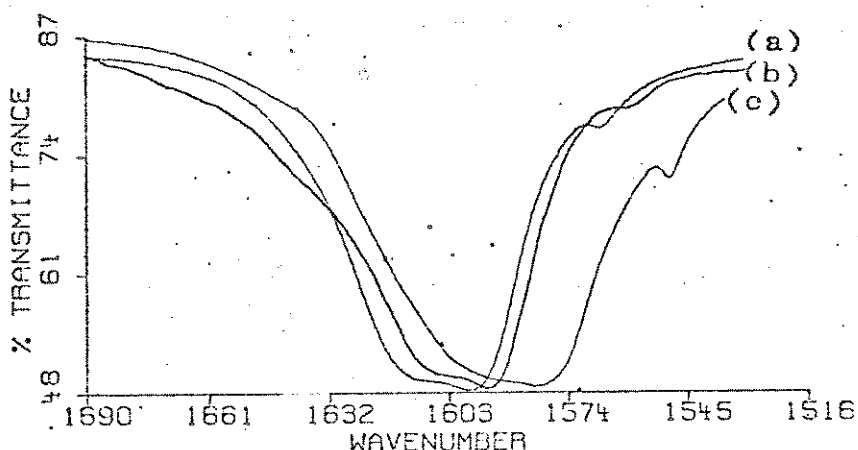
Em relação aos deslocamentos apresentados por estas bandas quando das substituições da água pelo peróxido e do potássio pelo rubídio, em ambos os casos há uma tendência ao deslocamento para menores números de onda. Estes deslocamentos ocorrem por alterações nos fatores cinemáticos ou potenciais da cela.

Em relação a energia potencial, dois fatores poderiam alterar a distribuição eletrônica em torno do agrupamento  $\text{CO}_2$ . Em primeiro lugar poderíamos considerar um debilitamento dos estiramentos por efeito de um possível aumento da ligação de ponte de hidrogênio, quando da substituição da água pelo peróxido. Esta hipóteses é possível se considerarmos as distâncias entre os oxigênios ligados em ponte:

$$d(\text{O}_w - \text{O}_1) = 2,746 \text{ \AA} \text{ (11)} > d(\text{O}_p - \text{O}_1) = 2,591 \text{ \AA} \text{ (14)}$$

O segundo fator que altera a função potencial do estiramento  $\text{CO}_2$  é a interação eletrostática ao cátion, porém, não podemos concluir com os dados disponíveis, qual é o mecanismo preponderante no deslocamento para menores números de onda das vibrações de estiramento do íon oxalato. A figura V-3, mostra o efeito do deslocamento e desdobramento dos modos vibracionais de estiramento assimétrico ( $\nu_{10}$ ) e simétrico ( $\nu_{11}$ ) do  $\text{CO}_2$  nos compostos: OKH, ORbH e OCsH.

I:  $\nu_{10}$ , estiramento  
assimétrico.



II:  $\nu_{11}$ , estiramento  
simétrico

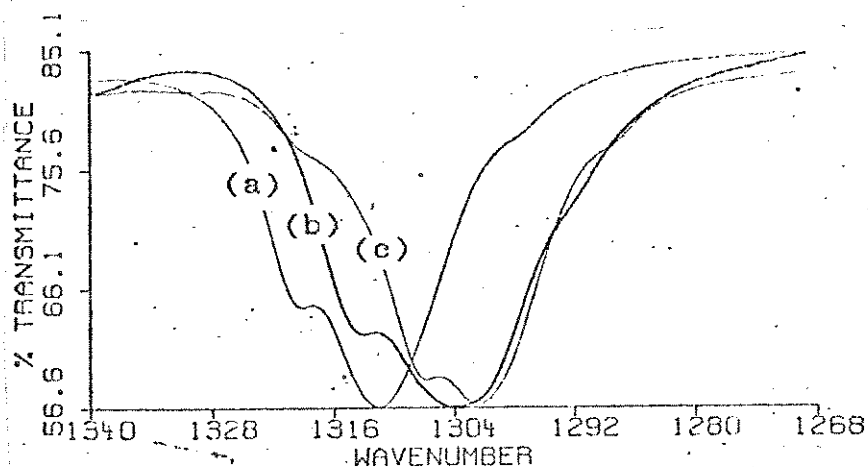


Figura V-3

Efeitos de deslocamento e desdobramento das bandas de estiramento (I) assimétrica e (II) simétrica, dos compostos: (a)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (OKH), (b)  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ORbH) e (c)  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (OCsH).

### V.6.2. Deformações Angulares

As deformações angulares podem ser classificadas em modos no plano e fora do plano. Os modos de deformação no plano são "bending"  $\delta(\text{CO}_2)$  e "rocking"  $\rho(\text{CO}_2)$ . As vibrações fora do plano são "wagging"  $\omega(\text{CO}_2)$  e "twisting"  $\tau(\text{CO}_2)$ .

As vibrações "bending" foram atribuídas na literatura para os compostos monohidratados (OKH e ORbH) (30 e 38) e para os compostos peridratados (OKP e ORbP) (36). Baseando-se nestes trabalhos, resumimos na tabela V.10, a atribuição feita sobre este movimento. Na figura V-4, apresentamos os deslocamentos e desdobramentos desta banda nos compostos: OKH, ORbH e OCsH.

Tabela V.10

Atribuição do modo  $\nu_{12}$ , correlacionado ao cristal. Dados em  $\text{cm}^{-1}$ .

| Composto | $\nu_{12}$ | $\delta(\text{CO}_2)$ | Composto | $\nu_{12}$ | $\delta(\text{CO}_2)$ |
|----------|------------|-----------------------|----------|------------|-----------------------|
| OKH      | 776        | 771                   | OKP      | 749        | 746                   |
| ORbH     | 771        | 766                   | ORbP     | 745        | 740                   |

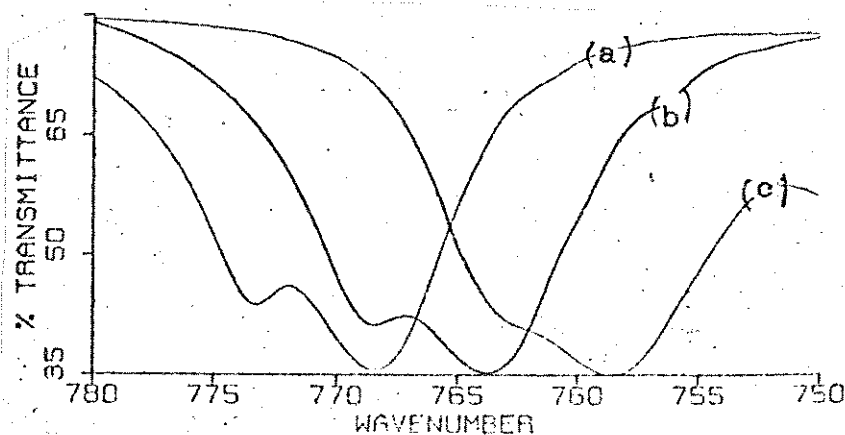


Figura V-4

Deslocamento e desdobramento do modo  $\nu_{12}$ , do ion oxalato:

(a)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (OKH), (b)  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ORbH), (c)  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (OCsH)

O desdobramento da banda  $\nu_{12}$ , não tem sido reportada na literatura.

Embora o desdobramento da deformação angular do íon oxalato nos compostos OKH, na região de  $525 \text{ cm}^{-1}$  tenha sido observada através de trabalhos em baixa temperatura (27), sua atribuição não foi definida. As atribuições reportadas sobre os modos "rocking" e "wagging" do OKH, não tem sido coerentes (30, 37). Sobre os compostos de oxalatos de lítio tem surgido a mesma dificuldade (50, 51).

Recentemente, estudos espectroscópicos no infravermelho e Raman sobre oxalatos de potássio sólido e em solução (48), de simetria  $D_{2h}$  e  $D_2$ , respectivamente, tem mostrado que o modo vibracional "rocking" poderia ser atribuído as bandas na região de  $350 - 370 \text{ cm}^{-1}$ , considerando as aproximações decorrentes das diferenças de simetria. Baseando-se nesta última referência, apresentamos nas tabelas V.11 e V.12 as atribuições dos modos vibracionais de deformação  $\nu_7$  e  $\nu_{10}$ .

Tabela V.11

Atribuição do modo vibracional  $\nu_7$ , no cristal, em  $\text{cm}^{-1}$ .

| Composto | $\nu_7$ | $\omega(\text{CO}_2)$ | Composto | $\nu_7$ | $\omega(\text{CO}_2)$ |
|----------|---------|-----------------------|----------|---------|-----------------------|
| OKH      | 529     | 526                   | OKP      | 538     | 536                   |
| ORbH     | 527     | 523                   | ORbP     | 534     | 532                   |

Em relação ao modo  $\nu_7$ , o desdobramento nas espécies Au e Bu não é boa nesta região do espectro, por termos sobreposição com as bandas rotacionais da água nos compostos principalmente

monohidratados, e problemas de ruído associáveis ao limite ótico do KBr nos parâmetros instrumentais. O desdobramento deste modo vibracional também não tem sido reportado na literatura, a temperatura ambiente. Considerando as limitações anteriormente expostas em relação à região espectral, a banda da figura V-5 atribuível ao modo  $\nu_7$ , apresenta dois ombros, sendo possível considerar um deles, como uma espécie Au (ou Bu) do desdobramento.

Importante destacar que, os pequenos desdobramentos apresentados nas figura V-4 e V-5, para as deformações do íon oxalato a temperatura ambiente, bem a confirmar a boa performance do FTIR.

Figura V-5

Banda  $\nu_7$ , do oxalato  
no  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  (OKH)

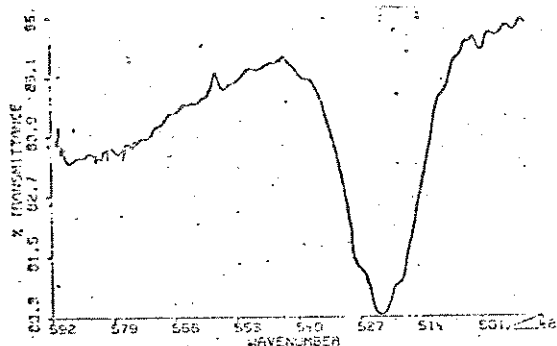


Tabela V.12

Atribuição do modo  $\nu_{10}$ , correlacionado ao cristal. Dados em  $cm^{-1}$ .

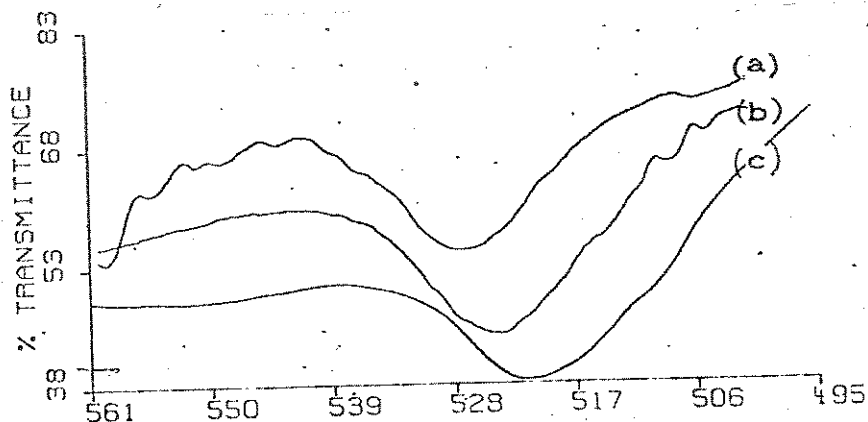
| Composto | $\nu_{10}$ | $\rho(CO_2)$ | Composto | $\nu_{10}$ | $\rho(CO_2)$ |
|----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|
| OKH      | 353        | 350          | OKP      | 384        | 377          |
| ORbH     | 343        | 340          | ORbP     | 370        | 364          |

Estes dois últimos modos vibracionais ( $\nu_7$  e  $\nu_{10}$ ) continuam a deslocar para menores números de onda, quando da substituição do potássio pelo rubídio, tanto nos compostos monohidratados, como



peridratados, de forma semelhante à observada em relação a  $\nu_{12}$ . A figura V-6, mostra os deslocamentos associados às bandas  $\nu_7$  e  $\nu_{10}$  dos compostos: OKH, ORbH e OCsH.

I:  $\nu_7$  ( $\omega(\text{CO}_2)$ )



II:  $\nu_{10}$  ( $\rho(\text{CO}_2)$ )

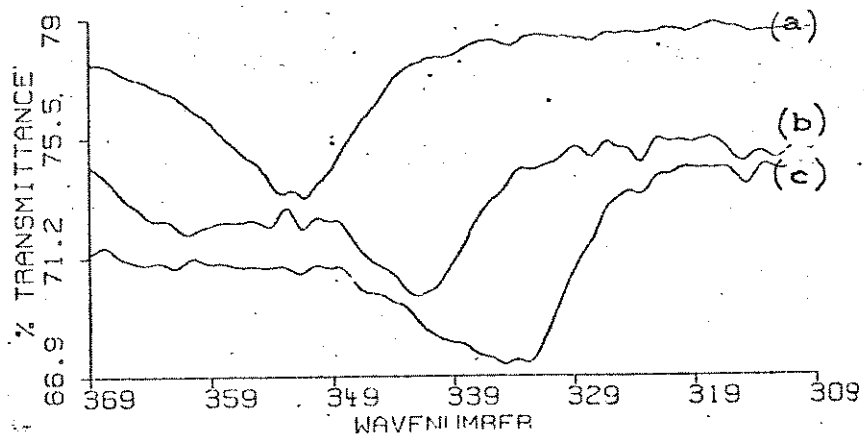


Figura V-6

Deslocamentos das bandas (I)  $\nu_7$  e (II)  $\nu_{10}$ , do ion oxalato:

(a)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (OKH), (b)  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ORbH), (c)  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (OCsH)

Em relação à substituição da água pelo peróxido, os modos  $\nu_7$  e  $\nu_{10}$  apresentam em ambos os casos um deslocamento para maiores números de onda, ao contrario do observado em relação a  $\nu_{12}$ . Isto, caracteriza a complexidade do efeito cinemático e potencial sobre as vibrações do ion oxalato.

Os relativos altos deslocamentos observados, principalmente para  $\nu_{10}$  ( $\approx 28 \text{ cm}^{-1}$ ), em relação aos estiramentos, quando da

substituição da água pelo peróxido poderiam indicar que, além do efeito da ponte de hidrogênio sobre as deformações angulares do grupo  $\text{CO}_2$ , devam ocorrer interações com outros modos vibracionais, como com a própria vizinhança reticular. O desdobramento do modo  $\nu_{10}$ , não tem sido reportado, mesmo em trabalhos a baixas temperaturas.

O último modo vibracional esperado em termos de números de onda é intensidade foi  $\nu_4$ . O modo vibracional "twisting" inativo na molécula livre, torna-se ativo no infravermelho por uma redução da simetria no sítio do cristal e, espera-se que seja o de menor intensidade.

Se admitirmos que o modo vibracional "twisting" tenha um comportamento semelhante ao verificado nos dois modos anteriores, ou seja, aumentar o número de ondas quando da substituição da água pelo peróxido, nos cristais. A banda  $\nu_4$  nos compostos monohidratados poderia ser esperada em regiões inferiores a  $173 \text{ cm}^{-1}$  no OKH e menor que  $173 \text{ cm}^{-1}$  no ORbH. Os compostos monohidratados apresentam em torno da região de absorção do modo  $\nu_4$  dos compostos peridratados ( $\approx 190 \text{ cm}^{-1}$ ) duas bandas, como ilustramos na figura V-7, portanto, a banda do lado de maior números de onda não seria uma vibração interna. A tabela V-13, mostra a atribuição deste modo vibracional, baseando-se no critério da intensidade relativa, e do número de onda calculado por Fukushima (65).

A banda do modo vibracional "twisting" nos compostos monohidratados não foi observada, provavelmente, por formar parte do envelope de bandas junto com as dos modos translacionais, como será discutido a seguir.

Tabela V.13

Atribuição do modo vibracional  $\nu_4$ , no cristal. Dados em  $\text{cm}^{-1}$ .

| Composto | $\nu_4$ $\tau(\text{CO}_2)$ | Composto | $\nu_4$ $\tau(\text{CO}_2)$ |
|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|
| OKH      | < 175                       | OKP      | 188      178                |
| ORbH     | < 173                       | ORbP     | 182      173                |

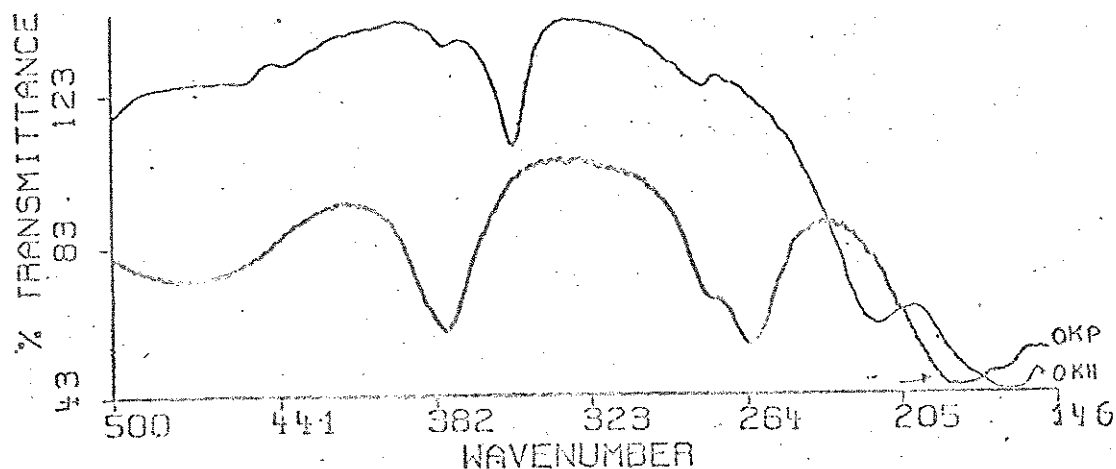


Figura V-7: Bandas  $\nu_4$  do  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  (OKP) e  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (OKH).

### V.7. Vibrações Externas Translacionais

As vibrações de rede translacionais são esperadas em regiões de número de ondas menores do que  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Segundo o resultado da análise do grupo de fator da tabela III.1 e III.2, o número total de bandas será a soma de:

$$\begin{array}{l}
 T'(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 3\text{Au} + 3\text{Bu} \\
 T'(\text{CH}_2\text{O}) = \left\{ \begin{array}{l} \text{Ag} + 2\text{Bg} \\ \text{Au} + 2\text{Bu} \end{array} \right. , \quad T'(\text{CH}_2\text{O}_2) = \left\{ \begin{array}{l} \text{Ag} + 2\text{Bg} \\ \text{Au} + 2\text{Bu} \end{array} \right. \\
 + \\
 T'(\text{CM}) = \left\{ \begin{array}{l} 3\text{Ag} + 3\text{Bg} \\ 3\text{Au} + 3\text{Bu} \end{array} \right.
 \end{array}$$

Subtraindo os modos acústicos ( $T = Au + 2Bu$ ), esperam-se doze modos vibracionais de translação óticamente ativos no infravermelho. Desde que pela definição dos modos vibracionais acústicos (9), os modos vibracionais de translação :  $T'(H^+)$ ,  $T'(C_2O_4^-)$  e  $T'(H_2O$  ou  $H_2O_2)$  estejam misturados de acordo com uma relação ponderada das massas dos seus respectivos sítios. Para os compostos isomorfos em estudo, é possível esperar então aproximadamente três translações atribuíveis preferencialmente à molécula de água (ou peróxido) e nove vibrações translacionais do tipo  $T'[(H^+, (C_2O_4^-))]$ . Na tabela V.14, apresentamos as medidas das bandas observadas nesta região de frequências, atribuíveis às vibrações translacionais. Estas atribuições são feitas exclusivamente a partir da comparação dos espectros dos compostos isomorfos monohidratados (OKH e ORbH) e monoperidratados (OKP e ORbP), e por comparação com os dados calculados por Fukushima (65), em relação ao OKH.

Nos compostos monohidratados as bandas largas observadas devem ser degeneradas acidentalmente, sobrepondo várias vibrações translacionais, com um possível modo vibracional interno do íon oxalato ("twisting"). Das doze bandas esperadas, foram atribuídas oito. Da análise comparativa dos compostos isomorfos é possível também atribuir duas bandas de translação da molécula de peróxido, como indicado na tabela V.14.

Em relação ao composto oxalato de potássio monohidratado, além de confirmar os dados de Fukushima (65) e Eriksson (28), neste trabalho foram atribuídas outras bandas translacionais.

No apêndice 4 apresentamos a deconvolução da região espectral, em torno de  $180\text{ cm}^{-1}$ , para ilustrar a sobreposição de

bandas dos compostos de K e Rb peridratados.

Tabela V.14

Vibrações translacionais dos compostos isomorfos. Dados em  $\text{cm}^{-1}$ .

| OKH    | ORbH   | OKP    | ORbP   | Atribuição                         |
|--------|--------|--------|--------|------------------------------------|
| 218 m  | 200    |        |        | } T' H <sub>2</sub> O              |
| 213 m  |        |        |        |                                    |
| 163 ml | 137 ml | 151 ml | 137 ml | } T' H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
| 130 m  | 130 om | 130 m  | 130 m  |                                    |
| 114 f  | 114 om |        |        |                                    |
|        |        | 108 f  | 92 f   |                                    |
|        |        | 102 f  | 88 f   |                                    |
| 94 m   |        |        |        |                                    |
|        | 78 om  |        |        |                                    |
| 72 m   | 73 m   | 73 f   | 73 ff  |                                    |
| 55 f   | 58 f   | 62 f   | 62 ff  |                                    |

### V.8. Deconvolução de Bandas

A deconvolução de bandas através do programa FIT (66), foi uma ferramenta útil na discussão da análise vibracional. Principalmente quando da presença de bandas largas, desdobramento por efeito de campo, ou sobreposição de bandas, em geral.

