

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Luis Henrique Mendes
da Silva e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 14 de Março de 1994


Prof. Dr. Yoshiyuki Hase

**ESTUDO VIBRACIONAL INFRAVERMELHO DOS
COMPOSTOS TETRAFLUORBORATO DE POTÁSSIO,
RUBÍDIO E CÉSIO. EFEITOS ISOMÓRFICOS
ESTRUTURAIS NO ESTADO SÓLIDO.**

LUIS HENRIQUE MENDES DA SILVA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ORIENTADOR: PROF.Dr. YOSHIYUKI HASE

1994

A Carminha, pelo amor, amizade, carinho e apoio

Dedico esta tese

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Yoshiyuki Hase pela constante orientação e apoio.
- Aos colegas do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pelas contribuições prestadas.
- Aos funcionários do Instituto de Química que contribuíram para a realização deste trabalho.
- Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela concessão da Bolsa de pesquisa.
- Ao Instituto de Química pela oportunidade concedida.

SUMMARY

Title: Infrared vibrational study of potassium, rubidium and cesium tetrafluoroborates. Structural isomorphous effects.

Author: Luis Henrique Mendes da Silva

Supervisor: Prof.Dr Yoshiyuki Hase

Institution: Instituto de Química - UNICAMP

The compounds, potassium, rubidium and cesium tetrafluoroborates were prepared with boron in natural abundance ($^{11}\text{B}=80,4\%$ e $^{10}\text{B}=19,6\%$) and enriched to 97% ^{10}B . Infrared spectra by Fourier transform were obtained for polycrystalline samples in order to study the effects of the different cations K^+ , Rb^+ and Cs^+ on the spectra of the compounds. The observed spectral data have been discussed based on the isotope wavenumber ratios due to $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ substitution and by comparison with the results of the factor group analysis and normal coordinate analysis.

The results show that the coupling due to the correlation field is weak in these compounds, which allowed the interpretation of the results based on the site effect only. Furthermore, despite the structural differences between the compounds with different cations, the spectra obtained are very similar which suggests that the effects of these cations on the vibrational spectra are very similar.

SUMÁRIO.

Título: Estudo vibracional infravermelho dos compostos tetrafluorborato de potássio, rubídio e cézio. Efeitos isomórficos estruturais no estado sólido.

Autor: Luis Henrique Mendes da Silva

Orientador: Prof. Dr Yoshiyuki Hase

Instituição: Instituto de Química - UNICAMP

Os compostos de tetrafluorborato de potássio, rubídio e cézio foram sintetizados com abundância natural de boro ($^{11}\text{B}=80,4\%$ e $^{10}\text{B}=19,6\%$) e enriquecidos em 97% de ^{10}B , tendo sido obtidos espectros infravermelho por transformada de Fourier de amostras policristalinas, com o objetivo de estudar os efeitos dos diferentes cátions, K^+ , Rb^+ e Cs^+ no espectro destes compostos. Os dados espectrais observados foram discutidos baseando-se nas razões isotópicas dos números de onda, devido às substituições $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$, e pela comparação com os resultados da análise de grupo de fator e da análise de coordenadas normais.

Os resultados indicaram que o acoplamento devido ao campo de correlação é fraco nestes compostos, possibilitando que os espectros dos mesmos fossem interpretados baseando-se apenas no efeito de sítio, e que apesar de uma diferença estrutural entre os compostos com diferentes cátions os espectros obtidos foram muito parecidos, sugerindo assim que os efeitos nos espectros vibracionais devido a estes cátions são muito semelhantes.

ÍNDICE

1. Introdução	1
1.1. Revisão dos estudos sobre KBF_4 , RbBF_4 e CsBF_4	4
1.2. Objetivos	6
2. Parte Experimental	7
2.1. Síntese dos Sais	7
2.2. Espectros Infravermelho	8
3. Análise Vibracional	10
3.1. Estrutura Cristalográfica	10
3.2. Análise de Grupo de Fator	15
4. Resultados	20
5. Discussão	33
5.1. Análise de Coordenadas Normais	34
6. Conclusões	60
7. Referências Bibliográficas	62

1- INTRODUÇÃO

Os estudos dos espectros infravermelho e Raman de compostos no estado sólido são importantes na elucidação de propriedades físico-químicas de interesse para os químicos. Os compostos de tetrafluorborato de potássio, rubídio e cério possuem inúmeras aplicações tecnológicas, dentre as quais podemos citar: catalisadores⁽¹⁾ e trocadores de calor em reatores nucleares⁽¹⁾; tornando-se assim de fundamental importância o conhecimento de suas propriedades físico-químicas.

A aplicação da teoria de grupo é, em geral, uma das técnicas fundamentais nestes estudos vibracionais. Horning⁽²⁾, Winston e Halford⁽³⁾ e Bhagavantam e Venkatarayudu^(4,5,6) foram os pioneiros na aplicação da teoria de grupo para uma cela unitária de Bravais em compostos sólidos cristalinos⁽⁷⁾ com o intuito de obter a simetria e atividade ótica dos modos normais. Este modelo matemático é conhecido como análise de grupo de fator. Geralmente a análise de grupo de fator fornece uma interpretação aceitável do espectro vibracional, mas ocasionalmente não elucida de todo os dados obtidos experimentalmente, sendo observado que em alguns casos o número de bandas observadas experimentalmente é menor do que o número previsto teoricamente. No final da década de oitenta Kettle e colaboradores^(8,9,10) tentaram explicar estes fatos baseando-se na idéia da existência de uma simetria do campo potencial distinta da simetria cristalográfica e propuseram a esta nova simetria a denominação de simetria de grupo espacial latente ou simetria de sítio latente.

Nos últimos anos Hase e colaboradores^(11,12,13) dedicaram-se ao desenvolvimento de um conjunto de técnicas e regras práticas na análise vibracional de compostos isomórficos estruturais com a finalidade de estudar:

1. Os deslocamentos de bandas de vibrações internas devido ao campo cristalino.

2. Os desdobramentos destas bandas em virtude da simetria de sítio e/ou pelo campo de correlação.
3. A determinação de modos normais externos, experimentalmente e teoricamente.
4. Os acoplamentos vibracionais entre modos internos e externos.

Este método de análise utiliza principalmente o efeito isotópico, que se baseia no fato de que a função potencial do sistema é invariante a qualquer substituição isotópica, enquanto a energia cinética vibracional encontra-se diretamente relacionada as massas atômicas e a estrutura geométrica do sistema. Recentemente, os estudos foram estendidos para os sistemas de compostos isomórficos estruturais, não isotópicos⁽¹⁴⁾. No presente trabalho estaremos principalmente interessados no efeito cristalino devido aos diferentes cátions: potássio, rubídio e cézio, nos sistemas isomórficos MBF_4 .

A estrutura cristalográfica dos compostos KBF_4 , RbBF_4 e CsBF_4 possui os sítios monoatômicos M^+ (K^+ , Rb^+ e Cs^+) e os sítios poliatômicos BF_4^- . Se considerarmos que as interações entre átomos pertencentes a diferentes sítios de um cristal são bem menos intensas do que as interações entre átomos pertencentes a um mesmo sítio poliatômico, os movimentos vibracionais em um cristal podem ser divididos, aproximadamente, em vibrações externas e vibrações internas; sendo que a primeira pode ser descrita como pequenos deslocamentos devido ao movimento translacional de sítios cristalográficos, ou movimentos de rotação de sítios poliatômicos em torno de seu ponto de equilíbrio. Os números de onda associados com os movimentos vibracionais externos ocorrem geralmente em região de baixo valor de número de onda. Os movimentos vibracionais internos referem-se a oscilações dos átomos dos sítios poliatômicos mantendo a posição do centro de massa fixa e são esperados ocorrerem geralmente em região de alto valor de número de onda^(15,16).

Baseando-se no exposto acima e em fatos abordados posteriormente na discussão, poderemos, pelo menos como uma primeira aproximação, considerar as interações entre

sítios como perturbações para o campo de força do íon BF_4^- livre, utilizando assim, o modelo do ânion BF_4^- livre como base para uma análise inicial dos dados experimentais.

Para o íon BF_4^- livre, geometria tetraédrica, existem 9 modos normais vibracionais distribuídos como se segue⁽¹⁷⁾:

1. Vibração de estiramento ν_1 de simetria A_1 , ativa apenas no Raman.
2. Deformação angular duplamente degenerada ν_2 de simetria E, ativa apenas no Raman.
3. Vibração de estiramento triplamente degenerada ν_3 de simetria F_2 , ativa tanto no Raman quanto no infravermelho.
4. Deformação angular triplamente degenerada ν_4 de simetria F_2 , ativa tanto no Raman quanto no infravermelho.

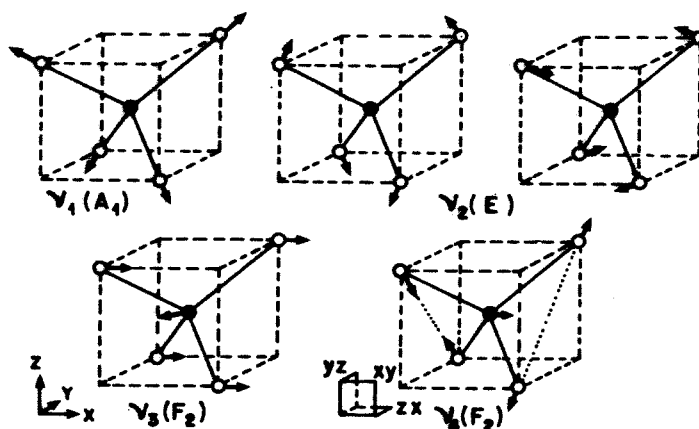


Fig 1- Modos vibracionais normais do ânion BF_4^- livre.

O momento de dipolo permanente do íon BF_4^- livre tetraédrico é igual a zero. Como os modos normais ν_1 e ν_2 não fazem com que haja um momento de transição diferente de zero, estes modos são inativos no infravermelho. Entretanto se o íon é colocado em um campo cristalino, que leve a um abaixamento na simetria do ânion, existirá a possibilidade de ter o estiramento simétrico ν_1 suficientemente distorcido para permitir uma absorção no infravermelho, o mesmo ocorrendo para ν_2 .

Para os dois modos vibracionais triplamente degenerados ν_3 e ν_4 , observa-se um momento de transição diferente de zero, o que confere a estes modos normais atividade no infravermelho. Além disso, verificamos que o átomo central move nestes modos vibracionais, como ilustrado na figura 1, o que levaria os números de onda associados a eles dependerem da massa isotópica do átomo de boro. A abundância natural de boro é: $^{11}B=80,4\%$ e $^{10}B=19,6\%$ ⁽¹⁸⁾. Em um campo cristalino não cúbico as coordenadas x, y e z na figura 1 não são equivalentes, desde que o movimento ao longo de cada eixo está sujeito a diferentes potenciais elétricos, o que faria com que ambas as vibrações ν_3 e ν_4 não fossem mais triplamente degeneradas.

Outro fato a observar é que a troca entre os cátions alcalinos K^+ , Rb^+ e Cs^+ levaria, pelo menos teoricamente, a uma mudança no campo cristalino dos compostos, o que implicaria numa modificação do espectro vibracional do ânion BF_4^- .

1.1- Revisão dos Estudos Sobre KBF_4 , $RbBF_4$ E $CsBF_4$.

O primeiro trabalho vibracional apresentado na literatura é sobre o espectro infravermelho do composto KBF_4 e foi realizado em 1947 por Duval e Lecomte⁽¹⁹⁾. Estes autores observaram apenas duas bandas: uma banda larga em 990cm^{-1} atribuída a ν_3 e uma banda próxima a 545cm^{-1} atribuída a ν_4 .