O programa de deconvolução FIT, no principal, simula o número de bandas requeridas com os seguintes dados de entrada para cada banda: intensidade, posição ( $\text{cm}^{-1}$ ), largura ( $\text{cm}^{-1}$ ) e forma. A forma deve ser fornecida em relação à porcentagem de caráter Gaussiana, estimada para cada banda.

Como exemplo, ilustra-se a potencialidade deste recurso matemático na análise da banda em torno de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , do oxalato

de rubídio monohidratado. Da discussão dos itens V.2 e V.6, conclui-se que, nesta região, existe uma absorção intensa da vibração interna do estiramento assimétrico do íon oxalato desdobrada por efeito de campo, uma banda de deformação angular da água de cristalização e, possivelmente, bandas de combinação. Pelas conclusões do item V.2, a deformação angular da água deve ter um número de onda, próximo a  $1640 \text{ cm}^{-1}$ . Portanto, o ombro do lado de menores números de onda não corresponde a uma fundamental. Um ombro na região de  $1690 \text{ cm}^{-1}$ , implicaria num deslocamento superior ao esperado para este modo vibracional. Assim sendo, a banda foi calculada através do programa FIT. Os resultados estão resumidos no apêndice 4, A-23. Os dados de saída, junto com o espectro e com as bandas sobrepostas, além de confirmar qualitativamente as atribuições propostas, fornecem outras informações úteis, como as larguras e as formas de cada banda o que permitiria analisar possíveis interferências associáveis a ruído instrumental, como com a linha base.

#### V.9. Oxalatos de Césio

Segundo o estudo cristalográfico feito por Pedersen (14), sobre o oxalato de césio monohidratado, através do difração de raios-X. Estes cristais são bastante instáveis e cristalizam com simetria monoclinica de grupo espacial  $P2_1 (C_2^2)$ , com duas unidades fórmulas por cela unitária.

A tabela V.15, mostra os resultados da aplicação da análise de grupo de fator, aos compostos de césio monohidratados.

Tabela V.15

Resultado final da análise de Grupo de Fator do oxalato de césio monohidratado ( $Cs_2C_2O_4 \cdot H_2O$ )

| $C_2^z$ | N  | T | $Cs^+$ | $C_2O_4^{2-}$ | $H_2O$ | $C_2O_4^{2-}$ | $H_2O$ | $C_2O_4^{2-}$ | $H_2O$ | Ativ.  |
|---------|----|---|--------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|--------|
| A       | 33 | 1 | 6      | 3             | 3      | 3             | 3      | 12            | 3      | R i.v. |
| B       | 33 | 2 | 6      | 3             | 3      | 3             | 3      | 12            | 3      | R i.v. |

Estes resultados não sustentam os dados experimentais da espectroscopia infravermelha, obtidos neste trabalho.

Pedersen, no seu estudo cristalográfico, admite as dificuldades em fazer uma atribuição definitiva da estrutura deste composto, desde que, além da instabilidade apresentada, o átomo de césio domina a distribuição de intensidade, impossibilitando a definição das posições dos átomos mais leves. Ele inclusive, chega até supor a hipótese de admitir simetria  $P2_1/c$ , se fosse possível arranjar os íons césio e o ânion oxalato nos sítios  $C_1(4)$  e  $C_1(2)$  respectivamente, mas desiste diante da impossibilidade de introduzir duas moléculas de água sem fazer distorções significativas na simetria proposta.

De acordo com a simetria  $P2_1/c$ , a cela unitária deveria ter quatro unidades fórmula para arranjar as moléculas de água nos sítios  $C_1$ , o que também não é sustentado pela análise espectral, principalmente quanto ao número de modos vibracionais internos do íon oxalato.

Diante da situação apresentada, sugerimos a possibilidade de admitir uma simetria do tipo  $C_{2h}$  para estes compostos, onde se

consolida um sítio centro simétrico e planar para o íon oxalato, bem como a simetria  $C_2$ , para a molécula de água ou peróxido. Já que não temos informação estrutural sobre o oxalato de cézio monoperidratado, também, estendemos a atribuição de simetria  $C_{2h}$  para estes compostos. No apêndice 3 apresentamos os espectros dos compostos monoperidratados de K, Rb e Cs, para ilustrar a grande semelhança existente entre estes compostos, o que sustentaria o isomorfismo estrutural proposto para eles.

#### V.10. Da Parte Experimental

Numerosos esforços foram feitos para otimizar as medidas espectrais, desde a purificação dos reagentes, bem como o material de suporte: água, mercúrio da linha de vácuo, Mujol para agente "mull", solução de peridrol e as janelas de amostragem. O próprio aparelho foi explorado além das condições propostas pelo fabricante, com o objetivo de melhorar a resolução espectral, principalmente, através dos sub-programas MAC de cálculos de velocidades de varredura. Isto, permitiu definir bandas importantes para a análise espectral, porque temos o controle do ruído e da linha base para definir bandas de pouca intensidade.

A maior parte da análise espectral foi feita quase que exclusivamente, em função da comparação entre os compostos monohidratados e monoperidratados. Os compostos deuterados foram utilizados para confirmar bandas relativamente intensas, nos respectivos compostos monohidratados e monoperidratados, e, normalmente sobrepostas em regiões de absorção das vibrações



internas do íon oxalato. Neste caso, temos a deformação angular "bending" e a torção da água de cristalização e a deformação angular "rocking" do peróxido.

Os compostos monoxoperdeuterados (apêndice 3, fig. 15), permitem também, embora não necessária, a confirmação das vibrações rotacionais  $R_y$  e  $R_z$  do peróxido de cristalização. No caso de bandas menos intensas há problemas nas suas definições, nos compostos com deutério, principalmente, na região entre 700 e 500  $\text{cm}^{-1}$ , onde a linha base é alta pela superposição dos nodos rotacionais da água e do peróxido. Este problema é aumentado com a contaminação dos compostos deuterados com a água ambiental. Vasquez (2) discute a contaminação dos compostos deuterados pela água atmosférica.

No caso dos compostos monoxoperdeuterados temos uma complicação extra, devido a estes compostos terem sido preparados a partir da mistura de peróxido concentrado (aproximadamente 50 %), e água pesada, para a recristalização dos compostos monoperidratados, nos respectivos compostos deuterados. Devido à deuteracção parcial, junto com a decomposição espontânea dos peróxidos, é possível encontrarmos as seguintes espécies nos cristais:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HOD}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HDO}_2$  e  $\text{D}_2\text{O}_2$ .

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

#### VI.1. Conclusões

A partir dos estudos preliminares de medidas espectrofotométricas infravermelha nos instrumentos Perkin Elmer 180 e Specord M 80, e posteriormente no sistema FTIR NICOLET 60SXB podemos confirmar a boa performance do FTIR em relação aos instrumentos dispersivos. O ganho adicional de sinal permite melhorar a resolução espectral e em nosso caso particular, visualizar os desdobramentos por efeito de campo cristalino das vibrações internas do íon oxalato, como ilustrado nas figuras V-1, V-3, V-4 e V-5. Também, o instrumento permitenos explorar o espectro de baixa frequência, até números de onda próximos de  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

Em relação à preparação das sínteses dos compostos hidratados e peridratados há poucas dificuldades, a não ser a instabilidade destes últimos. O problema principal da sínteses foi com os compostos deuterados, particularmente com os compostos monoxoperdeuterados. Esta dificuldade surge da impossibilidade de usar o reagente  $\text{D}_2\text{O}$  concentrado, não disponível no mercado nacional. A mistura de peróxido concentrado (por destilação) e  $\text{D}_2\text{O}$ , para recrystalizar os compostos monoxoperdeuterados, dá resultados parciais.

Da análise vibracional no infravermelho médio, para as moléculas de água de cristalização através da técnica comparativa

dos espectros isomorfos foi possível atribuir, as vibrações de estiramento  $\nu_1$  e  $\nu_9$ . A atribuição das vibrações internas da água foram complementadas, com os espectros dos compostos deuterados. Acreditamos ter contribuído para o esclarecimento sobre a atribuição da banda de deformação angular da água, amplamente discutida na literatura.

Em relação à molécula de peróxido nos cristais, todas as vibrações internas foram atribuídas por comparação dos compostos isomorfos e dados da literatura de compostos semelhantes, excluindo compostos deuterados. Estas atribuições são inéditas para os compostos OKP, ORbP e OCsP.

Em relação aos modos vibracionais internos do íon oxalato na região média do infravermelho, foram confirmadas as atribuições nas três regiões de absorção descritas na literatura, tanto para compostos monohidratados como peridratados ( $>650 \text{ cm}^{-1}$ ). Neste trabalho, além de confirmar os desdobramentos dos estiramentos  $\nu_9$  e  $\nu_{11}$  do OKH mostramos os desdobramentos das deformações angulares  $\nu_{12}$  ("bending") e  $\nu_7$  ("Wagging"), para todos os compostos isomorfos. Foi atribuído ainda, de forma inédita, a deformação angular  $\nu_6$  ("twisting"), para os compostos peridratados.

Os deslocamentos e desdobramentos de todos os modos vibracionais internos por efeito de campo cristalino, foram discutidos em termos da energia cinética e potencial em relação a cada sítio. As vibrações internas do íon oxalato, foram tratadas numericamente pelo programa FIT, para simular a sobreposição das bandas, principalmente em regiões do espectro onde há suspeita de envelope de bandas. Este programa também foi utilizado na deconvolução das vibrações internas do íon oxalato, para definir

as posições das bandas que experimentam pequenos desdobramentos por campo de correlação. O programa FIT também foi utilizado para definir posições das bandas de estiramento O-H, em ponte.

Em relação aos modos externos rotacionais da água de cristalização, acreditamos ter contribuído para o esclarecimento das atribuições destes modos vibracionais, no composto de OKH, bem como nos outros dois compostos isomórficos monohidratados. Nossos resultados de atribuição espectral:  $\omega > \rho > \tau$ , tornariam obsoletos os critérios de atribuição anteriormente adotados para os modos rotacionais da água. Estes resultados são consequência da boa performance do aparelho na região de 500 a 300  $\text{cm}^{-1}$ , como mostram os espectros no apêndice 3.

As atribuições sobre as rotações externas do peróxido de cristalização ( $R_z$  e  $R_y$ ) são resultados interessantes, já que mostram a potencialidade da técnica de comparação dos compostos isomorfos monohidratados e peridratados. O modo  $R_x$  e a vibração interna de torção do peróxido, não foram atribuídos de forma definitiva.

Em relação aos modos translacionais externos conseguimos atribuir em média oito dos doze modos óticamente ativos, esperados. Além de confirmar três modos externos declarados na literatura (27, 35), para o OKH. Pela semelhança observada entre os espectros, estendemos estas atribuições para os outros compostos isomorfos. Estas atribuições podem ser melhoradas quando do domínio da técnica de deuteração com fins espectroscópicos, bem como, pela maior experiência na otimização dos parâmetros operacionais do sistema FTIR, principalmente na região de baixa frequência.

Em relação aos compostos de césio, embora Pedersen (13), tenha definido a estrutura cristalográfica dos compostos monohidratados, deixa dúvidas principalmente ao admitir a possibilidade da simetria centrosimétrica planar do íon oxalato. Pela comparação dos espectros tanto monohidratados, como monoperidratados (apêndice 3) podemos observar muitas semelhanças. Com base nestes dados espectroscópicos poderíamos estabelecer que estes compostos são isoestruturais até sua confirmação ou alteração por medidas cristalográficas definitivas. Nos compostos monoperidratados as analogias nos modos vibracionais atribuíveis à molécula de peróxido, não deixam dúvidas que a conformação desta molécula seja semelhante nos compostos de rubídio e potássio ("gauche"), e diferente à conformação nos compostos de sódio, onde é trans planar (47).

Finalmente não podemos deixar de confirmar a utilidade da técnica comparativa de espectros de compostos isomorfos numa análise espectral, não tanto pelo menor custo em relação a uma provável substituição isotópica, como pela correlação das variáveis de energia que podem ser levantadas. No presente caso, da substituição dos sítio catiônicos nos compostos monohidratados por exemplo, as massas reduzidas seriam da ordem: 99,1 / 104,5 / 105,5 (g), o que configuraria um pequeno efeito de massa no sistema, podendo ser considerada até invariante, em cálculos de análises de coordenadas normais. A substituição da água pelo peróxido permite analisar os acoplamentos mecânicos via ponte de hidrogênio junto às possíveis interações eletrostáticas do cátion, na configuração da função potencial. Os efeitos mencionados quando combinados, fornecem informações importantes na atribuição dos

modos vibracionais, os quais em última instância, junto com a geometria do sistema, revelam a estrutura da molécula, objetivo importante da química.

## VI.2. Recomendações

Em relação a parte experimental seria interessante melhorar de forma sistemática as técnicas de deuteração, se possível incluindo o sistema vácuo/nitrogênio seco, via vidraria tipo Schlenk, incluindo amostragem espectroscópica numa "glove-bag".

A parte instrumental no estágio em que se encontra de "state of the art", sem dúvida pode ser melhor explorada e documentada em novas experiências, principalmente na região inferior a  $500\text{ cm}^{-1}$ .

O presente trabalho, poderia a curto prazo ser complementado com cálculos de análise de coordenadas normais, usando em princípio campos de força de curta distância.

O efeito da ponte de hidrogênio resulta ser preponderante no deslocamento dos modos vibracionais internos e na anarmonicidade geral introduzida no sistema. Estudo específico de ponte de hidrogênio em outros cristais, acreditamos, seja uma boa contribuição no sentido de entender melhor as vibrações dos compostos sólidos.

Os compostos de cério tanto monohidratados como monoperidratados, precisam ser definidos estruturalmente.

A técnica comparativa de espectros isomorfos e isoestruturais, tem se revelado uma ferramenta poderosa no esclarecimento dos modos vibracionais de compostos sólidos cristalinos. De tal forma que, antes de qualquer análise

vibracional por substituição isotópica deve-se tentar a-priori, a análise de compostos isomorfos. Se esta técnica, não resolver o problema, sem dúvida fornecerá informações complementares importantes.

## CAPÍTULO VII

### BIBLIOGRAFIA

- 1.- Hase, Y., Tese de Livre-Docência, Universidade Estadual de Campinas (1984).
- 2.- Vazquez, P., Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (1988).
- 3.- Yoshida, I. V. P., Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1980).
- 4.- Hase, Y., *Monatsh Chem.* 114 (5) 541-6 (1983)
- 5.- Hase, Y., *Monatsh Chem.* 116 (10) 1125-7 (1985)
- 6.- Bhagavantam, S. e Vanatarayudu, T., "Theory of Groups and its Application to Physical Problems", Andhra University, Waltair (1962).
- 7.- Fateley, W. G., Dollish, F. R., Mc Deritt, N. T. e Bentley, F. F., "Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method", Wiley-Interscience, New York (1972).
- 8.- Wilson, E. B., Decius, J. C. e Cross, P. C., "Molecular Vibrations", Mc Graw Hill, New York (1955).
- 9.- Turrell, G., "Infrared and Raman Spectra of Crystals", Academic Press, London (1972).
- 10.- Pedersen, B. e Holcomb, D., *J. Chem. Phys.*, 38, 61 (1963).
- 11.- Pedersen, B., *Acta Chem. Scand.*, 18, 1635 (1964).
- 12.- Pedersen, B., *Acta Chem. Scand.*, 19, 1815 (1965).
- 13.- Pedersen, B., *Acta Chem. Scand.*, 19, 1498 (1965).



- 14.- Pedersen, B., *Acta Chem. Scand.*, 21, 778 (1967).
- 15.- Pedersen, B. e Kvick, A., *Acta Cryst. C* 41, 21-22 (1980)
- 16.- Adams, J. e Romdas, V., *Acta Cryst.*, B 36, 570 (1980).
- 17.- Hendricks, S. B. Z., *Krist.*, 91, 48 (1935).
- 18.- Pedersen, B., *Acta Chem. Scand.* 22, 453 (1968).
- 19.- Chidambaram, R., Sequeira, A. e Sikka, S. K., *J. Chem. Phys.*, 41, 11, 3616 (1964).
- 20.- Jeffrey, G. A. e Parry, G. S. J., *J. Am. Soc.*, 76, 5283 (1954).
- 21.- Chidambar, R., *Acta Cryst.*, 17, 456 (1964).
- 22.- Thaper, C. L., Dasannacharga, B. A., Sequeira, A. e Iyengar, P. K., *Solid States Commun*, 8, 497 (1970).
- 23.- Mc Grath e Paine, A. A., *J. Chem. Phys.*, 41, 11, 3551 (1964).
- 24.- Boutin, H., Safford, G. e Danner, H., *J. Chem. Phys.*, 42, 2670 (1964).
- 25.- Prask, H. e Boutin, H., *J. Chem. Phys.*, 45, 2, 699 (1966).
- 26.- Sequeira, A., Srikantha, S. and Chidambaram, R., *Acta Cryst.*, B-26 77 (1970).
- 27.- Eriksson, A. e Lindgren, J., *Acta Chem. Scand.*, A-32, 8 (1978).
- 28.- Eriksson, A. e Nielson, O. F., *J. Mol. Struct.*, 48, 343 (1978).
- 29.- Eriksson, A. e Lindgren, J., *J. Mol. Struct.*, 48, 417 (1978).
- 30.- Tomar, V. S., Bist, H. D. e Khandekar, D. P., *Appl. Spectrosc.*, 24, 598 (1970).
- 31.- Douville, F., Duval, C. e Lecompte, J., *Bull. Soc. Chim. France*, 9, 548 (1942).

- 32.- Schmelitz, M. J., Miyazawa, T., Mizushima, S., Lane, T. e Quagliano, J. V., *Spectrochim. Acta*, **2**, 51 (1957).
- 33.- Fukushima, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 39 (1970).
- 34.- Fukushima, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 372 (1971).
- 35.- Begun, G. M. e Fletcher, W. H., *Spectrochim. Acta*, **19**, 1343 (1963).
- 36.- Pedersen, B., *Acta Chem. Scand.*, **21**, 801 (1967).
- 37.- Chumakovskii, G. and Sharopov, U. and Minaeva, N., *Zh. Neorg. Khim.*, **32**, 1390-1394 (1988).
- 38.- Chumakovskii, G. and Razgonyayeva, G., *Zh. Neorg. Khim.* **35**, 159-61 (1990).
- 39.- Bell, J. R., "Introductory Fourier Transform Spectroscopy", Academic Press, New York, 1972.
- 40.- Griffiths, P. R., "Fourier Transform Spectroscopy", em *Laboratory methods in Infrared Spectroscopy*, Miller, R e Stace, B. (eds.), Heyden & Sons Ltda., London (1979).
- 41.- Manual de FTIR NICOLET 60-SXB, Laboratorio de Espectroscopia Infravermelho, Instituto de Química, UNICAMP (1990).
- 42.- Green, D. and Reedy, G., "Matrix-Isolation Studies With Fourier Transform Infrared", em *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Ferraro, J. and Basile, L. (eds.), Academic Press, New York (1978).
- 43.- Daghavantam, S. e Venkatarayudu, T., *Proc. Indian Acad. Sci.*, **9-A**, 224 (1939).
- 44.- Horning, D., *J. Chem. Phys.*, **16**, 1063 (1948).
- 45.- Winston, H. e Halford, R. S., *J. Chem. Phys.*, **17**, 607 (1949).
- 46.- Cottom, A., "La Teoria de Grupos Aplicados a la Química", 2<sup>a</sup> ed., Linusa, Mexico (1977).

- 47.- *Arnau, J. L. and Giguère, P.*, *Can. J. Chem.*, 47, 3745 (1969).
- 48.- *Edwards, H. G., Farwell, D. W., Rose, S. J. and Smith, D. N.*, *J. Mol. Struct.*, 249, 233 (1981).
- 49.- *Born, M. and Oppenheimer, J. R.*, *Ann. Physik.*, 84, 457 (1927).
- 50.- *Chumakovskii, G. and Sharopov, D.*, *Zh. Neorg. Khim.* 34 (3), 315 (1989).
- 51.- *Hase, Y. and Yoshida I. V.*, *Monatsh Chem.*, 111, 1265 (1980).
- 52.- *Eugder, R. M.*, *J. Chem. Phys.*, 2, 128 (1934).
- 53.- *Atkins, P., Horsfield, A. and Symons, M.*, *J. Chem. Soc.*, 5220 (1964).
- 54.- *Falk, M. and Knop, O.*, "Water in Stoichiometric Hydrates", in *Water A Comprehensive Treatise*, Felix, F. (ed.), Plenum, New York (1973).
- 55.- *Nikenda, W.*, *J. Mol. Struct.*, 147, 1 (1986).
- 56.- *Heath, D. F. and Linnett, J. W.*, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 556 (1948)
- 57.- *Hamilton, W.*, "Hydrogen Bonding in Solids", Benjamin, New York (1968).
- 58.- *Miyazawa, T.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 34, 252 (1964).
- 59.- *Bain, O. and Giguère, P.*, *Can. J. Chem.*, 33, 527 (1955).
- 60.- *Giguère, P. et Sriwivasan, T.*, *J. Raman Spectrosc.*, 2, 125 (1974).
- 61.- *Giguère, P. and Harvey, K.*, *J. Mol. Spectrosc.*, 3, 36 (1959).
- 62.- *Pimentel, G. and McClellan, A.*, "The Hydrogen Bond", Freeman Co., London (1960).
- 63.- *Pimentel, G. and Sederholm, C.*, *J. Chem Phys.*, 24-4, 639 (1956).
- 64.- *Giguère, P. and Chapados, C.*, *Spectrochim. Acta*, 22, 1131

(1966).

65.- Fukushima, K., Bull. Chem. Jpn., 43, 1313 (1970).

66.- Lopes, J.C.D., Olivato, P.R., Vasquez, P.A.M., Hase, Y. "A Program for Analysis of Overlapped Bands", Workshop on Chemical Structure and Biological Activity. São Paulo, 1981.

## APÊNDICE 1

### O MÉTODO DE CORRELAÇÃO

Aplicação das regras práticas, para o uso do método de correlação proposto por Fateley e colaboradores, dentro da vizinhança  $K=0$ , da zona de Brillouin, para o cristal:  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$  (OKP).