Logo após, Coté e Thompson⁽²⁰⁾ obtiveram o espectro infravermelho dos compostos NH_4BF_4 , NaBF_4 e KBF_4 nas temperaturas ambiente e ar líquido. As atribuições foram feitas em termos de vibração do ânion BF_4^- , sugerindo sem análise detalhada, que algumas bandas são desdobradas em duas ou mais componentes devido as espécies isotópicas $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ e à remoção da degenerescência quando um íon tetraédrico é situado num campo cristalino de baixa simetria. Estes autores não obtiveram espectros de amostras enriquecidas com ^{10}B , mas mencionaram que a obtenção de tais espectros em muito ajudaria ao melhor entendimento da estrutura das bandas.

A seguir Greenwood⁽²¹⁾ obteve espectros de KBF_4 enriquecido em 90% de ^{10}B utilizando pastilhas de KBr e afirmou que a complexidade deste espectro vibracional surgiu devido a um efeito isotópico em ν_3 e ν_4 e à remoção da degenerescência como resultado da interação de um íon tetraédrico com um campo cristalino de baixa simetria. Afirmou também que esta distorção permitiu o surgimento de ν_1 como uma absorção fraca na região de 770cm^{-1} , assinalando também algumas bandas de combinação. Ketelaar e Fulton⁽²²⁾ estudaram o efeito da formação de solução sólida ao obter o espectro de KBF_4 em pastilhas de KBr . Este estudo demonstrou que algumas das conclusões a que chegou Greenwood devia-se a estas interações e não ao cristal de KBF_4 .

Os primeiros pesquisadores a considerarem todos os efeitos atuando no espectro são Bonadeo e Silberman⁽¹⁸⁾ que obtiveram espectros infravermelho na região compreendida entre 4000cm^{-1} a 500cm^{-1} dos compostos NH_4BF_4 , NaBF_4 e KBF_4 de amostras com abundância natural de boro e enriquecida com 95,4% em ^{10}B , numa faixa de temperatura entre 30K e 700K. Os efeitos da solução sólida, muito fortes em pastilhas de KBr , foram evitados usando pastilhas de NaCl . Espectros Raman foram também obtidos. As atribuições das bandas foram feitas em termos de desdobramentos devidos a: abaixamento de simetria de sítio, efeitos isotópicos e comparação com o efeito da formação de solução sólida.

Os trabalhos sobre os compostos de rubídio^(23,24,25) e césio^(24,25) seguem o mesmo modelo de discussão, onde apenas se analisa a vibração interna do íon BF_4^- . Não se encontra na literatura nenhum trabalho analisando o efeito da troca entre os cátions K^+ , Rb^+ , Cs^+ .

O estudo da geometria cristalina por difração de raio-x tem demonstrado que estes sais de tetrafluorborato são isomórficos com os correspondentes percloratos^(23,26), sendo observado que KBF_4 , $RbBF_4$ e $CsBF_4$ possuem uma fase ortorrômbica a temperatura ambiente⁽²⁷⁻³²⁾ e uma fase cúbica à altas temperaturas⁽³³⁻³⁵⁾.

1.2- Objetivos

Nosso objetivo principal é estudar o efeito dos diferentes cátions, K^+ , Rb^+ e Cs^+ no espectro vibracional dos compostos KBF_4 , $RbBF_4$ e $CsBF_4$ estruturalmente isomórficos. Para isso realizamos:

1. A síntese dos compostos KBF_4 , $RbBF_4$ e $CsBF_4$ com Boro em abundância natural e enriquecido com ^{10}B em 97%.
2. Obtenção de espectros infravermelhos.
3. A análise vibracional teórica do cristal utilizando teoria de grupo de fator para prever o número e as simetrias de todos os modos normais vibracionais e suas atividades óticas, confrontando estes resultados com aqueles obtidos experimentalmente e com o auxílio dos dados disponíveis na literatura realizar uma atribuição tentativa de todas as bandas observadas nos espectros.
4. Análise de coordenadas normais com a finalidade de explicar as origens dos deslocamentos e desdobramentos dos modos normais internos.

2- PARTE EXPERIMENTAL

2.1- Síntese dos Sais

Os compostos MBF_4 com abundância natural de boro foram obtidos segundo procedimento descrito na literatura⁽³⁶⁾, sendo feitas algumas modificações mencionadas posteriormente. O procedimento básico consiste na reação de ácido bórico com abundância natural de boro e ácido fluorídrico com posterior neutralização da solução resultante com uma solução básica de M_2CO_3 . As amostras enriquecidas com ^{10}B seguiram a mesma rota de síntese tendo como única diferença o fato de que o ácido bórico era enriquecido em 97% de ^{10}B . Uma descrição mais pormenorizada da síntese segue-se abaixo.

KBF_4 : 10ml de HF 47% (Merck) foram transferidos para um béquer de polietileno e colocado em banho de gelo. Após quinze minutos 3,63g de ácido bórico (Mallinckrodt) foram adicionados em pequenas porções e em intervalos de alguns minutos, com constante agitação. A adição do ácido bórico em intervalos teve por objetivo evitar a perda do ácido fluorídrico devido ao aquecimento da solução, pois tratava-se de uma reação exotérmica. Após todo o ácido bórico ter sido adicionado, a solução foi deixada em repouso por seis horas para permitir que a reação ocorresse com a máxima produção de ácido tetrafluorbórico. O béquer contendo a solução resultante foi novamente colocado em banho de gelo, e a mesma neutralizada com uma solução de K_2CO_3 (Merck). A neutralização com solução de K_2CO_3 tem como vantagem sobre uma neutralização com soluções básicas de KOH, dada na literatura, o fato de não precisar usar nenhum indicador para a determinação do ponto final da reação, o próprio término da expulsão de CO_2 torna-se um indicador do final do processo de neutralização.

A solução é mantida em banho de gelo até a formação dos cristais de KBF_4 . Os cristais são então separados da água mãe por filtração com papel de filtro, através de um funil de polietileno. O produto é cuidadosamente lavado várias vezes com água deionizada gelada, a seguir álcool etílico P.A (Merck) e, por último, com éter etílico P.A (Merck). Os cristais são purificados por sucessivas recristalizações e secos em uma estufa a uma temperatura de 150°C por 3 dias.

RbBF_4 e CsBF_4 : O procedimento foi o mesmo adotado na síntese do KBF_4 mudando apenas a solução de neutralização do ácido tetrafluorbórico (Rb_2CO_3 (Mitsuwa Chem.) e Cs_2CO_3 (Mitsuwa Chem.)). Ambas as soluções foram preparadas no momento de sua utilização.

A análise dos compostos foi feita utilizando a técnica de difratometria de raio-x para verificar se havíamos obtido os compostos com a estrutura cristalina desejada e se existia algum contaminante. Os resultados foram conclusivos no sentido de se tratar dos compostos esperados, pois todos os picos obtidos coincidiam em posição e em intensidade com os catalogados na literatura⁽³⁷⁾.

2.2- Espectros Infravermelho

Os espectros infravermelho dos 6 compostos policristalinos foram obtidos pela técnica de "mull" em Nujol, medidos na região compreendida entre 4000cm^{-1} a 250cm^{-1} .

Como suporte ótico destas dispersões foram utilizadas janelas de KBr para a região compreendida entre 4000cm^{-1} e 400cm^{-1} , KRS-5 para a região entre 4000cm^{-1} e 250cm^{-1} e polietileno para região inferior a 400cm^{-1} . Os espectros foram medidos em um espectrômetro Nicolet modelo 60SXB com resolução instrumental de $1,0\text{cm}^{-1}$ na região entre 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} e com resolução instrumental de $4,0\text{cm}^{-1}$ na região inferior a 400cm^{-1} .

O detector utilizado foi DTGS com janela de KBr para regiões acima de 400cm^{-1} e com janelas de polietileno para regiões abaixo de 400cm^{-1} , tendo sido sempre utilizada a fonte Globalar. O divisor de feixes utilizado na região compreendida entre 4000cm^{-1} e 400cm^{-1} foi o de KBr, já na região compreendida entre 400cm^{-1} e 250cm^{-1} nós utilizamos como divisor de feixes uma malha de polietileno de $6\mu\text{Mylar}$. O número de scans foi sempre igual a 128, sendo sempre utilizada a função apodização Happ-Genzel.

3- ANÁLISE VIBRACIONAL

3.1- Estrutura Cristalográfica

Clark e Lynton⁽³⁸⁾, baseando-se em resultados experimentais obtidos pelo método de difração de raio-x, propuseram que os sais de tetrafluorborato: KBF_4 , RbBF_4 e CsBF_4 cristalizam no sistema ortorrômbico, grupo espacial N° 62 ($P_{nma}=D_{2h}^{16}$) contendo quatro unidades-fórmulas por cela de Bravais ($Z_B=4$). A figura 2 representa um esquema da estrutura cristalina dos compostos KBF_4 , RbBF_4 e CsBF_4 . Os elementos de simetria da cela unitária cristalográfica⁽³⁹⁾ são ilustrados na figura 3, enquanto os parâmetros estruturais obtidos do retículo espacial e as menores distâncias metal-flúor dos compostos são apresentados nas tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1- Parâmetros da cela cristalográfica dos compostos MBF_4 ⁽³⁸⁾

parâmetro da cela	KBF_4	RbBF_4	CsBF_4
a(Å)	7,03	7,29	7,64
b(Å)	8,67	9,10	9,67
c(Å)	5,49	5,63	5,88
volume da cela(Å ³)	335	375	434
$D_m(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2,50	3,0	3,3
$\mu(\text{cm}^{-1})$	135,8	196,0	654,0

$D_m(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ = Densidade obtida por flotação

$\mu(\text{cm}^{-1})$ = Coeficiente de absorção para Cu K α

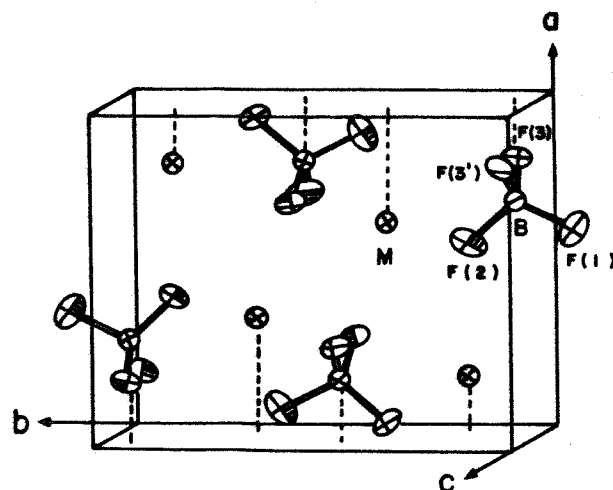
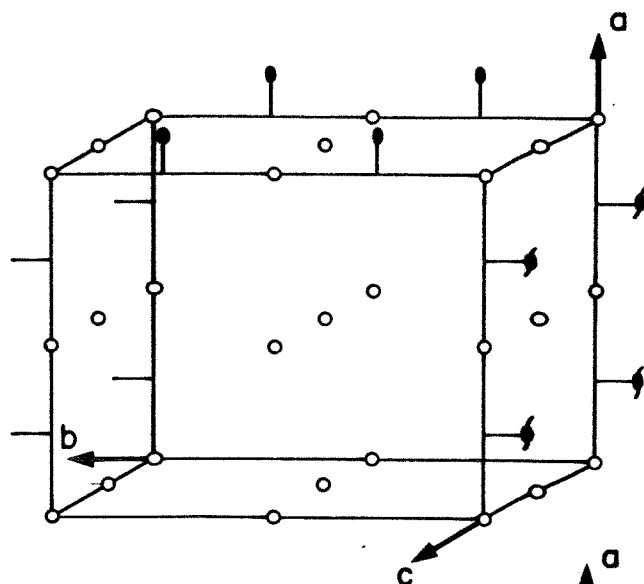


Fig.2- Estrutura cristalina dos compostos MBF₄.