O OKP pertence ao sistema monoclinico de grupo espacial  $C_{2h}^0$  ( $C_{2/c}$ ), com quatro unidades-fórmula por cela unitária e duas unidades-fórmula por cela de Bravais. A cela de Bravais possui os seguintes sítios de simetria:  $4C_1(2)$ ,  $C_2(2)$  e  $C_1(4)$ . As duas unidades-fórmula da cela ficam assim distribuídas:  $2[C_2O_4]^{2-}$  no sítio  $C_1$ ,  $2[H_2O_2]$  no sítio  $C_2(2)$  e  $4(K^+)$  no sítio  $C_1$ . Desde que os sítios das espécies equivalentes no cristal são conhecidos podem ser correlacionados ao grupo de fator, quando possuam a mesma representação irredutível.

A seguinte simbologia é utilizada neste apêndice:

- $f^\gamma$  : grau de liberdade vibracional translacional em cada espécie  $\gamma$ , para um conjunto equivalente de átomos.
- $f^\gamma$  : idem ao anterior para rotações.
- $t^\gamma$  : translações da espécie  $\gamma$ .
- $R^\gamma$  : rotações da espécie  $\gamma$ .
- $C_\xi$  : degenerescência de cada espécie  $\xi$  do grupo de fator.
- $a_\gamma$  : grau de liberdade de cada uma das espécies  $\gamma$  do sítio, que contribuem as espécies  $\xi$  do grupo de fator.
- $a_\xi$  :  $\sum a_\gamma$ .

1.- Vibrações Reticulares

1.1. Modos Translacionais

1.1.1 íon  $K^+$  (sítio  $C_1$ )

| $f^{\gamma}$ | $t^{\gamma}$ | espécie $\gamma$ do sítio $C_1$ | correlação $C_1 \rightarrow C_{2h}$ | espécie $\xi$ do grupo de fator $C_{2h}$ | $C_{\xi}$ | $a_{\xi} = a_A$ |
|--------------|--------------|---------------------------------|-------------------------------------|--|-----------|-----------------|
| 12           | Tx, Ty, Tz   | A                               |                                     | Ag                                       | 1         | 3 = 3           |
|              |              |                                 |                                     | Bg                                       | 1         | 3 = 3           |
|              |              |                                 |                                     | Au                                       | 1         | 3 = 3           |
|              |              |                                 |                                     | Bu                                       | 1         | 3 = 3           |

$$\Gamma_{2h}^{K^+} = 3Ag + 3Bg + 3Au + 3Bu$$

Traslacional

1.1.2.- Molécula de  $H_2O_2$  (sítio  $C_2$ )

| $f^{\gamma}$ | $t^{\gamma}$ | espécie $\gamma$ do sítio $C_2$ | correlação $C_2 \rightarrow C_{2h}$ | espécie $\xi$ do grupo de fator $C_{2h}$ | $C_{\xi}$ | $a_{\xi} = a_A + a_B$ |
|--------------|--------------|---------------------------------|-------------------------------------|--|-----------|-----------------------|
| 2            | Tz           | A                               |                                     | Ag                                       | 1         | 1 = 1 + 0             |
|              |              |                                 |                                     | Bg                                       | 1         | 2 = 0 + 2             |
| 4            | Tx, Ty       | B                               |                                     | Au                                       | 1         | 1 = 1 + 0             |
|              |              |                                 |                                     | Bu                                       | 1         | 2 = 0 + 2             |

$$\Gamma_{2h}^{H_2O_2} = Ag + 2Bg + Au + 2Bu$$

Traslacional

1.1.3.- íon Oxalato (sítio  $C_1$ )

| $f^{\gamma}$ | $t^{\gamma}$ | espécie $\gamma$ do sítio $C_1$ | correlação $C_1 \rightarrow C_{2h}$ | espécie $\xi$ do grupo de fator $C_{2h}$ | $C_{\xi}$ | $a_{\xi} = a_{Ag} + a_{Au}$ |
|--------------|--------------|---------------------------------|-------------------------------------|--|-----------|-----------------------------|
|              |              |                                 |                                     | Ag                                       | 1         | 0                           |
|              |              |                                 |                                     | Bg                                       | 1         | 0                           |
| 6            | Tx, Ty, Tz   | Au                              |                                     | Au                                       | 1         | 3 = 0 + 3                   |
|              |              |                                 |                                     | Bu                                       | 1         | 3 = 0 + 3                   |

$$\Gamma_{2h}^{C_2O_4^{2-}} = 3Au + 3Bu$$

Traslacional

Por tanto, as vibrações reticulares translacionais tem a seguinte representação:

$$\Gamma_{\text{Traslacional}}^{\text{Cristal}} = 4A_g + 5B_g + 7A_u + 8B_u$$

Para  $\vec{k} \approx 0$ , temos três destes modos acústicos, cuja representação pela tabela de caracteres para  $C_{2h}$  é:

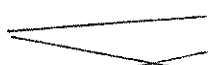
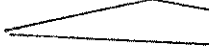
$$\Gamma_{\text{acústico}} = A_u + 2B_u$$

Conseqüentemente os modos reticulares translacionais óticamente ativos são:

$$\Gamma_{\text{Traslacional}}^{\text{Cristal}} = 4A_g + 5B_g + 6A_u + 6B_u$$

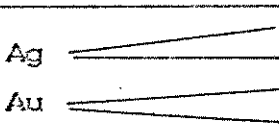
### 1.2. - Modos Rotacionais

#### 1.2.1. - Molécula de $H_2O_2$ (sítio $C_2$ )

| $\Gamma_N^{\gamma}$ | $t^{\gamma}$ | espécie $\gamma$ do sítio $C_2$ | correlação $\longrightarrow$  | $C_{2h}$ | espécie $\xi$ do grupo de fator $C_{2h}$ | $a_{\xi} = a_A + a_B$ |
|---------------------|--------------|---------------------------------|---|----------|--|-----------------------|
| 2                   | Rz           | A                               |  | Bg       | 1  | 1 = 1 + 0             |
|                     |              |                                 |   | Au       | 1  | 2 = 0 + 2             |
| 4                   | Rx, Ry       | B                               |  | Au       | 1  | 1 = 1 + 0             |
|                     |              |                                 |   | Bu       | 1  | 2 = 0 + 2             |

$$\Gamma_{\text{Rotacional}}^{H_2O_2} = A_g + 2B_g + A_u + 2B_u$$

#### 1.2.2. - Íon Oxalato (sítio $C_i$ )

| $\Gamma_N^{\gamma}$ | $R^{\gamma}$ | espécie $\gamma$ do sítio $C_i$ | correlação $\longrightarrow$  | $C_{2h}$ | espécie $\xi$ do grupo de fator $C_{2h}$ | $a_{\xi} = a_{A_g} + a_{A_u}$ |
|---------------------|--------------|---------------------------------|---|----------|--|-------------------------------|
| 6                   | Rx, Ry, Rz   | Ag                              |  | Bg       | 1  | 0 3 + 0                       |
|                     |              |                                 |   | Au       | 1  | 3 = 3 + 0                     |
|                     |              | Au                              |   | Bu       | 1  | 0                             |
|                     |              |                                 |   | Bu       | 1  | 0                             |

$$\Gamma_{\text{Rotacional}}^{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 3\text{Ag} + 3\text{Bg}$$

$$\text{Por tanto: } \Gamma_{\text{Rotacional}}^{\text{Cristal}} = 4\text{Ag} + 5\text{Bg} + \text{Au} + 2\text{Bu}$$

O somatório das vibrações translacionais e rotacionais da a seguinte representação, para as vibrações óticamente ativas:

$$\Gamma_{\text{Reticulares}}^{\text{Cristal}} = 8\text{Ag} + 10\text{Bg} + 7\text{Au} + 8\text{Bu}$$

### 1.3.- Vibrações Internas

#### 1.3.1.- Vibrações do $\text{H}_2\text{O}_2$

Estas vibrações são obtidas por correlação entre a molécula livre e o grupo fator, via simetria de sítio. Do apêndice 2.2.:

$$\Gamma_{\text{livre}}^{\text{H}_2\text{H}_2} = 4\text{A} + 2\text{B}.$$

| $f^\gamma$ | $t^\gamma$ | espécie $\gamma$ do sítio $\text{C}_2$         | correlação $\longrightarrow$ | $\text{C}_{2h}$ | espécie $\xi$ do grupo de fator $\text{C}_\xi$ | $a_\xi = a_A + a_B$ |
|------------|------------|--|------------------------------|-----------------|--|---------------------|
| 8          | 4          | $(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \tau_x, \tau_z)$ | A                            | Ag              | 1  | $4 = 4 + 0$         |
|            |            |  |                              | Bg              | 1  | $2 = 0 + 2$         |
|            |            |  |                              | Au              | 1  | $4 = 4 + 0$         |
| 4          | 2          | $(\nu_5, \nu_6, \tau_x, \tau_y)$               | B                            | Bu              | 1  | $2 = 0 + 2$         |

$$\text{Por tanto: } \Gamma_{\text{Internas}}^{\text{H}_2\text{O}_2} = 4\text{Ag} + 2\text{Bg} + 4\text{Au} + 2\text{Bu}$$

#### 1.3.2.- Vibrações Internas do íon Oxalato (sítio $\text{C}_i$ )

Do apêndice 2.2.:

$$\Gamma_{\text{Livre}}^{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 3\text{Ag} + 2\text{B1g} + \text{B2g} + \text{Au} + \text{B1u} + 2\text{B2u} + 2\text{B3u}$$



| $f^{\gamma}$ | $\Gamma^{\gamma}$ | Grupo Pontual                 | D <sub>2h</sub> | grupo de sítio C <sub>1</sub> | correlação C <sub>1</sub> → C <sub>2h</sub> | espécie $\xi$ do Grupo de Fator | C <sub><math>\xi</math></sub> | $a_{\xi} = a_{Ag} + \dots$ |
|--------------|-------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|---|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 6            | 3                 | ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ )     |                 | Ag                            |   | Ag                              | 1                             | 6=3+2+1+0                  |
| 4            | 2                 | ( $\nu_5, \nu_6, R_z$ )       |                 | B1g                           | Ag  | Ag                              | 1                             | 6=3+2+1+0                  |
| 2            | 1                 | ( $\nu_7$ )                   |                 | B2g                           |   | Bg                              |                               |                            |
|              |                   | ( $\nu_8, R_x$ )              |                 | B3g                           |   |                                 |                               |                            |
| 2            | 1                 | ( $\nu_4$ )                   |                 | Au                            | Au  | Au                              | 1                             | 6=1+1+2+2                  |
| 2            | 1                 | ( $\nu_7, T_z$ )              |                 | B1u                           |   | Bu                              |                               |                            |
| 4            | 2                 | ( $\nu_9, \nu_{10}, T_y$ )    |                 | B2u                           |   |                                 |                               |                            |
| 4            | 2                 | ( $\nu_{11}, \nu_{12}, T_x$ ) |                 | B3u                           |   |                                 | 1                             | 6=1+1+2+2                  |

$$\Gamma_{\text{Internas}}^{C_2 O_4} = 6Ag + 6Bg + 6Au + 6Bu$$

As vibrações internas do cristal são:

$$\gamma_{\text{Internas}}^{\text{Cristal}} = 10Ag + 8Bg + 10Au + 8Bu$$

Finalmente, o número total de modos vibracionais óticamente ativos são:

$$\Gamma_{\text{Total}}^{\text{Cristal}} = 18Ag + 18Bg + 17Au + 16Bu$$

Confirmação:  $\sum f^{\gamma} = 3n - 3$     n: átomos na cela de Bravais

$$69 = 3 \times 24 - 3$$

$$69 = 69$$

Na tabela III.2, é representado o resultado final desta análise de Grupo de Fator.

## APÊNDICE 2

### CLASSIFICAÇÃO DOS MOVIMENTOS DAS MOLÉCULAS (ÍONS) LIVRES

A representação redutível  $\Gamma$ , num sistema de coordenadas dado é definida pela soma direta das representações irreduzíveis  $\Gamma(j)$ , num determinado grupo de simetria. Os coeficientes  $n(j)$ , são calculados a partir dos caracteres  $X_i$  e  $X(j)_i$ , usando a fórmula de decomposição:

$$n(j) = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i X(j)_i X_i$$

$$g = \sum_{i=1}^k g_i$$

O fator  $g_i$ , é o número de operações de simetria pertencente a  $i$ -ésima classe de simetria, segundo a Tabela de Caracteres:

| Grupo Pontual | $g_1 k_1$ | $g_2 k_2$ | ... | $g_i k_i$ | ... | $g_k k_k$ |        |
|---------------|-----------|-----------|-----|-----------|-----|-----------|--------|
| $\Gamma(1)$   | $X(1)_1$  | $X(1)_2$  | ... | $X(1)_i$  | ... | $X(1)_k$  | $n(1)$ |
| $\Gamma(2)$   | $X(2)_1$  | $X(2)_2$  | ... | $X(2)_i$  | ... | $X(2)_k$  | $n(2)$ |
| .....         | .....     | .....     | ... | .....     | ... | .....     | .....  |
| $\Gamma(j)$   | $X(j)_1$  | $X(j)_2$  | ... | $X(j)_i$  | ... | $X(j)_k$  | $n(j)$ |
| .....         | .....     | .....     | ... | .....     | ... | .....     | .....  |
| $\Gamma(k)$   | $X(k)_1$  | $X(k)_2$  | ... | $X(k)_i$  | ... | $X(k)_k$  | $n(k)$ |
| $\Gamma$      | $X_1$     | $X_2$     | ... | $X_i$     | ... | $X_k$     |        |

As coordenadas de simetria ("Symmetry Adapted Function"), são definidas através da transformação de vetores base, por operações de simetria de um grupo dado:

$$\chi(j) = N \sum_{i=1}^k \chi(j)_i R_i \psi$$

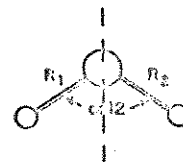
$\psi$ , é uma função de simetria,  $R_i \psi$ , é outra função obtida aplicando a operação R.  $\chi(j)_i$  é o caracter da operação. A constante de normalização N, depende da escolha de  $\psi$ .

Simbologia usada na classificação dos movimentos moleculares:

- $\phi$  : ângulo de rotação para uma operação de classe i.
- $\pm 1 + 2\cos\phi_i$  : sinal (+) para E,  $C_n$ , o sinal (-) para i,  $S_n$ ,  $\sigma$ .
- $+1 \pm 2\cos\phi_i$  : sinal (+) para E,  $C_n$ , o sinal (-) para i,  $S_n$ ,  $\sigma$ .
- $U_i(p)$  : número de átomos que permanecem invariantes sobre uma operação de classe i.
- $X_i$  :  $U_i(p)[\pm 1 + 2\cos\phi_i]$ , caracter que representa o número total de graus de liberdade sobre a operação i.
- $X_i(t)$  :  $\pm 1 + 2\cos\phi_i$ , caracter que representa os graus de liberdade translacionais.
- $X_i(r)$  :  $+1 \pm 2\cos\phi_i$ , caracter que representa os graus de liberdade rotacionais.
- $X_i(v)$  :  $X_i - X_i(t) - X_i(r)$ , caracter que representa os graus de liberdade vibracionais.
- $X_i^* R_m$  : número de coordenadas internas, as quais não são deslocadas pela operação da classe i.
- $n, n_t, n_r, n_v$  : total de modos vibracionais, modos translacionais, modos rotacionais e modos internos.
- $n_v^*, n_v^{**}, n_\delta^*, n_\tau^*$  : modos vibracionais internos de estiramento e deformações angulares respectivamente.
- $n_\alpha^*, n_\alpha^{**}, n_\omega^*, n_\tau^*$  : modos vibracionais internos de deformação angular.

2.1. - Representação da molécula de água

| $C_{2v}$          | E | $C_2$ | $\sigma_v^{zx}$ | $\sigma_v^{yz}$ | n | $n_t$ | $n_r$ | $n_v$ | $n'_v$ | $n'_\delta$ | Atividade      |
|-------------------|---|-------|-----------------|-----------------|---|-------|-------|-------|--------|-------------|----------------|
| $A_1$             | 1 | 1     | 1               | 1               | 3 | 1     | 0     | 2     | 1      | 1           | Tz, xx, yy, zz |
| $A_2$             | 1 | 1     | -1              | -1              | 1 | 0     | 1     | 0     | 0      | 0           | Rz, xy         |
| $B_1$             | 1 | -1    | 1               | -1              | 2 | 1     | 1     | 0     | 0      | 0           | Tx, Ry, Rz     |
| $B_2$             | 1 | -1    | -1              | 1               | 3 | 1     | 1     | 1     | 1      | 0           | Ty, Rx, yz     |
| $\phi$            | 0 | 180   | 0               | 0               |   |       |       |       |        |             |                |
| $1+2\cos\phi$     | 3 | -1    | 1               | 1               |   |       |       |       |        |             |                |
| $+1+2\cos\phi$    | 3 | -1    | -1              | -1              |   |       |       |       |        |             |                |
| $U_i(p)$          | 3 | 1     | 1               | 3               |   |       |       |       |        |             |                |
| $X_i$             | 9 | -1    | 1               | 3               |   |       |       |       |        |             |                |
| $X_i(t)$          | 3 | -1    | 1               | 1               |   |       |       |       |        |             |                |
| $X_i(r)$          | 3 | -1    | -1              | -1              |   |       |       |       |        |             |                |
| $X_i(v)$          | 3 | 1     | 1               | 3               |   |       |       |       |        |             |                |
| $X^*RCO-HD$       | 2 | 0     | 0               | 2               |   |       |       |       |        |             |                |
| $X^*\alpha CHOHD$ | 1 | 1     | 1               | 1               |   |       |       |       |        |             |                |



Resultado:

$$\Gamma_{H_2O} = 2A_1 + B_2$$

Livre

Coordenadas Internas da Água

| $C_{2v}$            | E                   | $C_2$               | $\sigma_v^{zx}$     | $\sigma_v^{yz}$     |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $A_1$               | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   |
| $A_2$               | 1                   | 1                   | -1                  | -1                  |
| $B_1$               | 1                   | -1                  | 1                   | -1                  |
| $B_2$               | 1                   | -1                  | -1                  | 1                   |
| $\Delta R_1$        | $\Delta R_1$        | $\Delta R_2$        | $\Delta R_2$        | $\Delta R_1$        |
| $\Delta\alpha_{12}$ | $\Delta\alpha_{12}$ | $\Delta\alpha_{12}$ | $\Delta\alpha_{12}$ | $\Delta\alpha_{12}$ |

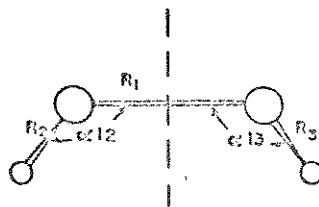
Resultados:

$$A_1: S_1 = (\Delta R_1 + \Delta R_2) / \sqrt{2} \quad S_2 = \Delta\alpha_{12}$$

$$A_2: S_3 = (\Delta R_1 - \Delta R_2) / \sqrt{2}$$

2.2. - Representação da molécula de  $H_2O_2$

| $C_2$               | E  | $C_2$ | n | $n_t$ | $n_r$ | $n_v$ | $n'_v$ | $n''_v$ | $n'_\delta$ | $n'_\tau$ | Atividade              |
|---------------------|----|-------|---|-------|-------|-------|--------|---------|-------------|-----------|------------------------|
| A                   | 1  | 1     | 6 | 1     | 1     | 4     | 1      | 1       | 1           | 1         | Tz, Rz, xx, yy, zz, xy |
| B                   | 1  | -1    | 6 | 2     | 2     | 2     | 0      | 1       | 1           | 0         | Tx, Ty, Rx, Ry, yz, zx |
| $\phi_i$            | 0  | 180   |   |       |       |       |        |         |             |           |                        |
| $\pm 1 + 2\cos\phi$ | 3  | -1    |   |       |       |       |        |         |             |           |                        |
| $+1 \pm 2\cos\phi$  | 3  | -1    |   |       |       |       |        |         |             |           |                        |
| $U_i(p)$            | 4  | 0     |   |       |       |       |        |         |             |           |                        |
| $X_i$               | 12 | 0     |   |       |       |       |        |         |             |           |                        |
| $X_i(ct)$           | 3  | -1    |   |       |       |       |        |         |             |           |                        |
| $X_i(cr)$           | 3  | -1    |   |       |       |       |        |         |             |           |                        |
| $X_i(cv)$           | 6  | 2     |   |       |       |       |        |         |             |           |                        |
| $X'_i(RCO-O)$       | 1  | 1     |   |       |       |       |        |         |             |           |                        |
| $X'_i(RCO-H)$       | 2  | 0     |   |       |       |       |        |         |             |           |                        |
| $X'_i(\alpha COOH)$ | 2  | 0     |   |       |       |       |        |         |             |           |                        |
| $X'_i(\tau(O-O))$   | 1  | 1     |   |       |       |       |        |         |             |           |                        |