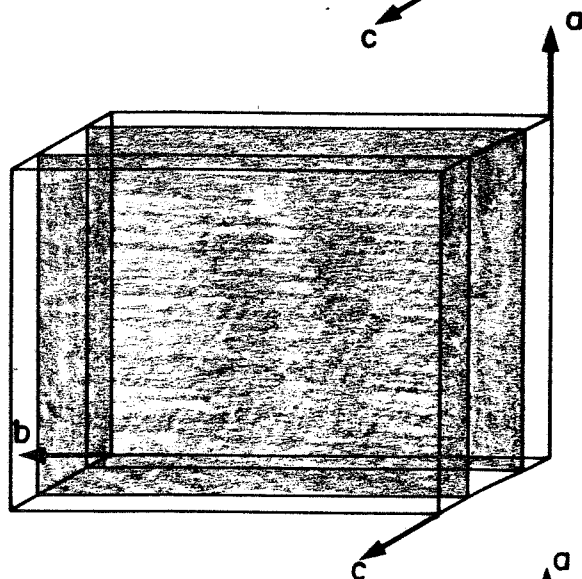
Tabela. 2- Menores distâncias metal-flúor(Å). Ver figura 4.

distância metal-fluor	KBF ₄	RbBF ₄	CsBF ₄
⁰ M ₁ -F ₂	2,7859	2,9622	3,1564
⁰ M ₃ -F ₂	3,0782	3,2075	3,4010
⁰ M ₃ -F _{3'}	2,8060	2,9252	3,1058
⁵ M ₃ -F ₂	3,0782	3,2075	3,4010
⁵ M ₃ -F ₃	2,8060	2,9252	3,1058
⁶ M ₁ -F _{3'}	2,9044	3,0454	3,2078
⁶ M ₁ -F ₃	2,9044	3,0454	3,2078
⁴ M ₂ -F ₃	2,8005	2,9262	3,1318
⁴ M ₂ -F ₁	3,3300	3,3700	3,5068
³ M ₂ -F _{3'}	2,8005	2,9262	3,1318
³ M ₂ -F ₁	3,3300	3,3700	3,5068
³ M ₄ -F ₁	2,7501	2,9141	3,1032

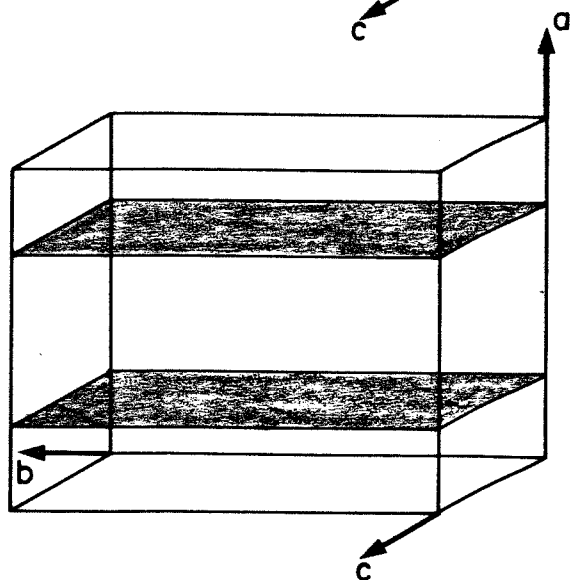
ⁱM_j = Cátion M⁺(K⁺, Rb e Cs⁺) número " j " localizado na i-éssima cela unitária.



- Centro de simetria
- Eixo de rotação de 180°
- ⌘ Eixo parafuso 180°



plano de reflexão



plano de deslizamento

Fig.3- Elementos de simetria na cela unitária cristalográfica para o grupo espacial $P_{nma} = D_{2h}^{16}$