Resultados:

$$\Gamma_{H_2O_2}^{H_2O} = 4A + 2B$$

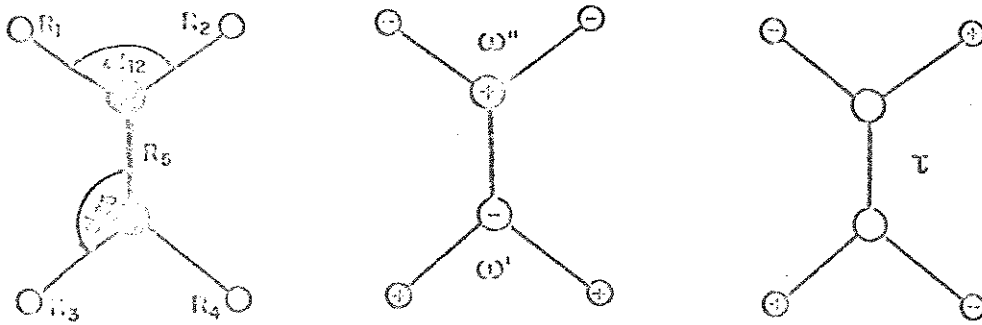
Livre

Coordenadas Internas

A:  $S_1 = \Delta R_1$                       B:  $S_5 = \Delta(R_2 - R_3) / \sqrt{2}$   
 $S_2 = \Delta(R_2 + R_3) / \sqrt{2}$                $S_6 = \Delta(\alpha_{12} - \alpha_{13}) / \sqrt{2}$   
 $S_3 = \Delta(\alpha_{12} + \alpha_{13}) / \sqrt{2}$   
 $S = \Delta\tau$

|                     |                     |                     |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| $\Delta R_1$        | $\Delta R_1$        | $\Delta R_2$        |
| $\Delta R_2$        | $\Delta R_2$        | $\Delta R_3$        |
| $\Delta\alpha_{12}$ | $\Delta\alpha_{12}$ | $\Delta\alpha_{13}$ |
| $\Delta\tau$        | $\Delta\tau$        | $\Delta\tau$        |

2.3. - Ión Oxalato  $[C_2O_4]^{2-}$



| $D_{2h}$            | E | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | i  | $\sigma_{xy}$ | $\sigma_{xz}$ | $\sigma_{yz}$ | $n'_\nu$ | $n'_\nu$ | $n'_\alpha$ | $n'_\alpha$ | $n'_\omega$ | $n'_\tau$ | Ativ.                          |
|---------------------|---|----------|----------|----------|----|---------------|---------------|---------------|----------|----------|-------------|-------------|-------------|-----------|--------------------------------|
| $A_g$               | 1 | 1        | 1        | 1        | 1  | 1             | 1             | 1             | 1        | 1        | 1*          | 1           | 0           | 0         | $\langle xx, yy \rangle$<br>zz |
| $B_{1g}$            | 1 | 1        | -1       | -1       | 1  | 1             | -1            | -1            | 0        | 1        | 0           | 1           | 0           | 0         | Rz, xy                         |
| $B_{2g}$            | 1 | -1       | 1        | -1       | 1  | -1            | 1             | -1            | 0        | 0        | 0           | 0           | 1           | 0         | Ry, xz                         |
| $B_{3g}$            | 1 | -1       | -1       | 1        | 1  | -1            | -1            | 1             | 0        | 0        | 0           | 0           | 0           | 0         | Rx, yz                         |
| $A_u$               | 1 | 1        | 1        | 1        | -1 | -1            | -1            | -1            | 0        | 0        | 0           | 0           | 0           | 1         |                                |
| $B_{1u}$            | 1 | 1        | -1       | -1       | -1 | -1            | 1             | 1             | 0        | 0        | 0           | 0           | 1           | 0         | Tz                             |
| $B_{2u}$            | 1 | -1       | 1        | -1       | -1 | 1             | -1            | 1             | 0        | 1        | 0           | 1           | 0           | 0         | Ty                             |
| $B_{3u}$            | 1 | -1       | -1       | 1        | -1 | 1             | 1             | -1            | 0        | 1        | 1           | 1*          | 0           | 0         | Tx                             |
| $X'_i R_{c-c}$      | 1 | 1        | 1        | 1        | 1  | 1             | 1             | 1             |          |          |             |             |             |           |                                |
| $X'_i R_{c-o}$      | 4 | 0        | 0        | 0        | 0  | 4             | 0             | 0             |          |          |             |             |             |           |                                |
| $X'_i \alpha_{12}$  | 2 | 0        | 0        | 2        | 0  | 2             | 2             | 0             |          |          |             |             |             |           |                                |
| $X'_i \alpha_{15}$  | 4 | 0        | 0        | 0        | 0  | 4             | 0             | 0             |          |          |             |             |             |           |                                |
| $X'_i \omega_{CO2}$ | 2 | 0        | 0        | -2       | 0  | -2            | 2             | 0             |          |          |             |             |             |           |                                |
| $X'_i \tau_{CO2}$   | 1 | 1        | 1        | 1        | -1 | -1            | -1            | -1            |          |          |             |             |             |           |                                |

Coordenadas Internas

|                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\Delta R_1$         | $\Delta R_1$         | $\Delta R_2$         | $\Delta R_3$         | $\Delta R_2$         | $\Delta R_4$         | $\Delta R_1$         | $\Delta R_2$         | $\Delta R_3$         |
| $\Delta R_5$         | $\Delta R_5$         | $\Delta R_5$         | $\Delta R_5$         | $\Delta R_5$         | $\Delta R_5$         | $\Delta R_5$         | $\Delta R_5$         | $\Delta R_5$         |
| $\Delta \alpha_{15}$ | $\Delta \alpha_{15}$ | $\Delta \alpha_{45}$ | $\Delta \alpha_{35}$ | $\Delta \alpha_{25}$ | $\Delta \alpha_{25}$ | $\Delta \alpha_{15}$ | $\Delta \alpha_{25}$ | $\Delta \alpha_{35}$ |
| $\Delta \alpha_{12}$ | $\Delta \alpha_{12}$ | $\Delta \alpha_{34}$ | $\Delta \alpha_{34}$ | $\Delta \alpha_{12}$ | $\Delta \alpha_{34}$ | $\Delta \alpha_{12}$ | $\Delta \alpha_{12}$ | $\Delta \alpha_{34}$ |
| $\Delta \omega'$     | $\Delta \omega'$     | $-\Delta \omega''$   | $\Delta \omega''$    | $-\Delta \omega''$   | $\Delta \omega'$     | $-\Delta \omega'$    | $\Delta \omega'$     | $-\Delta \omega''$   |
| $\Delta \omega''$    | $\Delta \omega''$    | $-\Delta \omega'$    | $\Delta \omega'$     | $-\Delta \omega'$    | $\Delta \omega''$    | $-\Delta \omega''$   | $\Delta \omega''$    | $-\Delta \omega'$    |
| $\Delta \tau$        | $\Delta \tau$        | $\Delta \tau$        | $\Delta \tau$        | $\Delta \tau$        | $-\Delta \tau$       | $-\Delta \tau$       | $-\Delta \tau$       | $-\Delta \tau$       |

\*: modos redundantes

Resultados:

$$\Gamma_{\text{Libre}}^{C_2O_2} = 3A_g + A_u + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$$

Coordenadas de simetria:

$$A_g : S_2 = (\Delta R_1 + \Delta R_2 + \Delta R_3 + \Delta R_4) / 2$$

$$S_2 = \Delta R_5$$

$$S_3 = (\Delta \alpha_{15} + \Delta \alpha_{25} + \Delta \alpha_{35} + \Delta \alpha_{45}) / 2$$

$$A_u : S_4 = \Delta T$$

$$B_{1g} : S_5 = (\Delta R_1 + \Delta R_4 - \Delta R_3 - \Delta R_2) / 2$$

$$S_6 = (\Delta \alpha_{15} + \Delta \alpha_{45} - \Delta \alpha_{35} - \Delta \alpha_{25}) / 2$$

$$B_{1u} : S_7 = (\Delta \omega' - \Delta \omega'') / \sqrt{2}$$

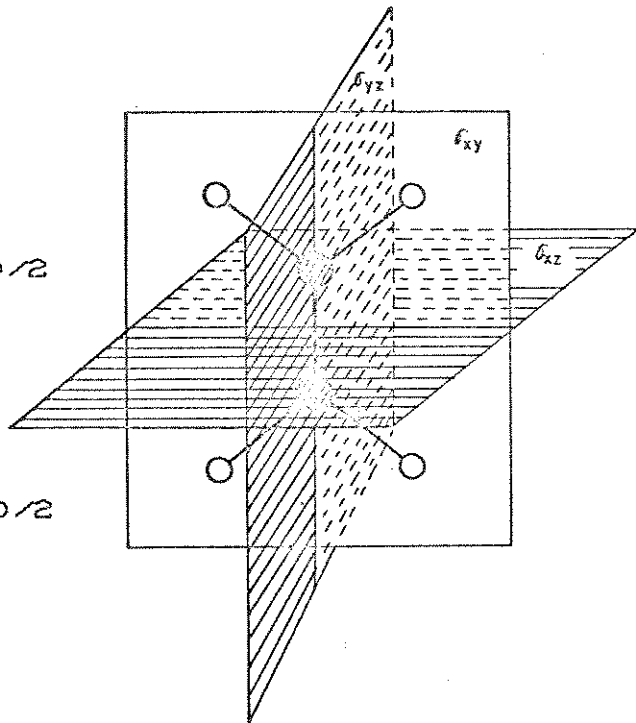
$$B_{2g} : S_8 = (\Delta \omega' + \Delta \omega'') / \sqrt{2}$$

$$B_{2u} : S_9 = (\Delta R_1 - \Delta R_4 + \Delta R_3 - \Delta R_2) / 2$$

$$S_{10} = (\Delta \alpha_{15} - \Delta \alpha_{45} + \Delta \alpha_{35} - \Delta \alpha_{25}) / 2$$

$$B_{3u} : S_{11} = (\Delta R_1 - \Delta R_4 - \Delta R_3 + \Delta R_2) / 2$$

$$S_{12} = (\Delta \alpha_{12} - \Delta \alpha_{34}) / \sqrt{2}$$



APÊNDICE 3

ESPECTROS

LISTA DE FIGURAS

| Compostos  | Agente "nuil" | Faixa Espectral                           |
|--|---------------|---|
| Fig. 1 : OCH, ORbH e CCsH  | - Fluorolube  | - 4000 a 1250 $\text{cm}^{-1}$ .....A-13  |
| Fig. 2 : OKP, ORbP e CCsP  | - Fluorolube  | - 4000 a 1250 $\text{cm}^{-1}$ .....A-13  |
| Fig. 3 : OCH, ORbH e CCsH  | - Nujol       | - 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ .....A-14   |
| Fig. 4 : OKP, ORbP e CCsP  | - Nujol       | - 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ .....A-14   |
| Fig. 5 : OCH, ORbH e CCsH  | - Nujol       | - 420 a 300 $\text{cm}^{-1}$ .....A-15    |
| Fig. 6 : OKP, ORbP e CCsP  | - Nujol       | - 400 a 300 $\text{cm}^{-1}$ .....A-15    |
| Fig. 7 : OCH, ORbH e CCsH  | - Nujol       | - 250 a 100 $\text{cm}^{-1}$ .....A-16    |
| Fig. 8 : OKP, ORbP e CCsP  | - Nujol       | - 400 a 100 $\text{cm}^{-1}$ .....A-16    |
| Fig. 9 : OCH, ORbH e CCsH  | - Nujol       | - 170 a 50 $\text{cm}^{-1}$ .....A-17     |
| Fig. 10: OKP, ORbP e CCsP  | - Nujol       | - 150 a 55 $\text{cm}^{-1}$ .....A-17     |
| Fig. 11: OCH, ORbH e CCsH  | - Nujol       | - 70 a 10 $\text{cm}^{-1}$ .....A-18      |
| Fig. 12: OKP e ORbP  | - Nujol       | - 70 a 10 $\text{cm}^{-1}$ .....A-18      |
| Fig. 13: Nujol, OCH com fonte de Global e OCH com fonte de arco de Mercúrio. |               | - 140 a 20 $\text{cm}^{-1}$ .....A-18     |
| Fig. 14: OKD e ORbD  | - Nujol       | - 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ . ...A-19   |
| Fig. 15: ORbPD   | - Nujol       | -.....400 a 70 $\text{cm}^{-1}$ .....A-19 |



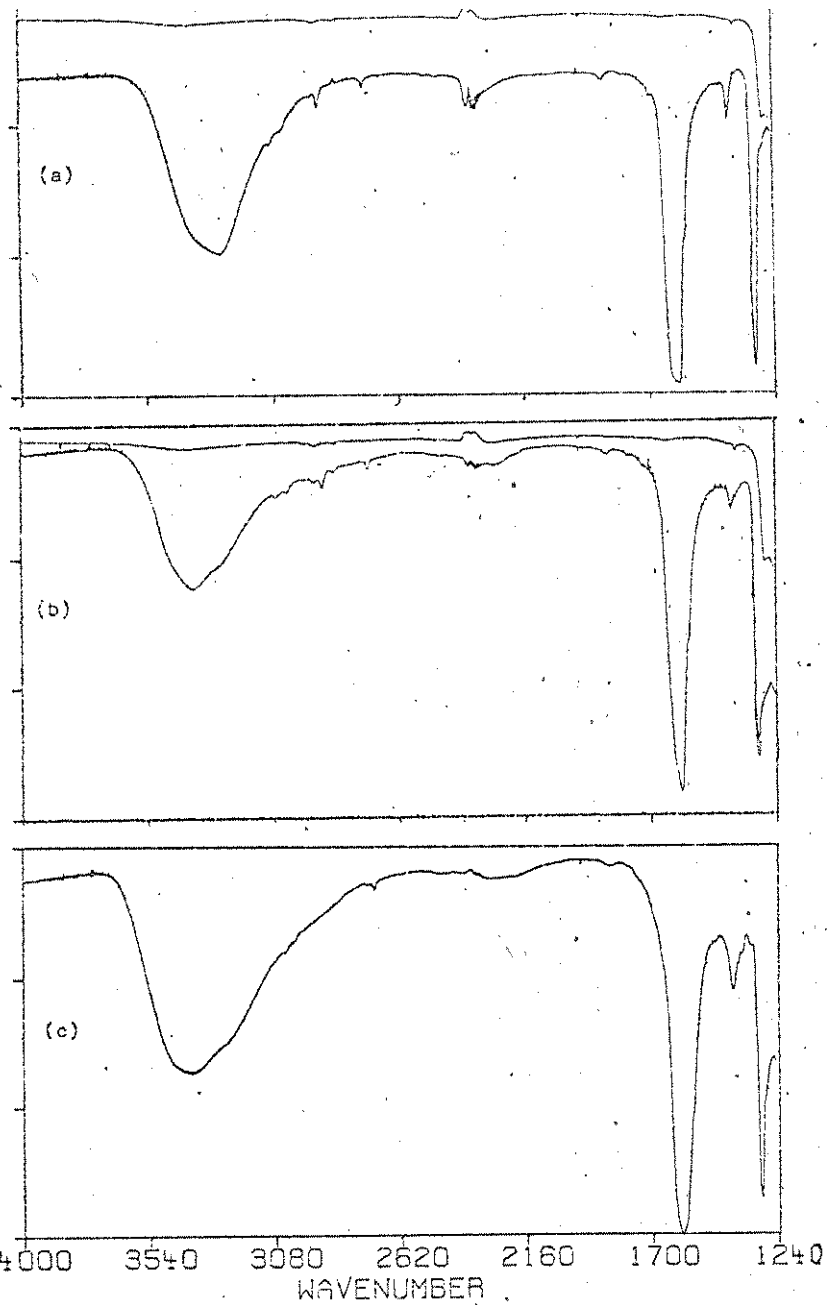


FIGURA 1

Oxalatos de Metais Alcalinos Monoidratados. Espectro Infravermelho  
(4000 - 1250  $\text{cm}^{-1}$ ): (a)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

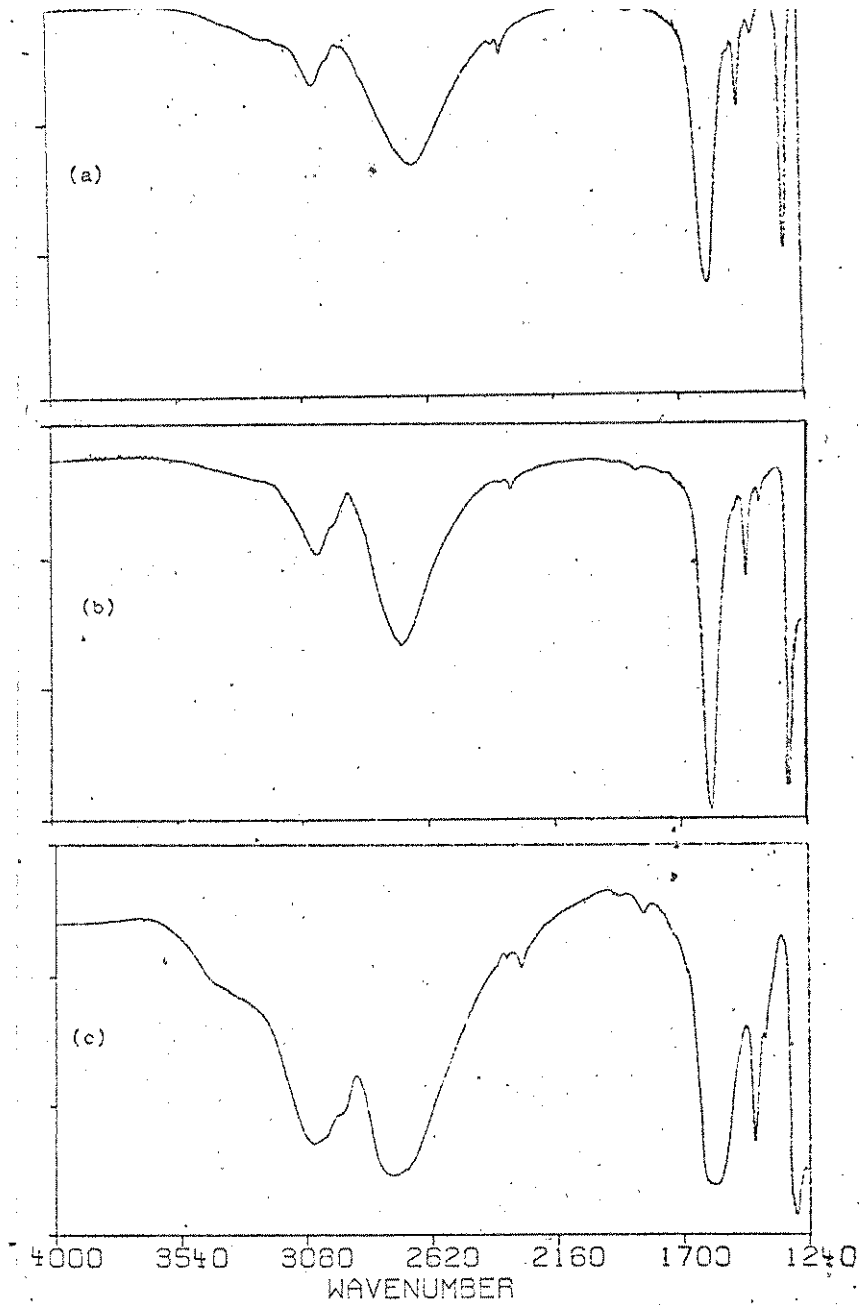


FIGURA 2

alatos de Metais Alcalinos Monoperidratados. Espectro Infravermelho  
(4000 - 1250  $\text{cm}^{-1}$ ): (a)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , (b)  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , (c)  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

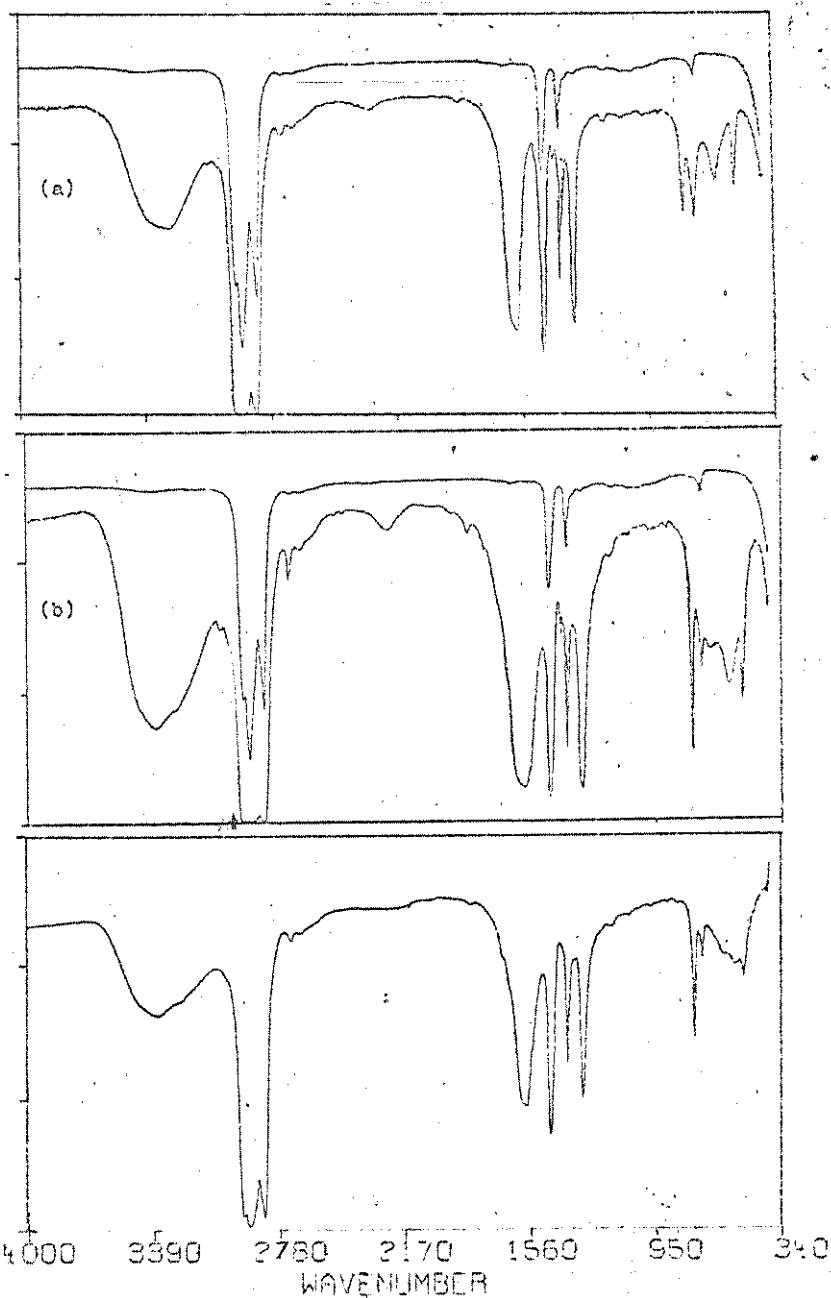


FIGURA 3

Oxalatos de Metais Alcalinos Monohidratados. Espectro Infravermelho  
(4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ ): (a)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

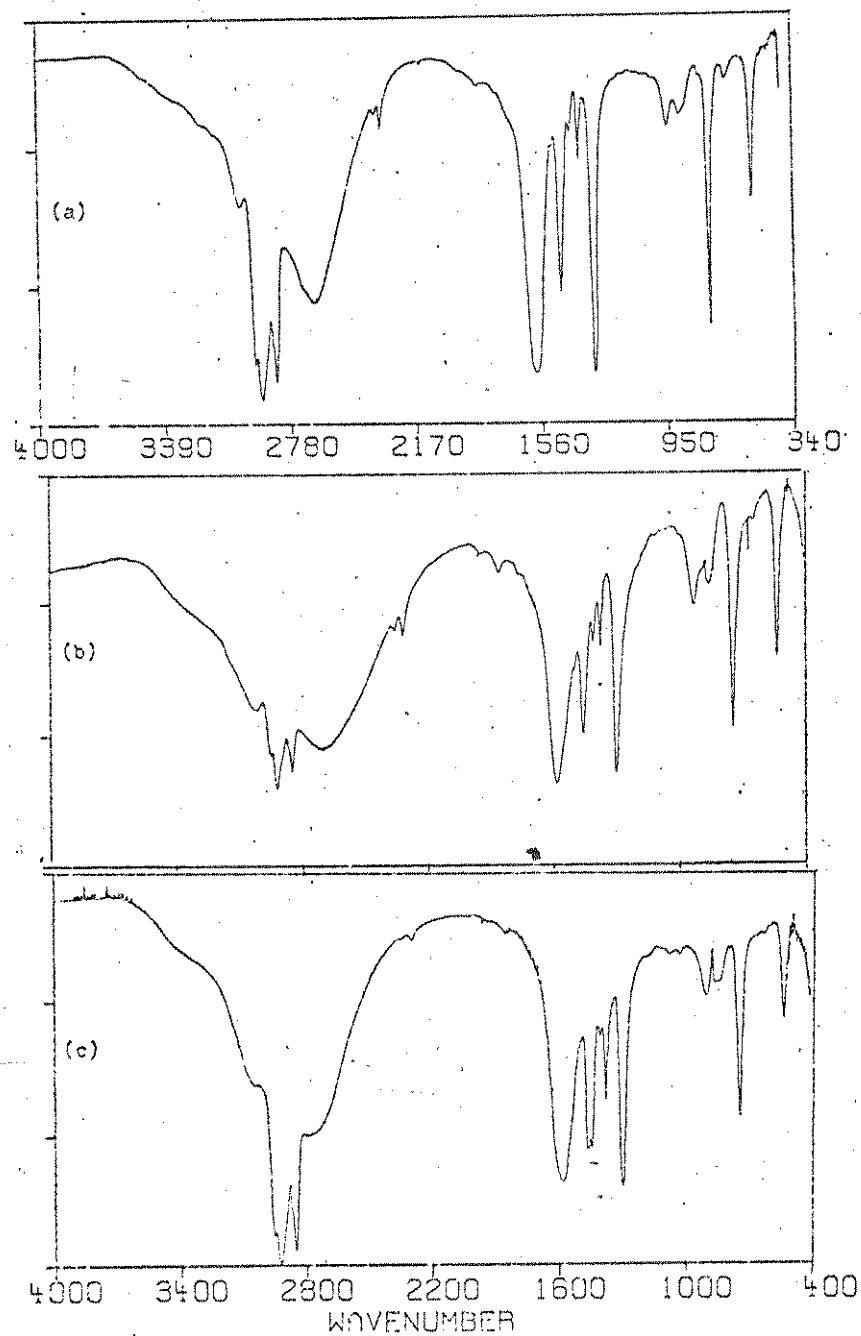


FIGURA 4

Oxalatos de Metais Alcalinos Monoperidratados. Espectro Infravermelho  
(4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ ): (a)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , (b)  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , (c)  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

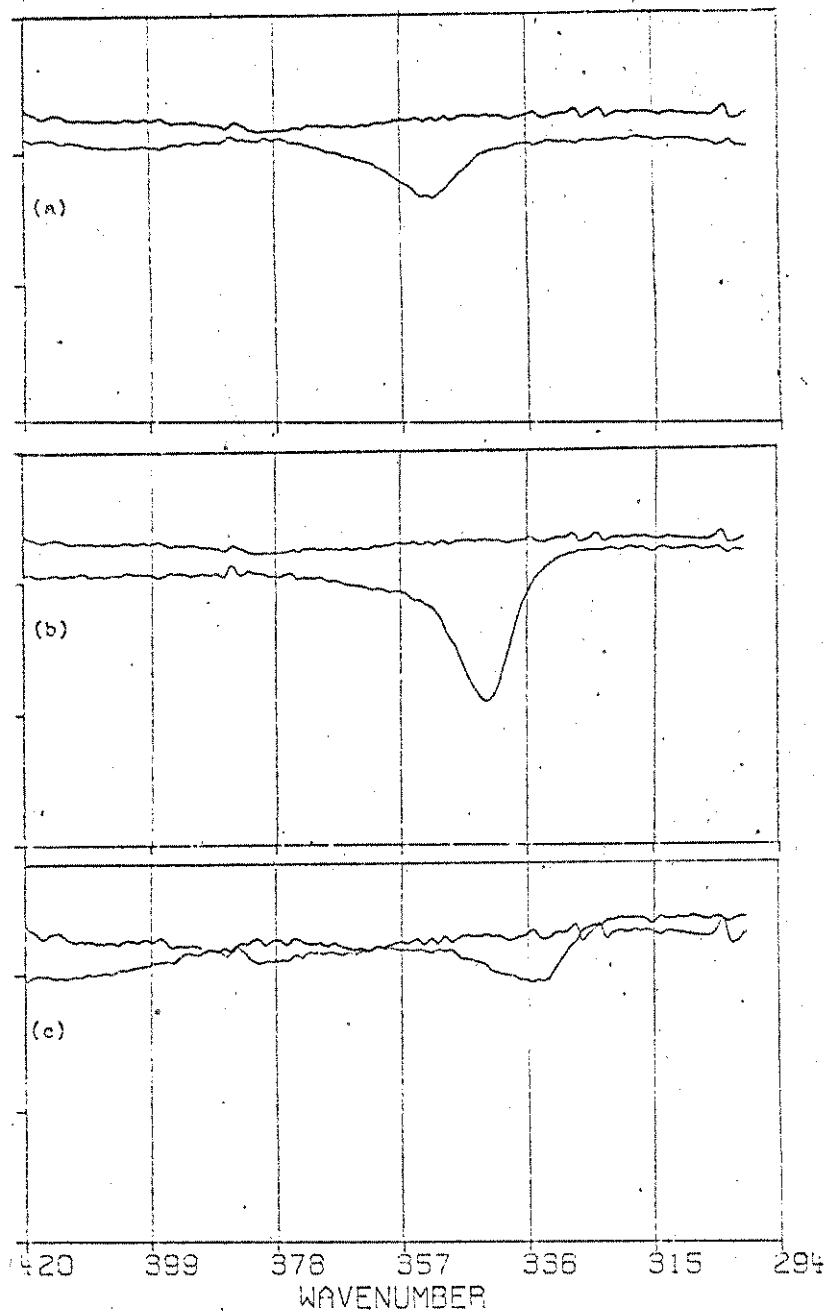


FIGURA 5

Oxalatos de Metais alcalinos Monoidratados. Espectro Infravermelho  
 (400 - 300  $\text{cm}^{-1}$ ): (a)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

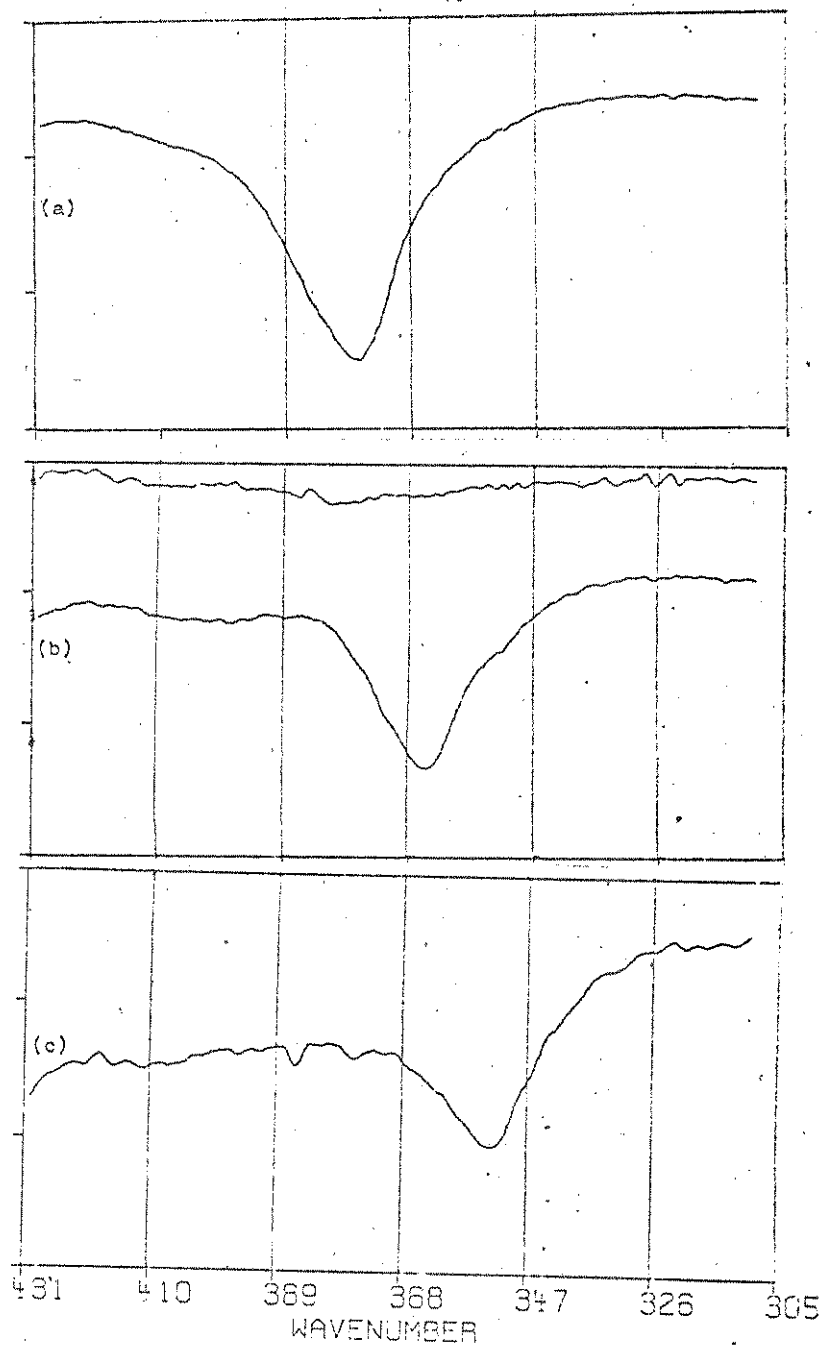


FIGURA 6

Oxalatos de Metais Alcalinos Monoperidratados. Espectro Infravermelho  
 (400 - 300  $\text{cm}^{-1}$ ): (a)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

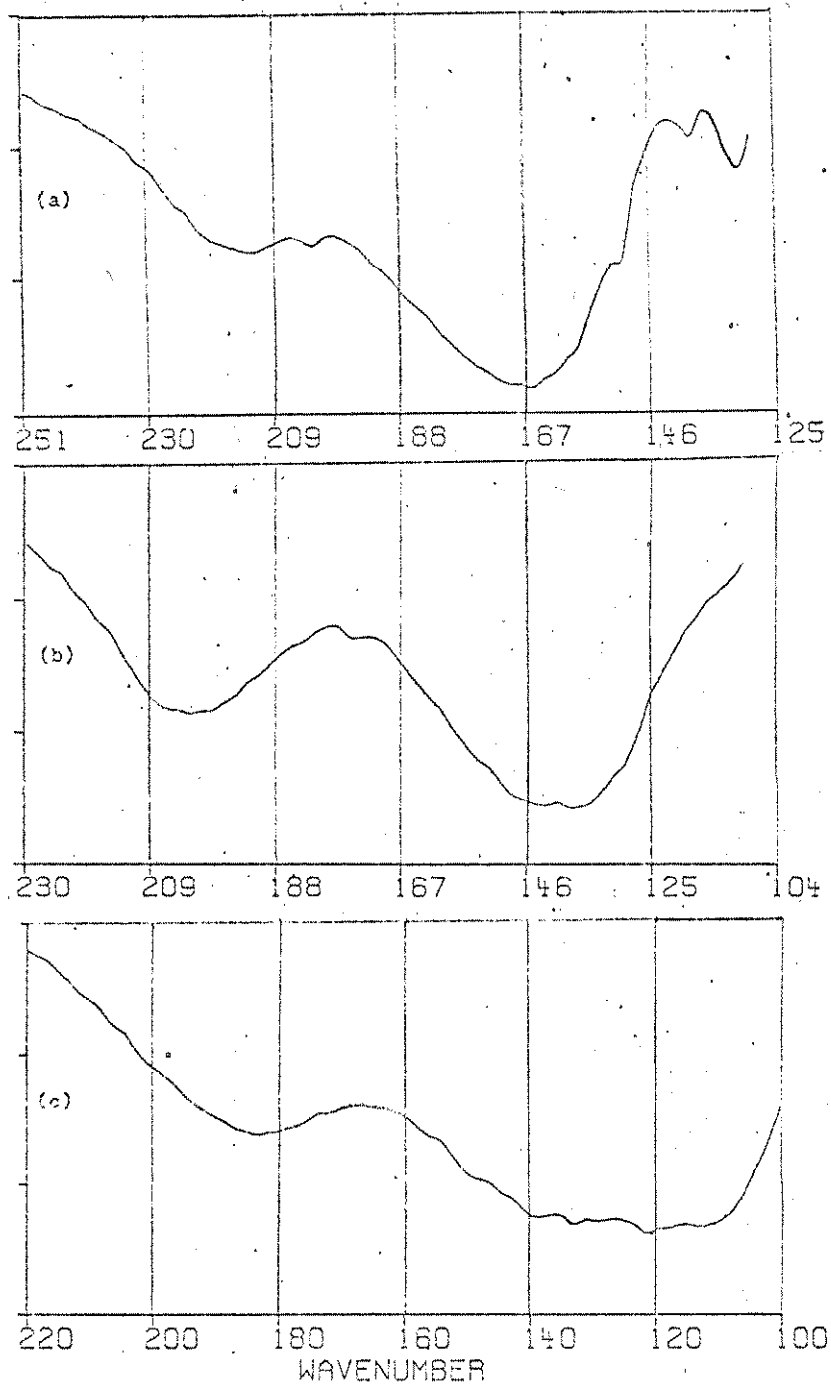


FIGURA 7

Oxalatos de Metais Alcalinos Monoidratados. Espectro Infravermelho

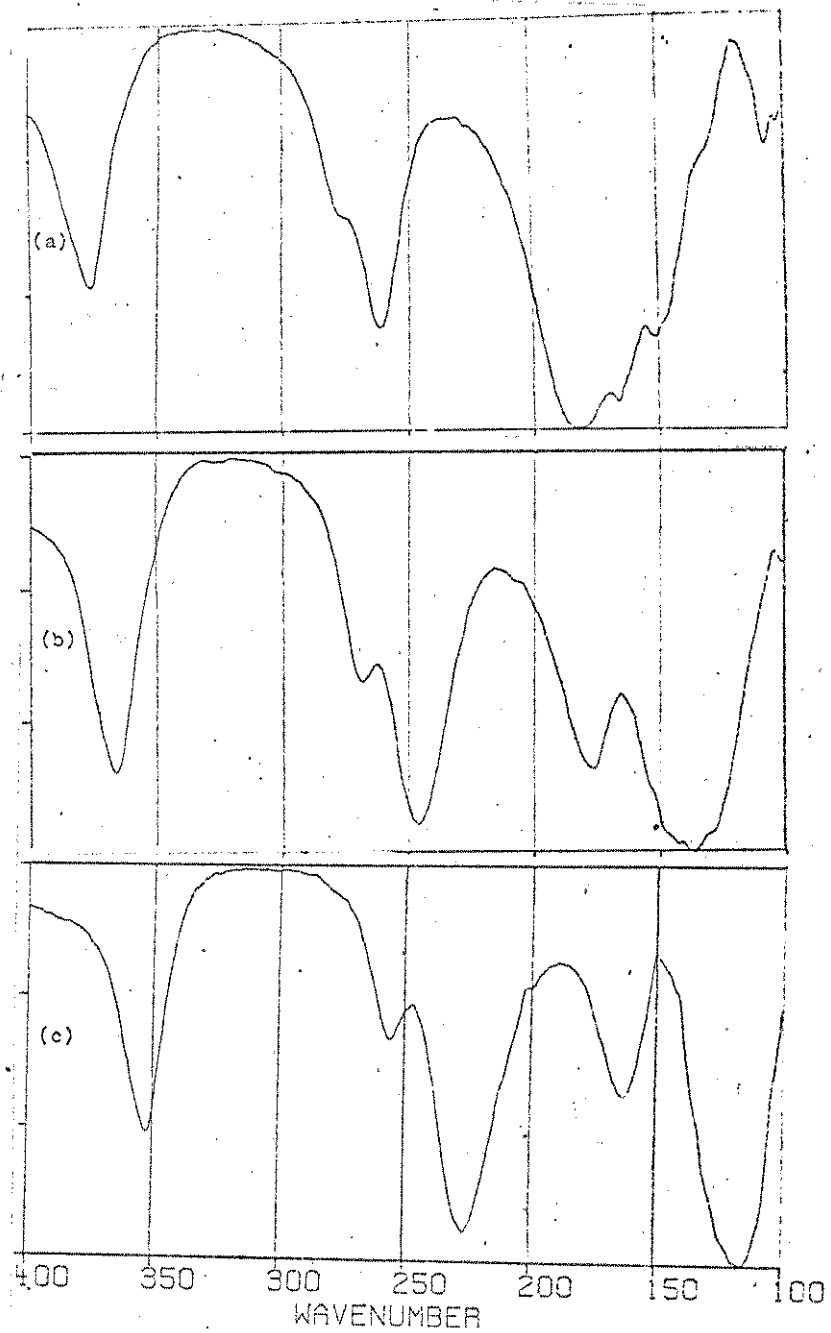


FIGURA 8

Oxalatos de Metais Alcalinos Monoperidratados. Espectro Infravermelho  
(400 - 100  $\text{cm}^{-1}$ ): (a)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A-17

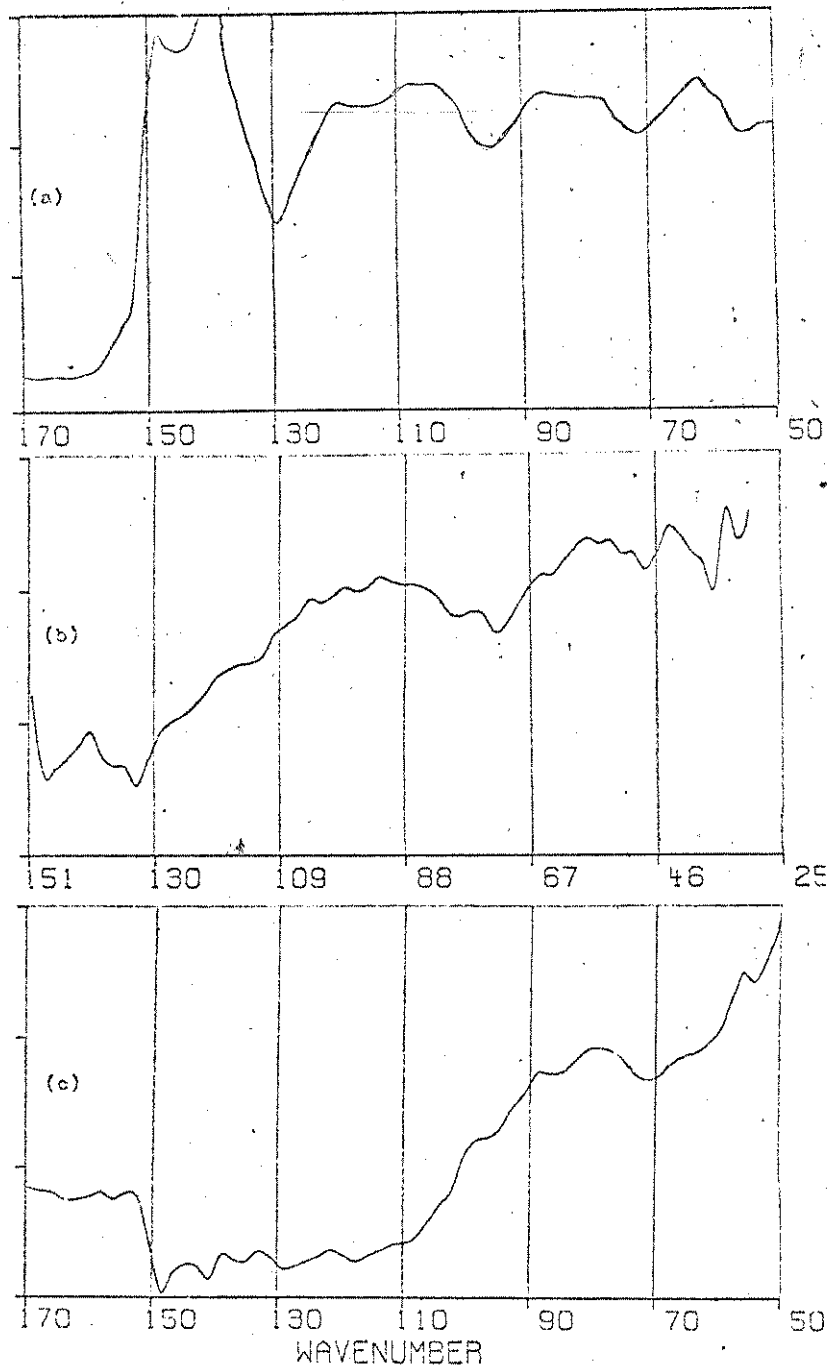


FIGURA 9

Oxalatos de Metais Alcalinos Monoidratados. Espectro Infravermelho (170 - 50  $\text{cm}^{-1}$ ): (a)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