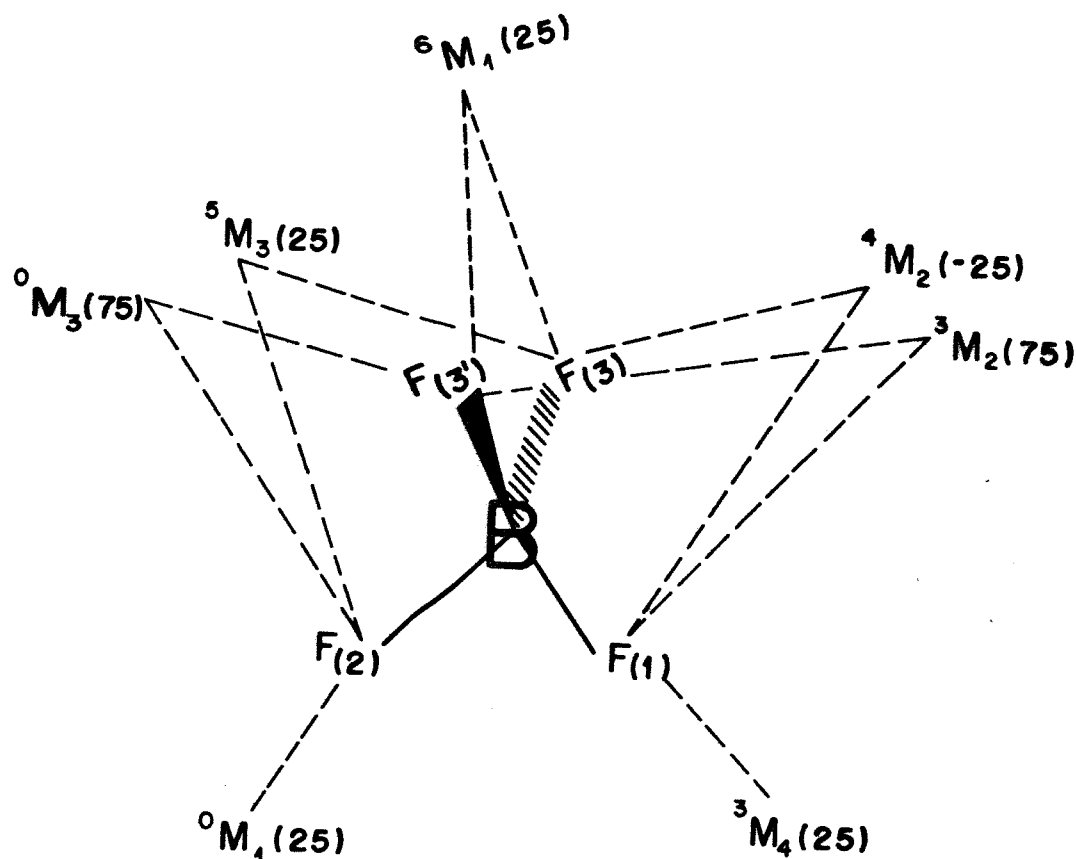


Fig.4- Ânion BF_4^- cercado por sete cátions M^+ mais próximos. Onde $iM_j(25) =$ cátion M^+ número "j" localizado na i-ésima cela unitária, estando posicionado no plano $z=1/4$

Tabela 3- Distâncias no ânion BF_4^- (Å), e entre parênteses o desvio padrão⁽³⁸⁾.

distâncias	KBF ₄	RbBF ₄	CsBF ₄
B-F1	1,387(10)	1,427(21)	1,400(22)
B-F2	1,353(11)	1,332(20)	1,294(21)
B-F3	1,402(07)	1,373(11)	1,421(12)
F(1)-F(2)	2,275(08)	2,278(17)	2,270(19)
F(1)-F(3)	2,277(07)	2,273(13)	2,301(14)
F(2)-F(3)	2,247(07)	2,196(11)	2,208(14)
F(3)-F(3')	2,258(08)	2,270(10)	2,263(13)

O grupo espacial $P_{nma} = D_{2h}^{16}$ possui na sua estrutura os seguintes sítios de posições especiais e gerais⁽³⁹⁾:

$$C_1(8) \quad 2C_2(4) \quad C_i(4)$$

Analisando as localizações destes sítios ⁽³⁹⁾, juntamente com as posições atômicas experimentais⁽³⁸⁾, os sítios ocupados pelos íons deste cristal foram determinados. Ambos os íons M^+ (K^+ , Rb^+ e Cs^+) e BF_4^- localizam-se em sítios de simetria C_s . As quatro posições cristalograficamente equivalentes de um tipo de sítio de simetria local C_s são:

$$(x, 1/4, z); (-x, 3/4, -z); (1/2-x, 3/4, 1/2+z); (1/2+x, 1/4, 1/2-z).$$

Para cada ânion BF_4^- , o cátion, o boro e dois dos átomos de flúor F(1) e F(2) situam-se em um dos planos em $z=1/4$ ou $z=3/4$. Os dois átomos restantes de flúor do íon tetrafluorborato, F(3) e F(3'), ocupam posições em lados opostos a um destes planos. Cada ânion tetrafluorborato está cercado por sete íons M^+ , sendo que destes, três estão no mesmo plano do átomo de boro. Existem sete distâncias diferentes entre os átomos de flúor e os íons vizinhos M^+ , todas da ordem de $3\text{\AA}$, como pode ser visto na figura 4.

As tabelas 3 e 4 apresentam, respectivamente, as distâncias e ângulos do íon BF_4^- . Analisando estes resultados observamos que existem significantes diferenças entre algumas distâncias B-F, enquanto os ângulos são muito próximos em valor dos ângulos de um tetraedro⁽³⁸⁾.

Apesar de observarmos uma tendência nos valores dos parâmetros das celas cristalográficas, onde temos $K^+ < Rb^+ < Cs^+$, não podemos verificar nenhuma tendência quanto as distâncias B-F nos diferentes compostos(tabela.3).

Tabela 4-Ângulos, em graus, no ânion BF_4^- e entre parênteses o desvio padrão⁽³⁸⁾.

ângulo	KBF ₄	RbBF ₄	CsBF ₄
F(1)-B-F(2)	112,21(59)	111,30(1,10)	114,74(1,17)
F(1)-B-F(3)	109,39(55)	108,50(1,03)	109,28(1,06)
F(2)-B-F(3)	109,24(56)	108,55(1,06)	108,78(1,10)
F(3)-B-F(3')	107,25(53)	111,46(1,02)	105,59(99)
F(1)-F(2)-F(3)	60,46(20)	61,09(40)	61,82(44)
F(1)-F(3)-F(2)	60,38(20)	61,27(40)	60,40(43)
F(1)-F(3)-F(3')	60,27(19)	60,05(35)	60,54(39)
F(2)-F(1)-F(3)	59,16(20)	57,70(38)	57,78(42)
F(2)-F(3)-F(3')	59,83(19)	58,88(35)	59,17(40)
F(3)-F(1)-F(3')	59,46(19)	59,91(35)	58,93(39)
F(3)-F(2)-F(3')	60,33(19)	62,24(36)	61,66(41)

3.2-Análise de Grupo de Fator

A-Vibrações externas translacionais.