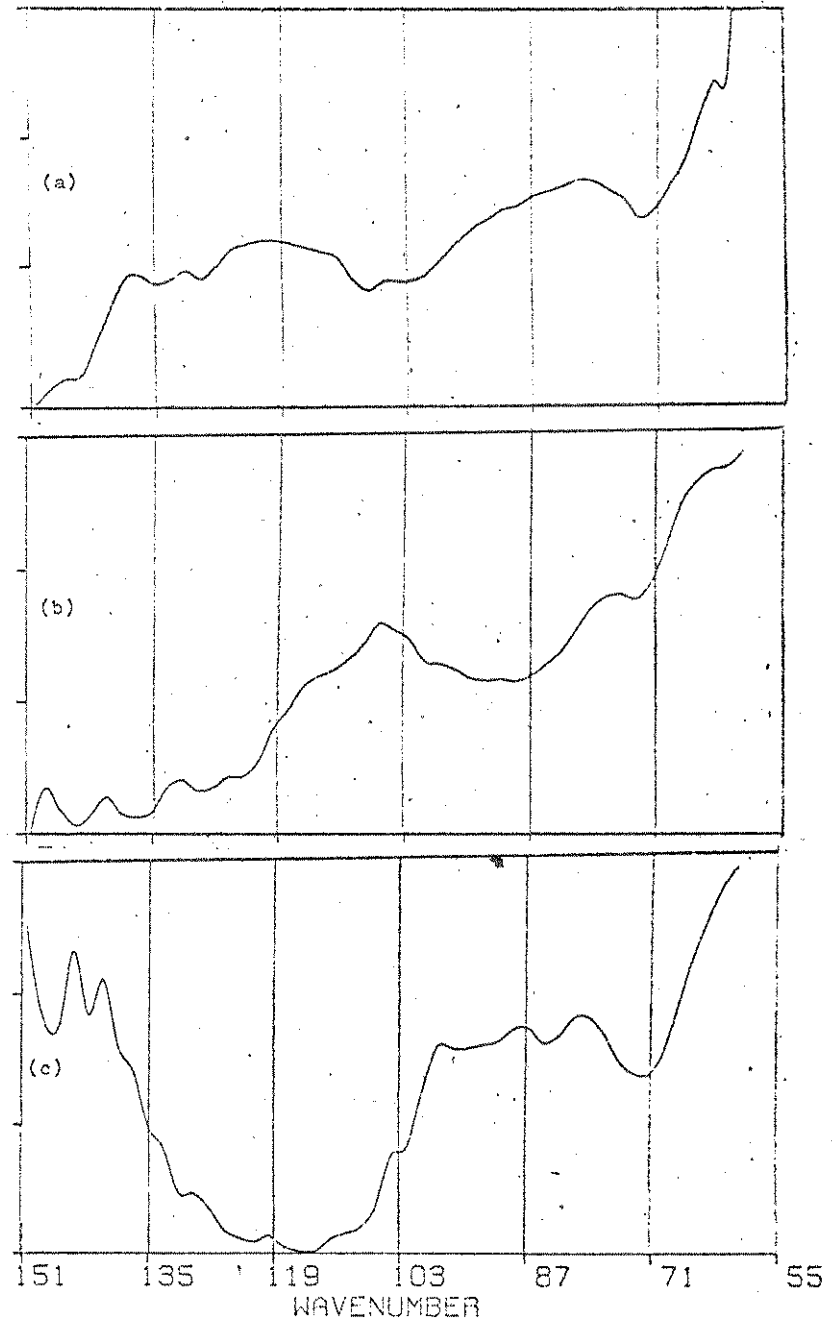


FIGURA 10

Oxalatos de Metais Alcalinos Monoperidratados. Espectro Infravermelho (150 - 50  $\text{cm}^{-1}$ ): (a)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , (b)  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , (c)  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

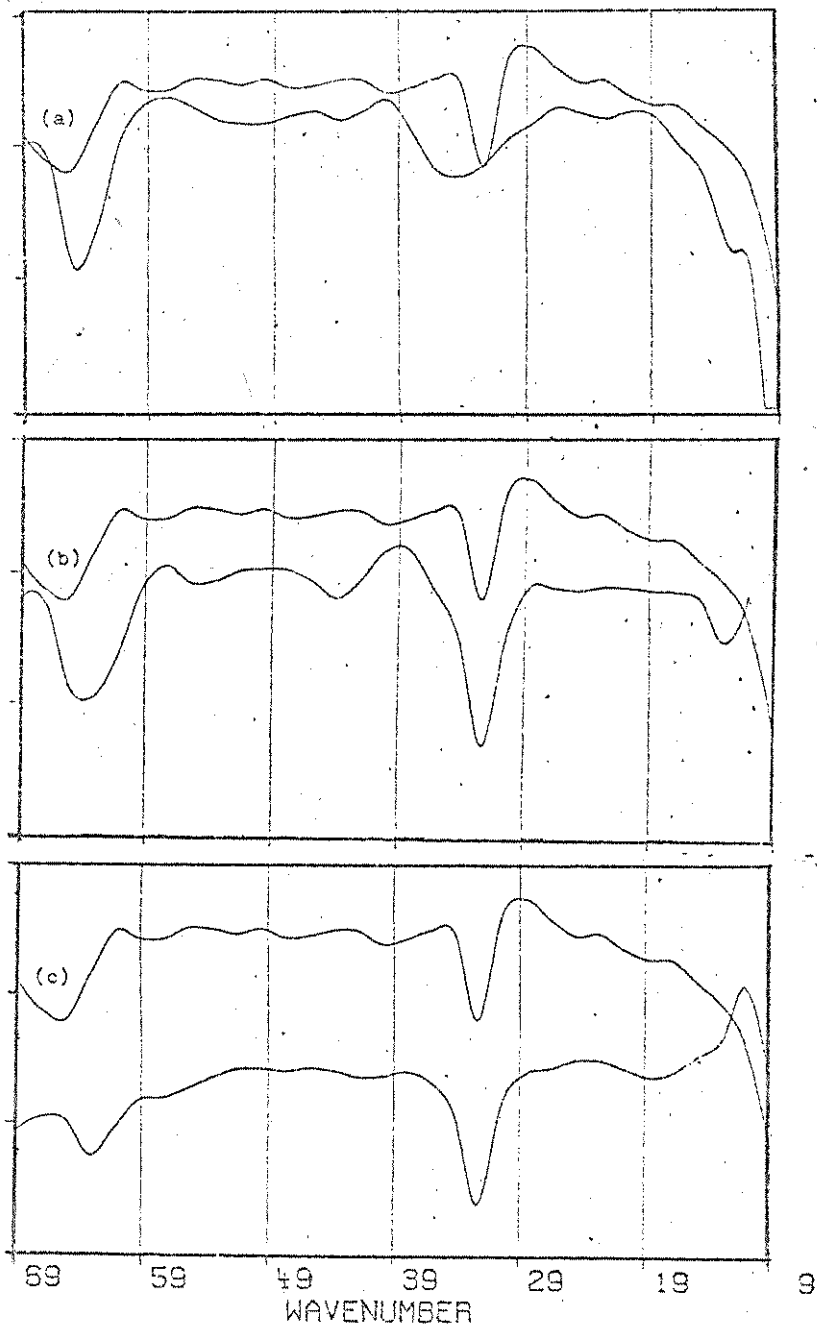


FIGURA 11

Oxalatos de Metais Alcalinos Monoidratados. Espectro Infravermelho  
(70 - 10  $\text{cm}^{-1}$ ): (a)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

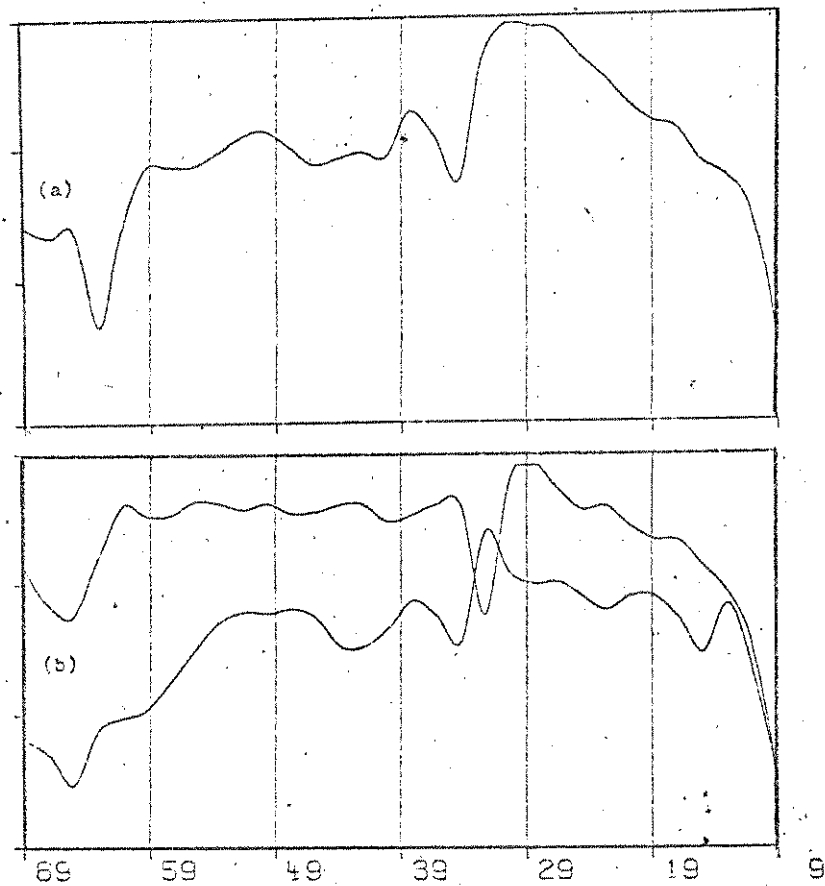


FIGURA 12

Oxalatos de Metais Alcalinos Monoperidratados. Espectro Infravermelho  
(70 - 10  $\text{cm}^{-1}$ ): (a)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , (b)  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

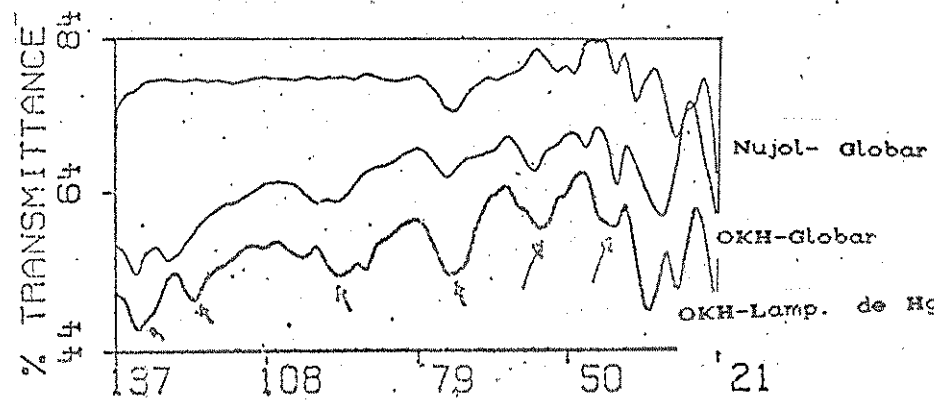


Figura 13: (a) "Nujol", (b)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  \ Globar e

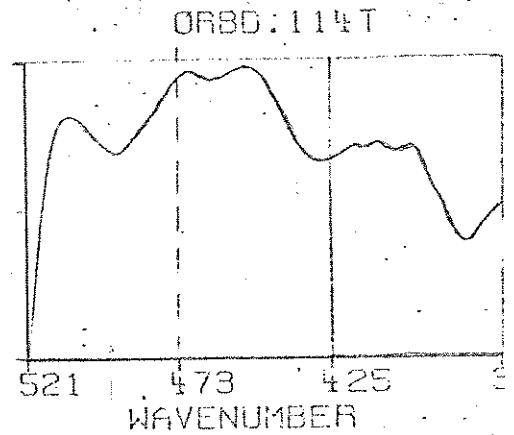
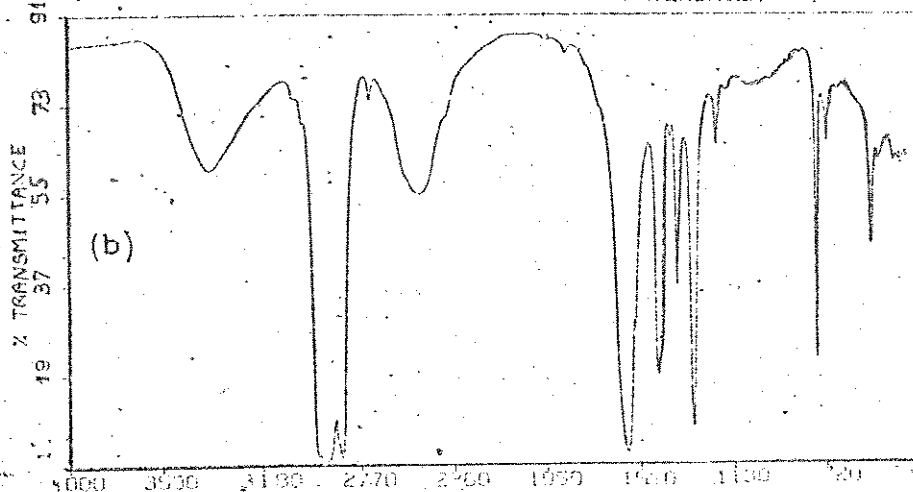
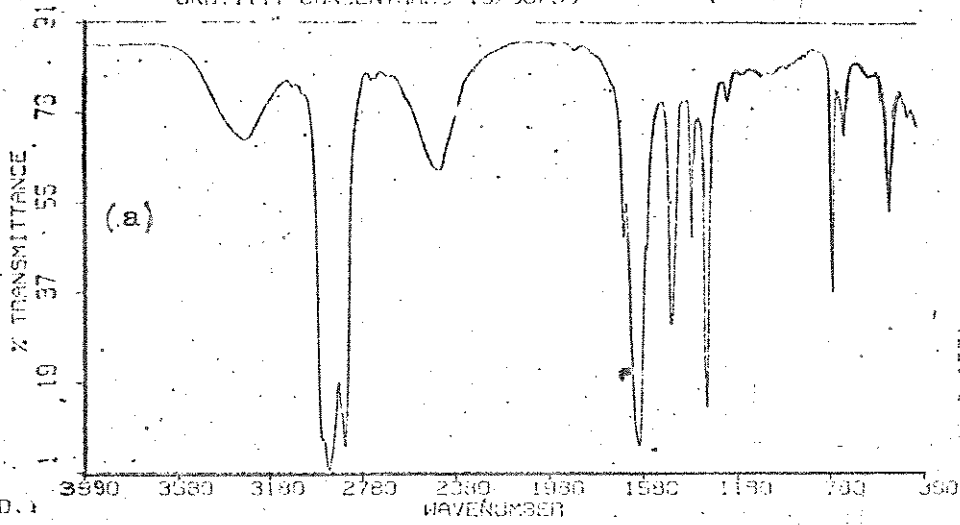


Figura 14: Espectros do (a)  $K_2C_2O_4 \cdot D_2O$  e (b)  $Rb_2C_2O_4 \cdot D_2O$ .

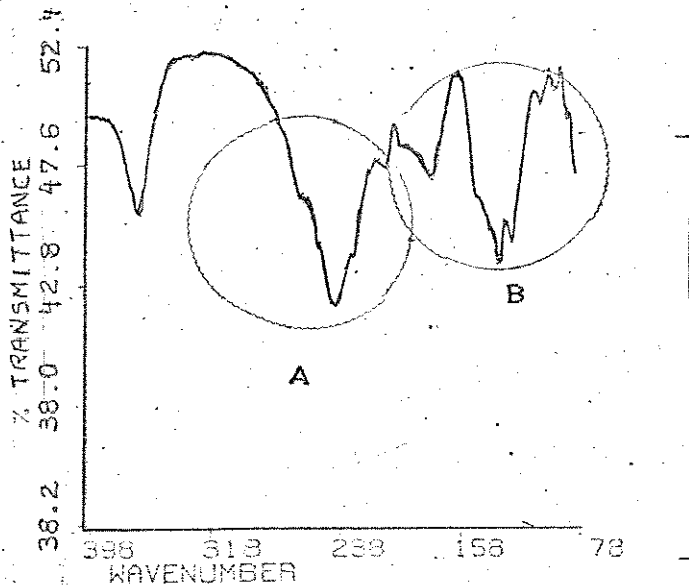
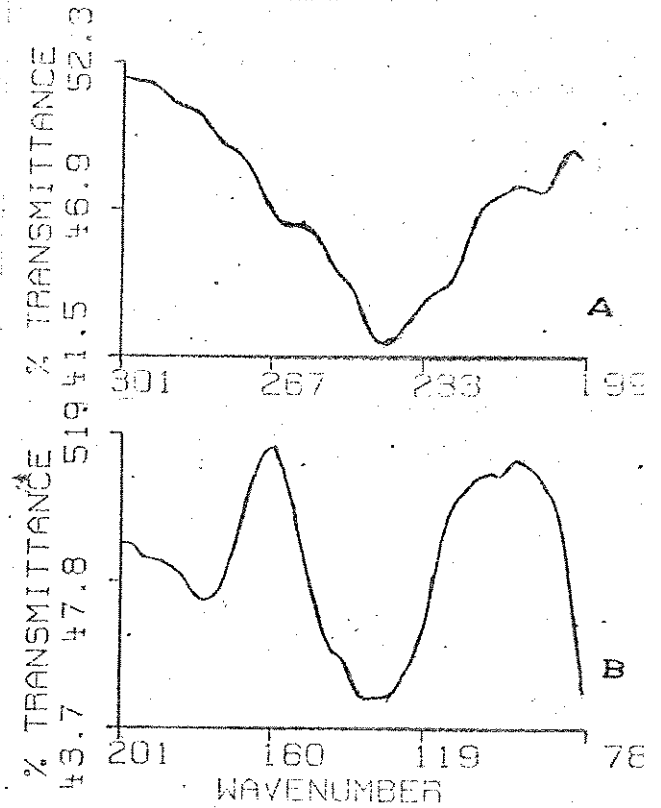


Figura 15: Espectro do  $Rb_2C_2O_4 \cdot D_2O$ .



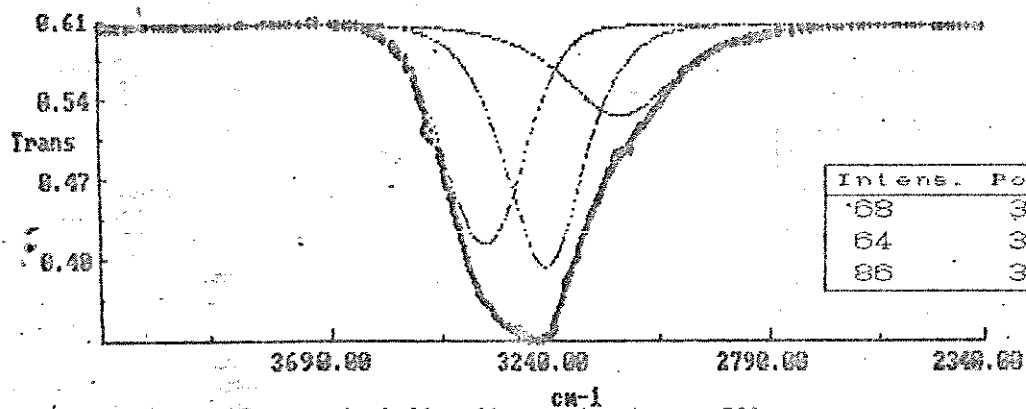
APENDICE 4

DECONVOLUÇÃO DE BANDAS

SÉRIE O

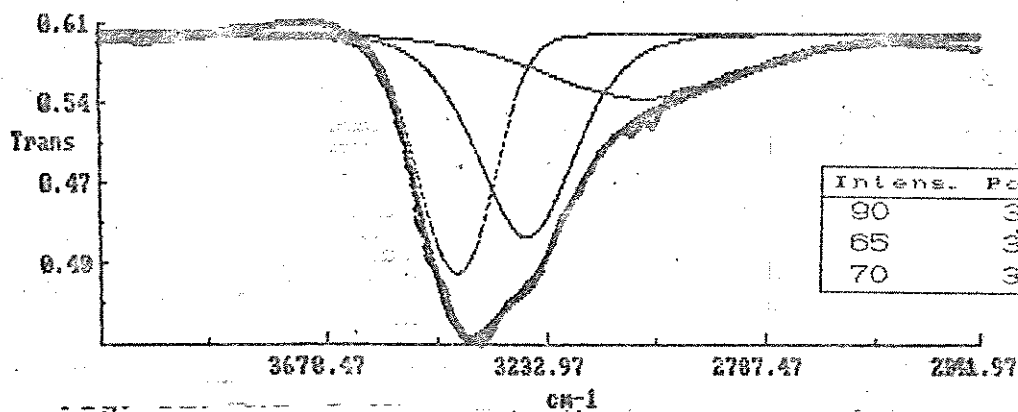
Deconvolução de Bandas na Região de Absorção do Estiramento O-H, no OKH e ORbH.