Os cátions por serem monoatômicos só apresentam vibrações externas translacionais, que serão representadas por T'. Como o sítio possui quatro posições equivalentes na estrutura da cela de Bravais, cada movimento de um dos sítios pode, por influência do campo de correlação cristalino, acoplar com o mesmo movimento de outro sítio, combinando-se entre si em fase e fora de fase, originando-se quatro outras vibrações de simetria diferentes. As espécies de simetria destas vibrações e suas atividades óticas são:

Representação para T' de M⁺

Atividade ótica

$$=2A_g + 1B_{1g} + 2B_{2g} + 1B_{3g}$$

Raman

$$\Gamma = 1A_u$$

inativa

$$=2B_{1u} + 1B_{2u} + 2B_{3u}$$

infravermelho

O íon BF_4^- localiza-se num sítio de simetria C_s e a representação dos modos normais associados a sua vibração translacional está indicada a seguir:

Representação para T' do ânion BF_4^-

Atividade ótica.

$$=2A_g + 1B_{1g} + 2B_{2g} + 1B_{3g}$$

Raman

$$\Gamma = 1A_u$$

inativa

$$=2B_{1u} + 1B_{2u} + 2B_{3u}$$

infravermelho

As representações caracterizadas como T' contém 3 modos normais acústicos denominados T, cujas simetrias são:

$$\Gamma = 1B_{1u} + 1B_{2u} + 1B_{3u}$$

B-Vibrações externas rotacionais.

Define-se como vibrações rotacionais, as oscilações dos ânions BF_4^- em torno de seu ponto de equilíbrio. Estas vibrações serão representadas por R' . As espécies de simetria associadas a rotação e suas atividades óticas são indicadas abaixo:

Representação para R' do ânion BF_4^-

Atividade ótica.

$$=1A_g + 2B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{3g}$$

Raman

$$\Gamma = 2A_u$$

inativa

$$=1B_{1u} + 1B_{3u} + 2B_{2u}$$

infravermelho

C- Vibrações internas do ânion BF_4^- .

Como já foi mostrado na introdução, o íon BF_4^- livre, apresentando simetria tetraédrica, possui 9 modos normais distribuídos como se segue:

$$\Gamma = 1A_1 + 1E + 2F_2$$

sendo que estas vibrações geram os seguintes modos normais no cristal. As vibrações internas serão representadas pela letra "n".

Representação de n do ânion BF_4^-

Atividade ótica.

$$=6A_g + 6B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g}$$

Raman

$$\Gamma = 3A_u$$

inativa

$$=3B_{1u} + 6B_{2u} + 6B_{3u}$$

infravermelho

tabela 5- Resultado final da análise de grupo de fator para os compostos MBF_4

D_{2h}^{16}	N	T	T'		R'	n	atividade
			M^+	BF_4^-	BF_4^-	BF_4^-	
A_g	11	0	2	2	1	6	Raman
B_{1g}	9	0	1	1	1	6	Raman
B_{2g}	9	0	2	2	2	3	Raman
B_{3g}	7	0	1	1	2	3	Raman
A_u	7	0	1	1	2	3	inativa
B_{1u}	7	1	2	2	1	3	infravermelho
B_{2u}	9	1	1	1	2	6	infravermelho
B_{3u}	10	1	2	2	1	6	infravermelho

N= número de modos vibracionais óticos; T= número de modos acústicos; T'= número de modos externos translacionais; R'= números de modos externos rotacionais; n= número de modos vibracionais internos

Os resultados da análise de grupo de fator em termos dos modos normais associados ao ânion BF_4^- tendo a simetria tetraédrica, a seguir apresentando simetria de sítio C_s e por último com a simetria da cela unitária D_{2h} serão apresentados abaixo.

	Td(grupo pontual)	C _s (grupo de sítio)	D _{2h} (grupo de fator)
v ₁	A ₁	1A'	1A _g (xx,yy,zz), 1B _{1g} (xy), 1B _{2u} (y), 1B _{3u} (x)
v ₂	E	1A'	1A _g (xx,yy,zz), 1B _{1g} (xy), 1B _{2u} (y), 1B _{3u} (x)
		1A''	1A _u , 1B _{1u} (z), 1B _{2g} (xz), 1B _{3g} (yz)
v ₃	F ₂	2A'	2A _g (xx,yy,zz), 2B _{1g} (xy), 2B _{2u} (y), 2B _{3u} (x)
		1A''	1A _u , 1B _{1u} (z), 1B _{2g} (xy), 1B _{3g} (yz)
v ₄	F ₂	2A'	2A _g (xx,yy,zz), 2B _{1g} (xy), 2B _{2u} (y), 2B _{3u} (x)
		1A''	1A _u , 1B _{1u} (z), 1B _{2g} (xy), 1B _{3g} (yz)

4-RESULTADOS

Os resultados serão divididos em regiões denominadas ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 em analogia aos modos normais associados a um ânion BF_4^- livre tetraédrico. Mostraremos os espectros correspondentes a todas as regiões dos compostos KBF_4 , $RbBF_4$ e $CsBF_4$ nas figuras 5, 6 e 7, respectivamente. As posições das bandas e suas atribuições serão apresentadas na tabela 6.