OKH-1



| Intens. | Posicao | Largura | Forma |
|---------|---------|---------|-------|
| 68      | 3373    | 182     | .46   |
| 64      | 3247    | 173     | .64   |
| 86      | 3089    | 253     | .66   |

ORbH-1



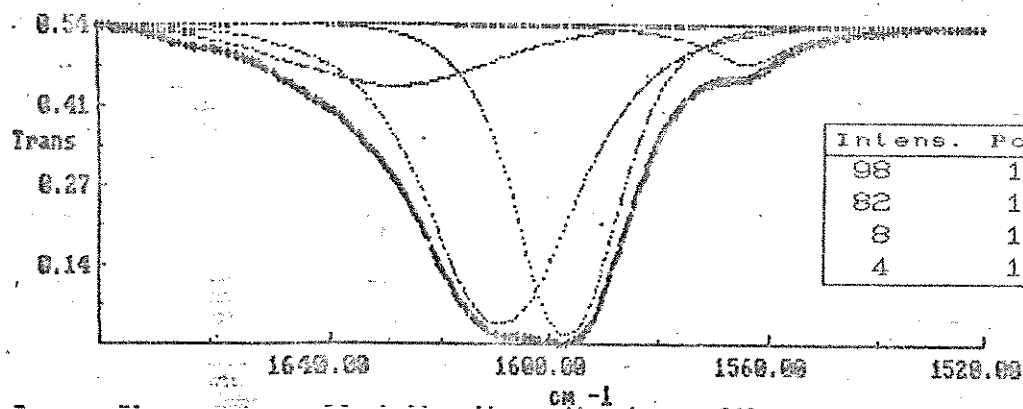
| Intens. | Posicao | Largura | Forma |
|---------|---------|---------|-------|
| 90      | 3029    | 462     | .50   |
| 65      | 3415    | 168     | .17   |
| 70      | 3272    | 220     | .59   |



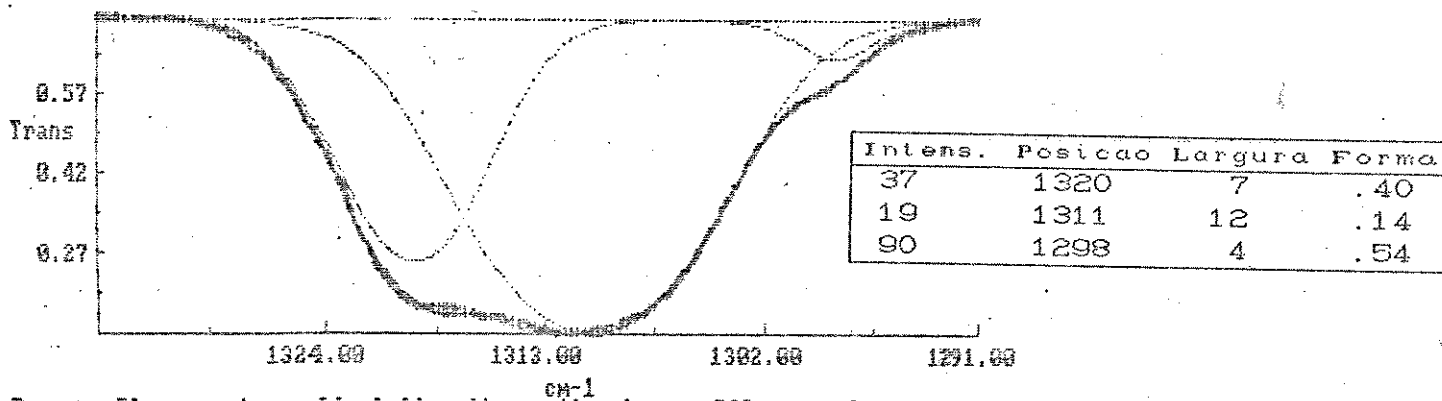
SÉRIE I

Deconvolução de Bandas na Região de Absorção das Vibrações Internas do Ion Oxalato, no OKH.

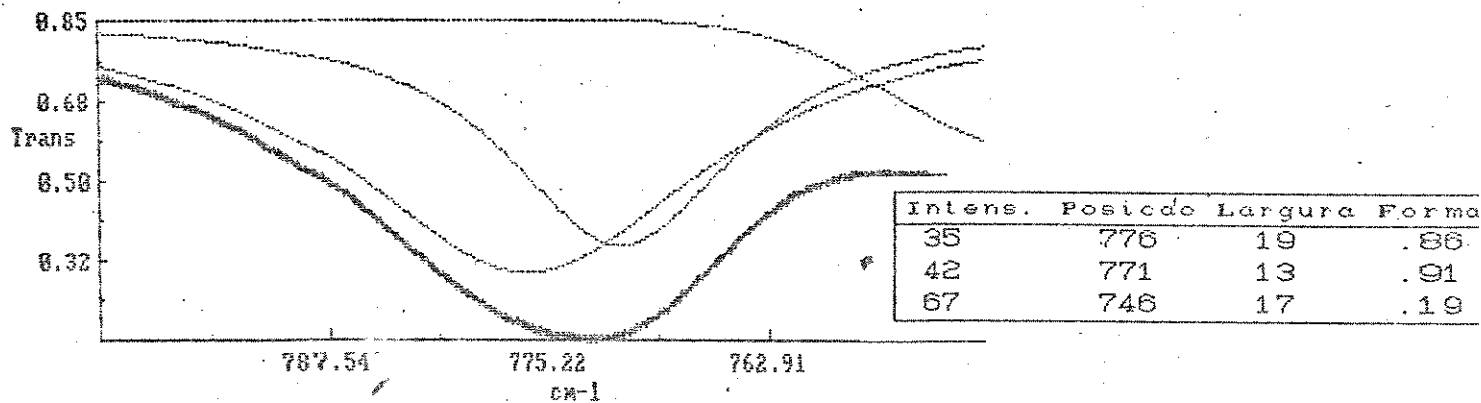
OKH1



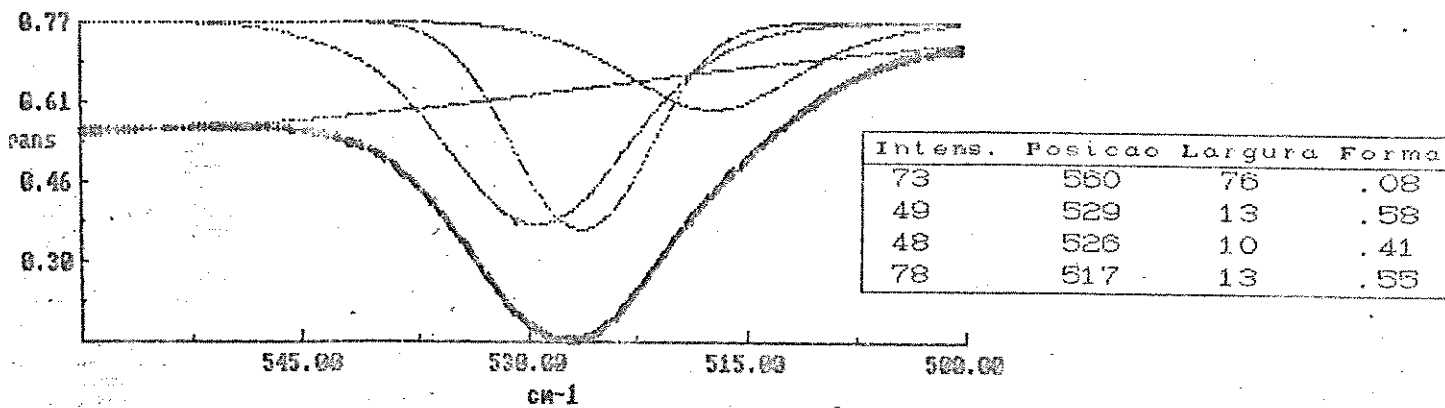
OKH2



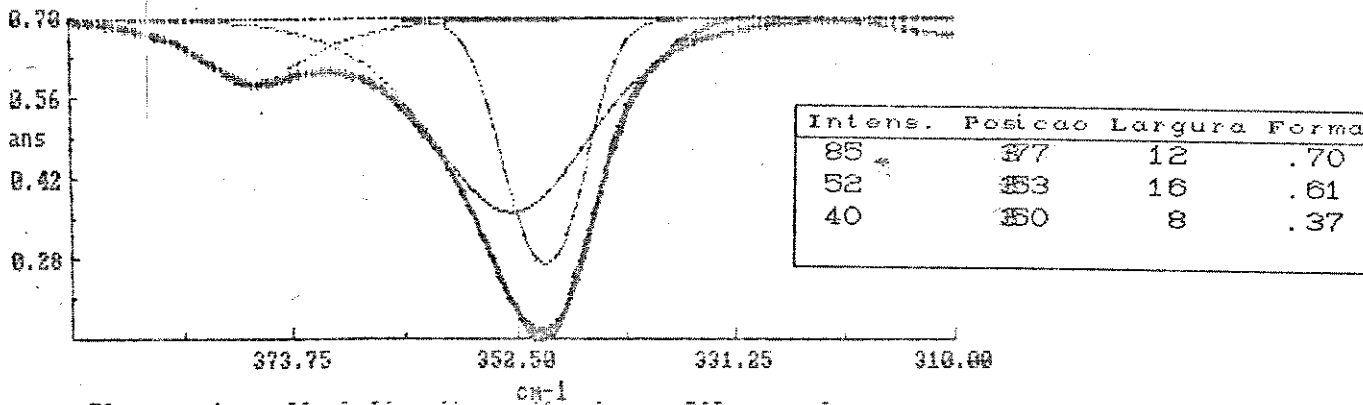
OKH3



OK4



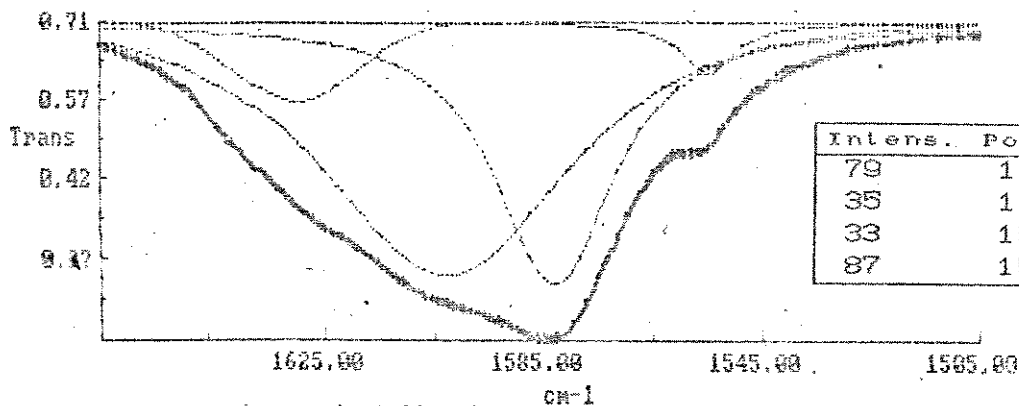
H5



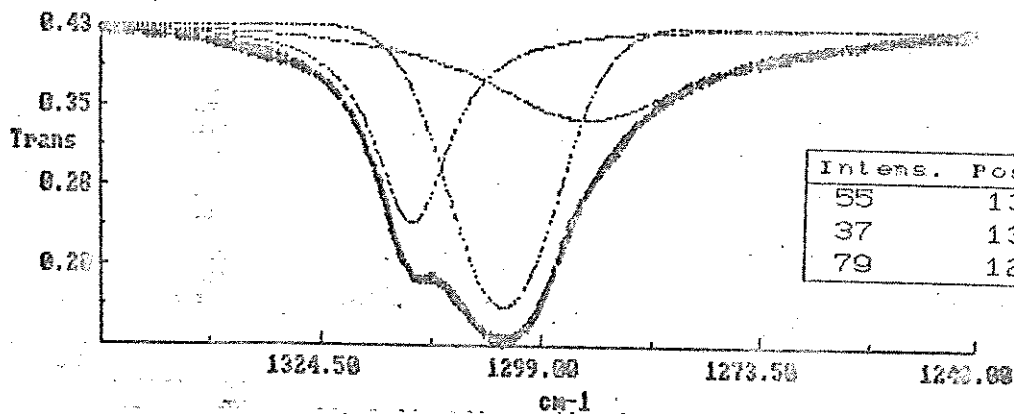
SÉRIE II

Deconvolução de Bandas na Região de Absorção das Vibrações Internas do Ion Oxalato, no ORbH.

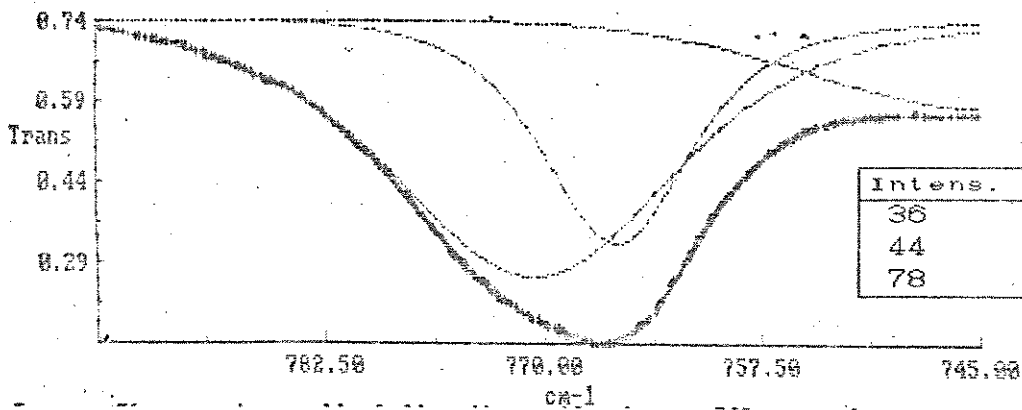
ORbH1



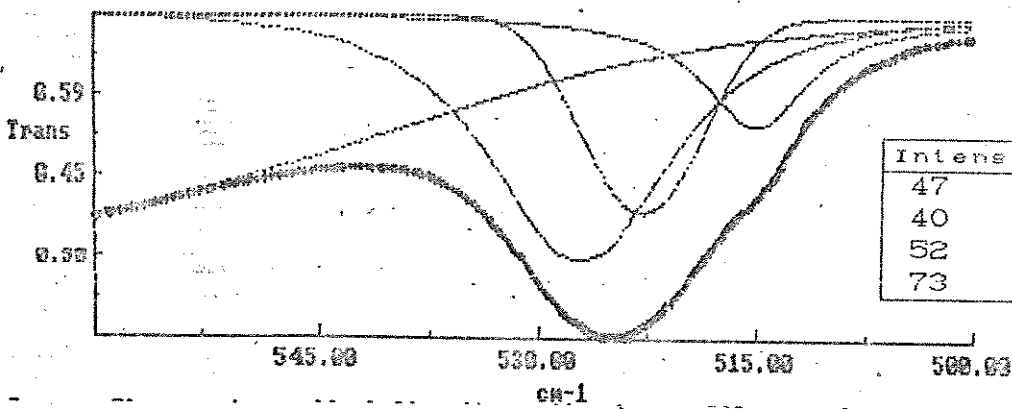
ORbH2



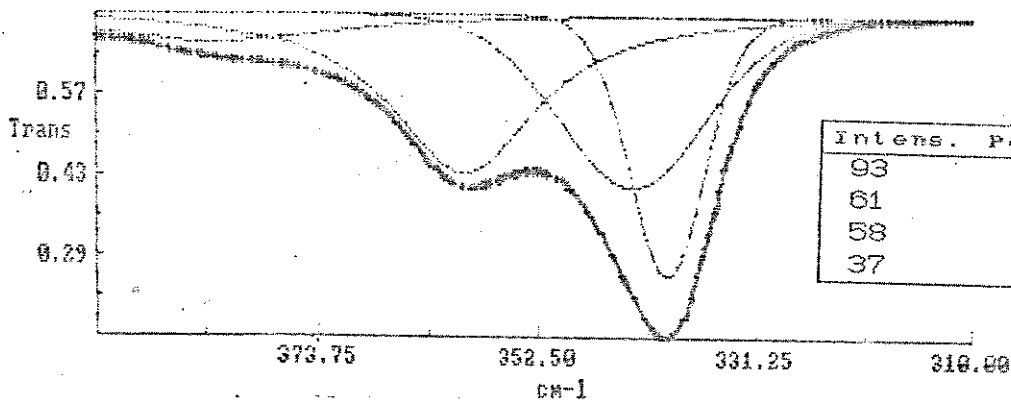
ORLN3



ORLN4



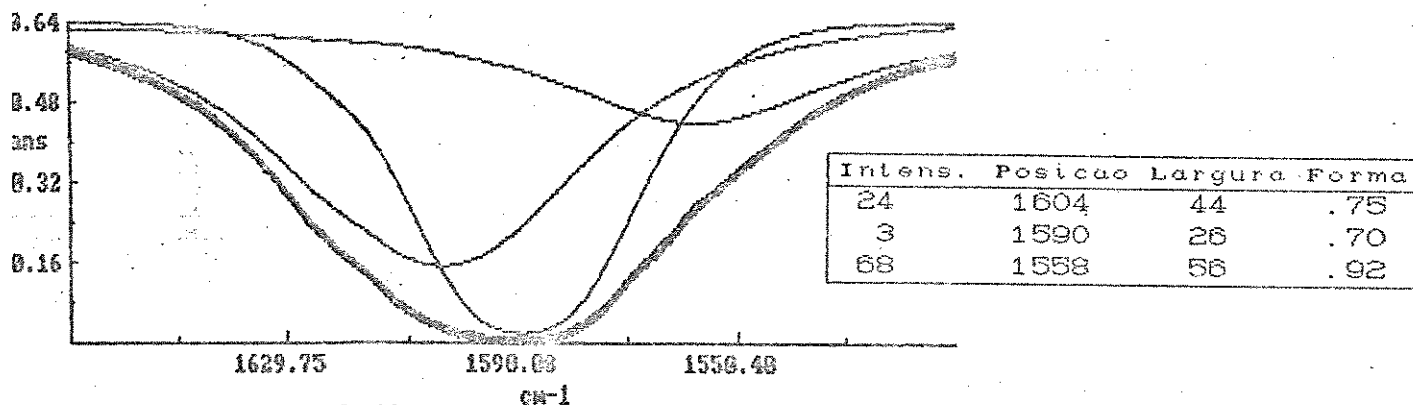
ORLN5



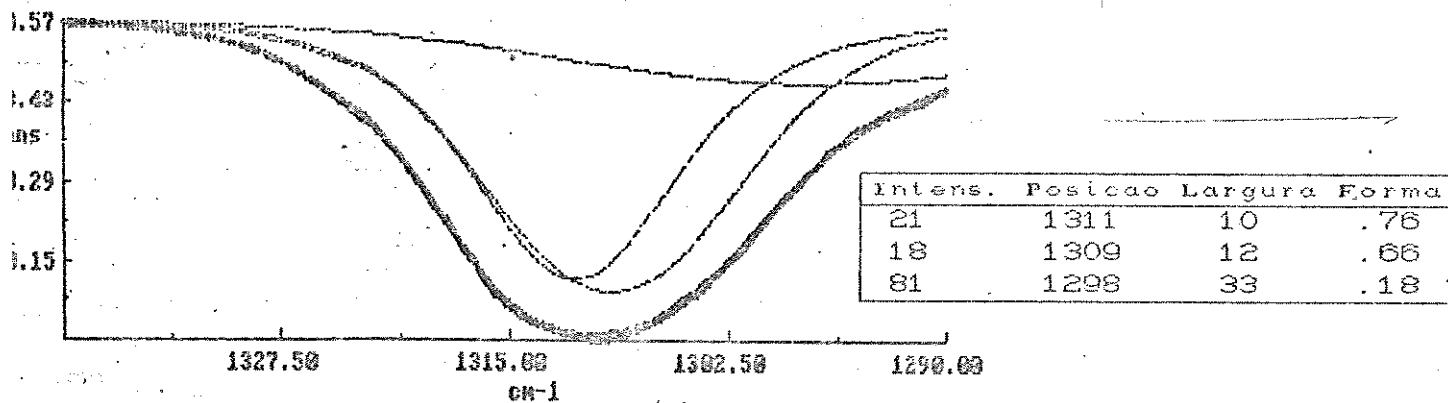
SERIE III

Deconvolução de Bandas na Região de Absorção das Vibrações Internas do Ion Oxalato, no OKP.

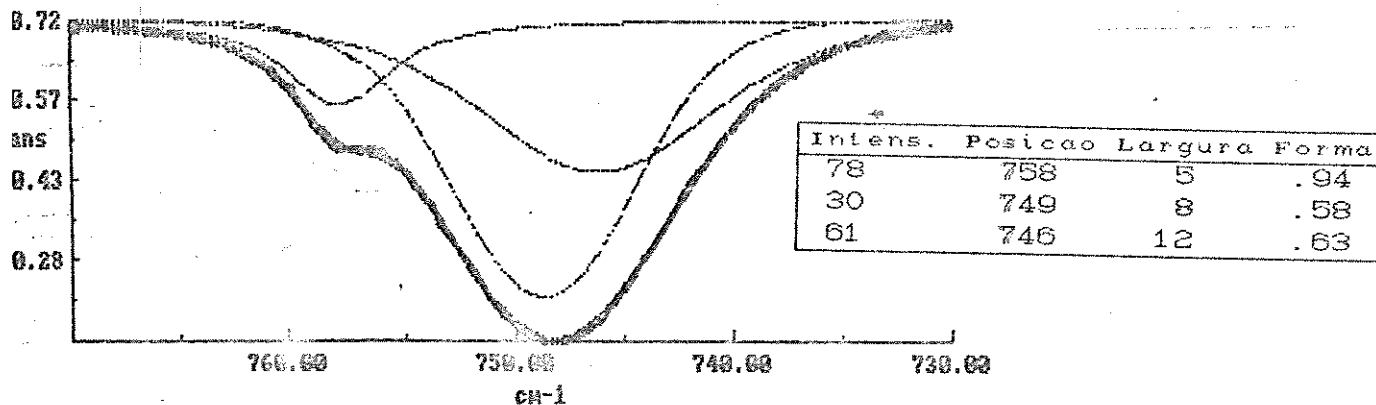
P1



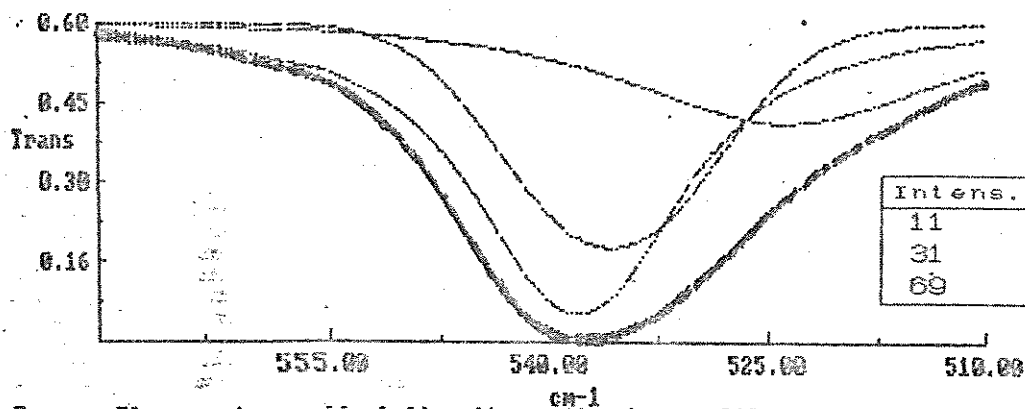
P2



P3

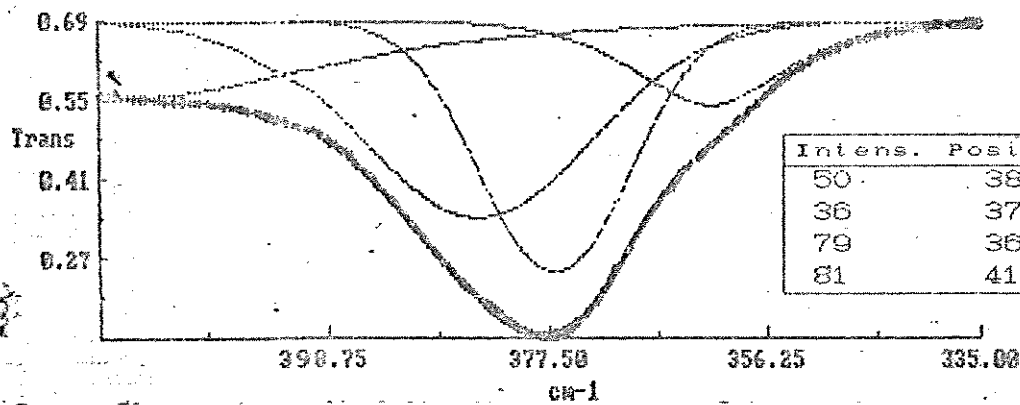


OKP4



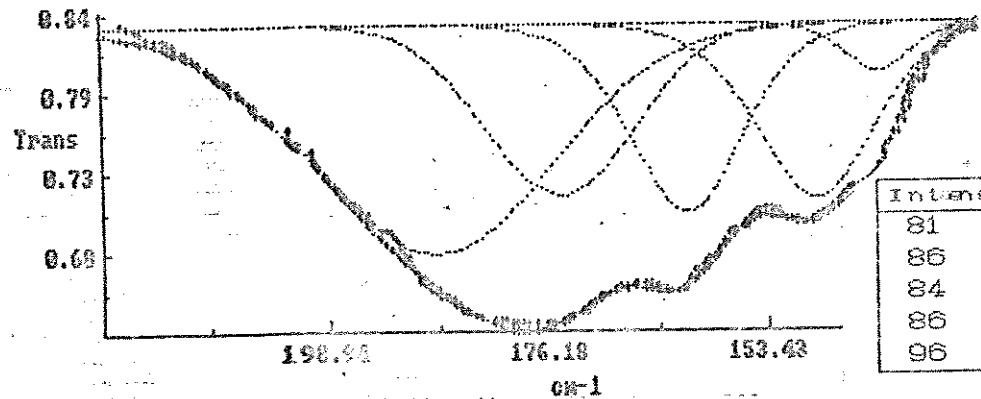
| Intens. | Posicao | Largura | Forma |
|---------|---------|---------|-------|
| 11      | 538     | 10      | .89   |
| 31      | 536     | 14      | .47   |
| 69      | 524     | 23      | .76   |

OKP5



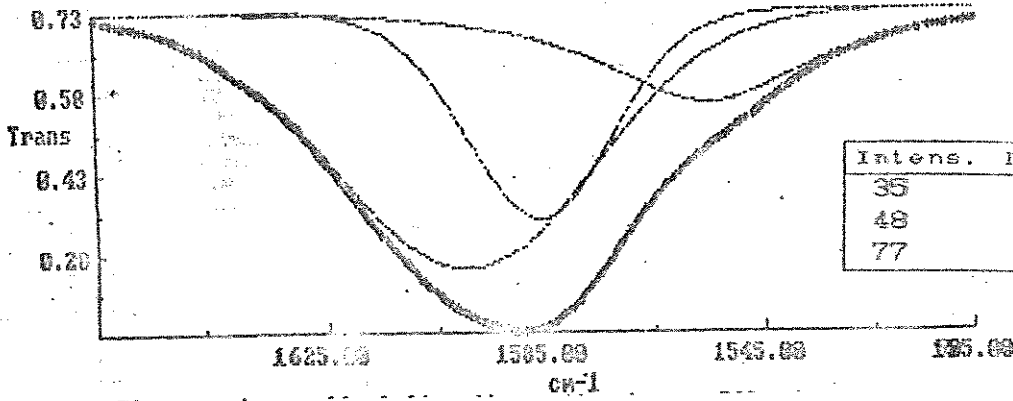
| Intens. | Posicao | Largura | Forma |
|---------|---------|---------|-------|
| 50      | 384     | 23      | .50   |
| 36      | 377     | 14      | .48   |
| 79      | 362     | 16      | .63   |
| 81      | 415     | 38      | .71   |

OKP6



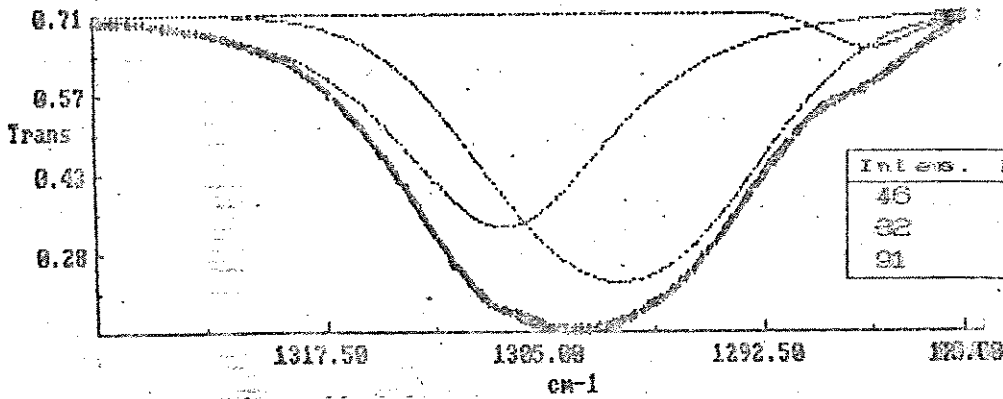
| Intens. | Posicao | Largura | Forma |
|---------|---------|---------|-------|
| 81      | 188     | 28      | .42   |
| 86      | 175     | 18      | .27   |
| 84      | 162     | 13      | .57   |
| 86      | 148     | 14      | .56   |
| 96      | 142     | 8       | .58   |

ORLP1



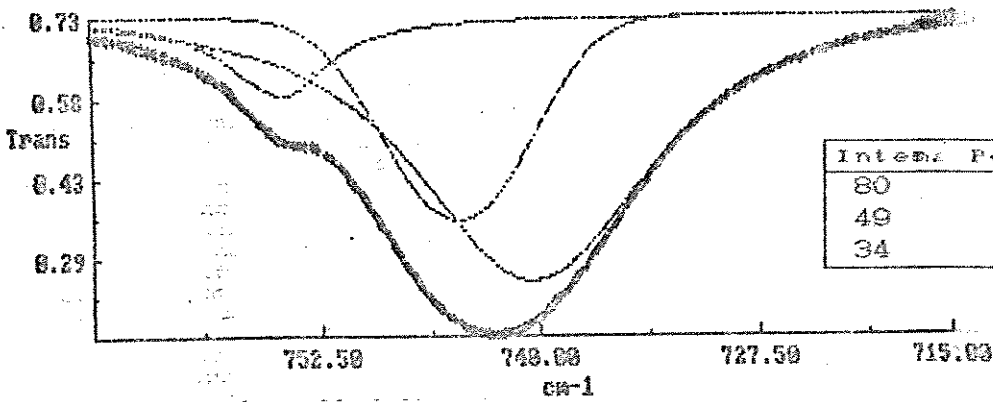
| Intens. | Posicao | Largura | Forma |
|---------|---------|---------|-------|
| 35      | 1600    | 47      | .52   |
| 48      | 1586    | 28      | .55   |
| 77      | 1555    | 42      | .77   |

ORLP2



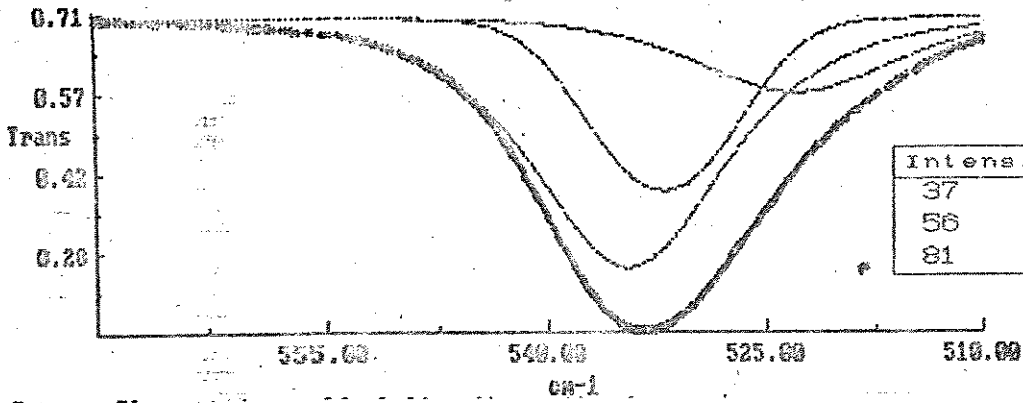
| Intens. | Posicao | Largura | Forma |
|---------|---------|---------|-------|
| 46      | 1307    | 12      | .72   |
| 32      | 1301    | 14      | .45   |
| 91      | 1286    | 6       | .28   |

ORLP3



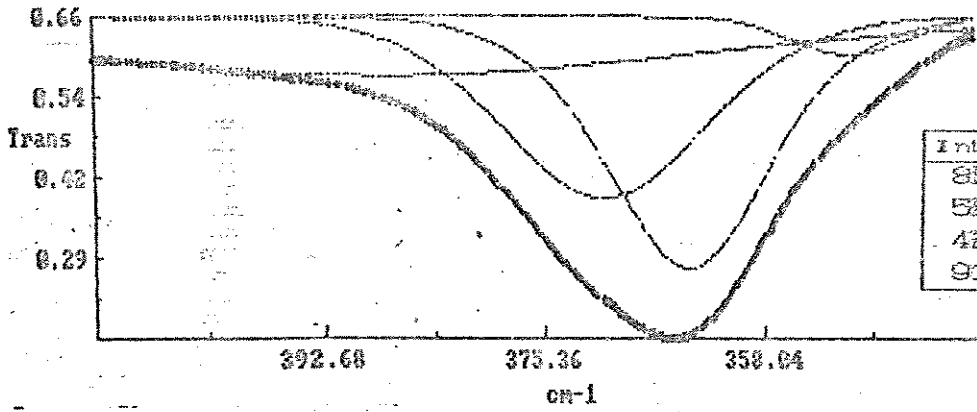
| Intens. | Posicao | Largura | Forma |
|---------|---------|---------|-------|
| 80      | 755     | 6       | .99   |
| 49      | 745     | 9       | .36   |
| 34      | 740     | 12      | .79   |

ORBP4



| Intens. | Posicao | Largura | Forma |
|---------|---------|---------|-------|
| 37      | 534     | 12      | .75   |
| 56      | 532     | 11      | .34   |
| 81      | 523     | 15      | .60   |

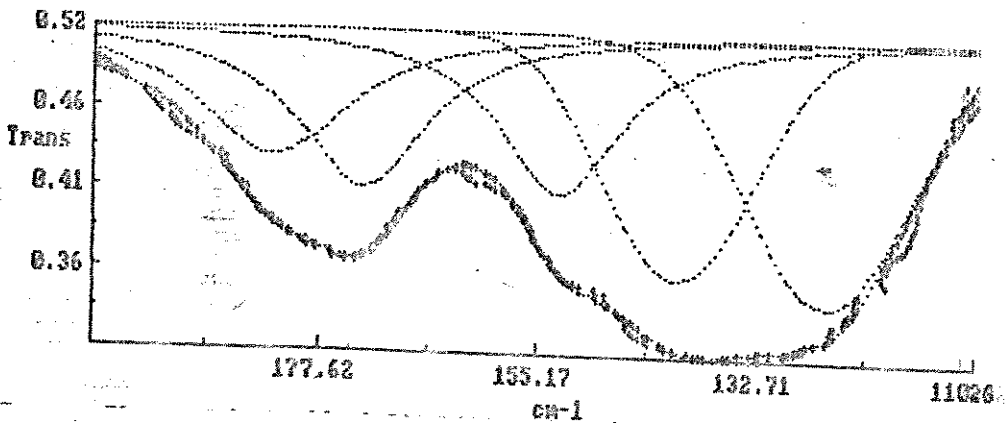
ORBP5



| Intens. | Posicao | Largura | Forma |
|---------|---------|---------|-------|
| 85      | 388     | 60      | .40   |
| 58      | 370     | 17      | .50   |
| 42      | 364     | 13      | .60   |
| 91      | 351     | 11      | .20   |

| Intens. | Posicao | Largura | Forma |
|---------|---------|---------|-------|
| 85      | 182     | 17      | .94   |
| 81      | 173     | 15      | .99   |
| 80      | 153     | 14      | .97   |

ORBP6





## APÊNDICE 5

### INSTRUMENTOS INTERFEROMÉTRICOS

#### 5.1. Vantagens dos Instrumentos Interferométricos

Dentre as principais vantagens dos instrumentos interferométricos sobre os instrumentos dispersivos, destacamos: vantagem de Fellget, vantagem de Jaquinot e vantagem de Connes (39-42). Estas vantagens são obtidas em função exclusiva da implementação dos interferômetros e dos lasers ao desenho do sistema.

A vantagem de Fellget ("multiplex advantage") é a mais importante sobre os instrumentos dispersivos. Consiste na possibilidade de colher a informação de uma faixa espectral completa através do interferograma, no mesmo tempo que gastaria um instrumento espectrométrico dispersivo para resolver uma estreita largura de banda, definida pelas características do aparelho, usando, por exemplo, a mesma fonte, o mesmo detector e a mesma ótica do FTIR. Isto se traduz num aumento substancial da relação sinal/ruído, importante no detalhe final do espectro.

A vantagem de Jaquinot ("étendue advantage"), consiste basicamente no aproveitamento da maior quantidade de energia que atinge o detector em relação aos instrumentos dispersivos. Este ganho de energia provém do fato de que, nos instrumentos interferométricos, não existem os cortes de energia pelas fendas de entrada e saída próprias dos monocromadores dos instrumentos

dispersivos. Como o aumento da resolução está inversamente relacionado à área transversal de abertura das fendas, há uma queda considerável da energia que atinge o detector destes instrumentos, forçando o ganho eletrônico e, conseqüentemente, o ruído.

A vantagem de Connes está limitada aos instrumentos interferométricos que possuem um laser para monitorar as posições do espelho móvel do interferômetro, durante a coleta do interferograma. Embora esta operação não represente um ganho de sinal, apresenta uma vantagem adicional em relação à precisão e calibração das frequências do espectro.

## 5.2. FTIR NICOLET 60SXB

O espectrômetro FTIR NICOLET 60SXB, possui a flexibilidade de operar com vários separadores de feixe ("beamsplitters"), detectores e fontes de energia. Estes parâmetros instrumentais devem ser otimizados para trabalhar na região espectral compreendida entre os números de onda de 25000 até  $10 \text{ cm}^{-1}$ , com resoluções melhores do que  $0,125 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.2.1 Alinhamento do Instrumento

O alinhamento do aparelho se resume em posicionar corretamente o espelho fixo e a abertura da íris. À medida em que diminui a faixa espectral de trabalho em relação ao número de onda, a flexibilidade de abertura da íris fica cada vez mais restrita a

suas posições de máxima abertura, para facilitar a passagem do fluxo de energia até o detector.

### 5.2.2. A Resolução Espectral

A resolução espectral, modifica o perfil das bandas dos espectros medidos, embora já tenham sido estabelecidos os parâmetros básicos do aparelho (fonte, divisor de feixe e detector). A resolução espectral depende da retardação do espelho móvel que define o percurso durante o qual é colhido o interferograma, do número de pontos colhidos e do período com que é testada a precisão das frequências. A resolução espectral do instrumento pode, em última instância, ser definida como:

$$\text{Resolução} = \frac{\text{Frequência do Laser}}{\text{NDP} \cdot \text{SSP}} \quad (2-1)$$

NDP: Número de Pontos Colhidos ("Number Data Points")  
SSP: Teste da Frequência ("Sampling Spacing Parameter")

Evidentemente, um aumento de pontos colhidos implica num maior tempo de exposição da amostra. Por outro lado, as velocidades de varreduras altas estão associadas a SSP menores (aprox. 1), permitindo percursos longos, o que define melhor a resolução. Nas regiões de baixos números de onda, essas velocidades são menores, o que obriga a definir valores de SSP maiores, em detrimento da precisão das frequências.

À medida em que as faixas espectrais de análise ficam nas regiões de menores números de onda, diminui a disponibilidade de energia da fonte e conseqüentemente, diminui a energia no detector. A razão sinal/ruído cai a níveis tais, que se torna

necessário o aumento do ganho eletrônico, aumentando proporcionalmente o ruído instrumental.

### 5.2.3- Os Problemas de Estabilidade

Os problemas de estabilidade devem ficar bem esclarecidos para que não sejam confundidos com o ruído instrumental. Os problemas de estabilidade estão relacionados com a manutenção do sistema e são classificados como problemas de curto prazo e de longo prazo.

Os problemas de estabilidade de curto prazo estão associados a um mau alinhamento, velocidade de purga errada do ar seco e vibrações mecânicas em geral.

Nos problemas de estabilidade de longo prazo, estão incluídas as variações de temperatura produzidas por energização do sistema. A energização pode ocorrer pela ativação de alguns dos motores de alinhamento do espelho fixo ou da íris. O uso descontínuo do aparelho, ligando e desligando a fonte e o laser, produz uma instabilidade de longo prazo, porque então o sistema passaria a trabalhar em regime de temperatura não estacionária. A umidade ambiental é outro fator de instabilidade de longo prazo que, inclusive, pode causar danos irreparáveis ao instrumento.

### 5.2.4. Os Ruídos Instrumentais

Os ruídos instrumentais são inerentes a todas as medidas espectrométricas e, desde que detectados, poderão ser minimizados ou eventualmente eliminados das medidas. Dois tipos de ruídos são característicos das medidas espectrais e aparecem como ondas

sinusoidais colaterais ao pico principal do interferograma. O primeiro tipo de ruído é associado à infraestrutura do próprio sistema, proveniente da fonte de energia ou de alguma maquinaria de grande porte, próxima do aparelho, (por exemplo: um compressor). Uma outra possível fonte de ruído desta natureza pode ser produzida pelo centro detector do aparelho, normalmente associada a problemas mecânicos de isolamento. Esses ruídos normalmente são frequências anômalas de baixa energia e estão representados no espectro por bandas colaterais agudas, ("spikes in the spectro"). O segundo tipo de ruído pode ser instrumental quando relacionado com a ótica do aparelho ou operacional quando associável à granulometria da amostra, ou a ambas. Esses ruídos com aparência de ondas sinusoidais são agora caracterizados por "fringes" ou tunelamentos no espectro. As "fringes" ocorrem por problemas físicos do tipo reflexão e refração da luz, na passagem pela amostra. Uma pequena parte da energia sofre reflexões e refrações dentro da amostra, através de microparedes formadas pela própria amostra ou pelas paredes das janelas. Esses problemas podem ser diminuídos mantendo-se as janelas sempre bem polidas e as amostras bem moídas antes da emulsão. Os problemas de tunelamentos podem também ocorrer por fatores eletrônicos. Um boa medida preventiva para detectar e evitar os ruídos inerentes ao instrumento é fazer os testes recomendados pelo fabricante, os quais levam principalmente em consideração, as relações de energia no espectro de base ("background") e o ruído na linha de 100 %.

Na região de altas frequências, os problemas de ruído podem estar associados, principalmente, a péssimos alinhamentos, porque nessa região espectral dispomos de uma quantidade relativamente

grande de energia, atingindo o detector. Em outras palavras, há possibilidade de uma razão sinal/ruído alta.

Erros sistemáticos envolvendo toda a faixa espectral podem ser devidos às resistências permanentes ao percurso ótico. Essas resistências, a passagem da luz, normalmente ocorrem por embasamentos das diferentes janelas do porta-amostra ou do detector, no separador de feixe ou no tubo laser.

O sistema FTIR NICOLET 60SXB, possui uma série de recursos para evitar internamente os ruídos instrumentais, como a programação via linguagem macros para a escolha dos parâmetros ótimos de operação. O operador ainda pode melhorar a apresentação do espectro através da escolha de alguma das funções matemáticas disponíveis para apodizar o interferograma. A apodização consiste em amortecer os picos colaterais do interferograma ao máximo. Dependendo da resolução espectral definida, o sistema oferece diferentes funções, como a função *Bowker*, para altas resoluções e a função *Happ-Genzel*, para trabalhos com resolução média.