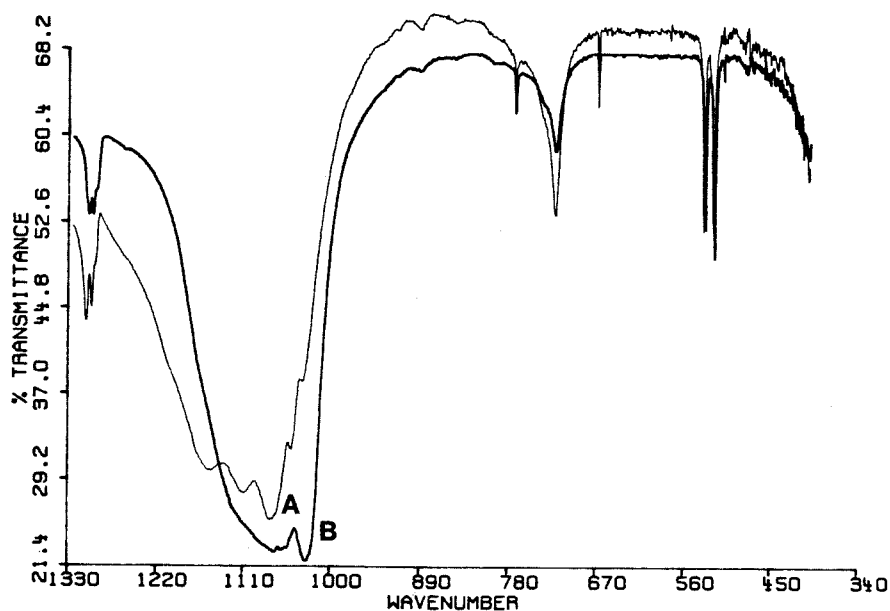


Fig.5-Espectros infravermelho dos compostos $K^{10}BF_4$ e $K^{11}BF_4$. Região de 1330cm^{-1} a 400cm^{-1} .
A: ($^{10}\text{B}=97,0\%$ e $^{11}\text{B}=3,0\%$) e B: ($^{10}\text{B}=19,6\%$ e $^{11}\text{B}=80,4\%$).

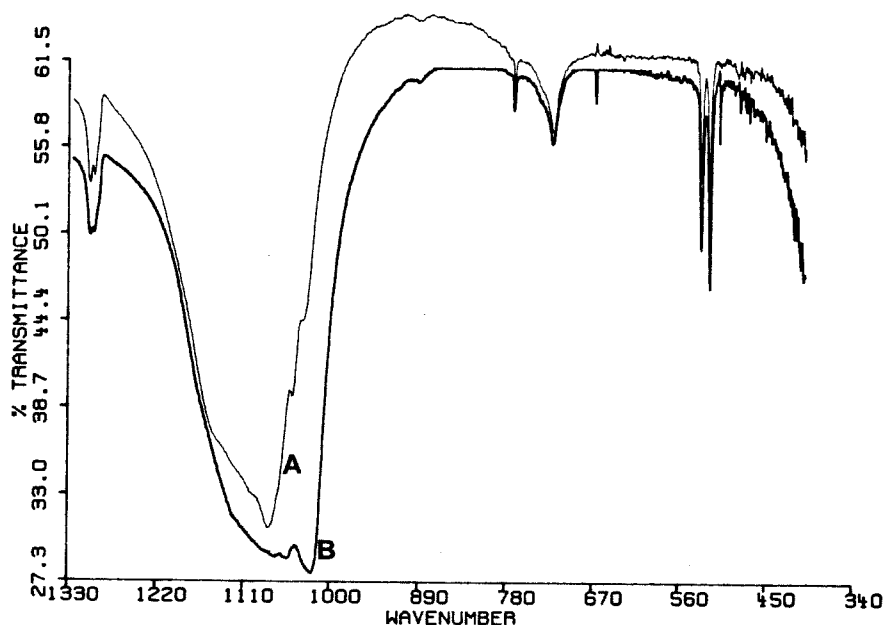


Fig.6-Espectros infravermelho dos compostos $\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$ e $\text{Rb}^{11}\text{BF}_4$.Região de 1330cm^{-1} a 400cm^{-1}
 A: ($^{10}\text{B}=97,0\%$ e $^{11}\text{B}=3,0\%$) e B: ($^{10}\text{B}=19,6\%$ e $^{11}\text{B}=80,4\%$).

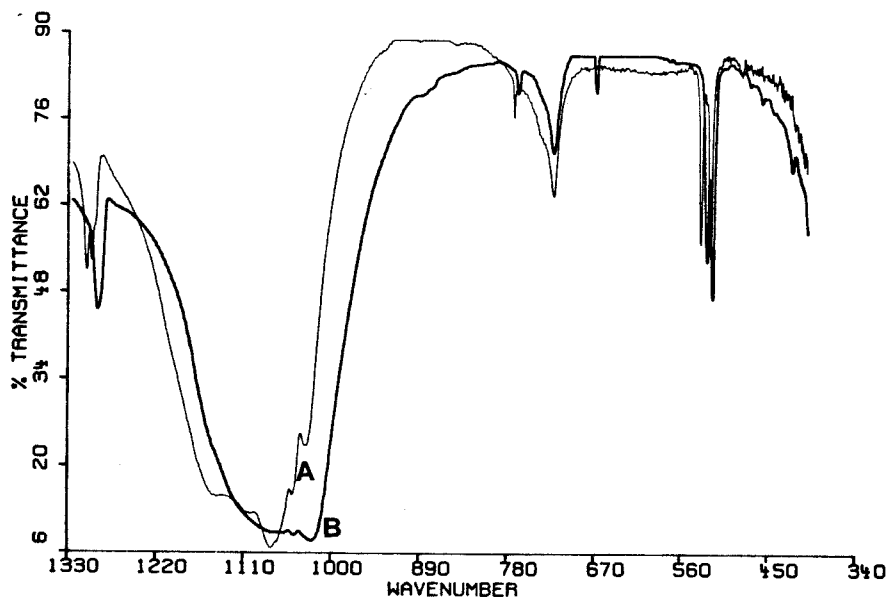


Fig.7-Espectros infravermelho dos compostos $\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$ e $\text{Cs}^{11}\text{BF}_4$.Região de 1330cm^{-1} a 400cm^{-1}
 A: ($^{10}\text{B}=97,0\%$ e $^{11}\text{B}=3,0\%$) e B: ($^{10}\text{B}=19,6\%$ e $^{11}\text{B}=80,4\%$).

REGIÃO ν_1 .

Observamos nesta região apenas uma banda fraca por volta de 770cm^{-1} para os seis compostos, como pode ser verificado nas figuras 8, 9 e 10. Esta banda não sofre deslocamento isotópico quando da substituição $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ e o valor exato do número de onda é relativamente independente de qual o cátion em questão (tab.6). O número de onda associado a ν_1 tem um desvio de mais ou menos $0,5\text{cm}^{-1}$, que é responsável pelo aparente deslocamento entre as bandas dos espectros A e B apresentados nas figuras 8, 9 e 10.

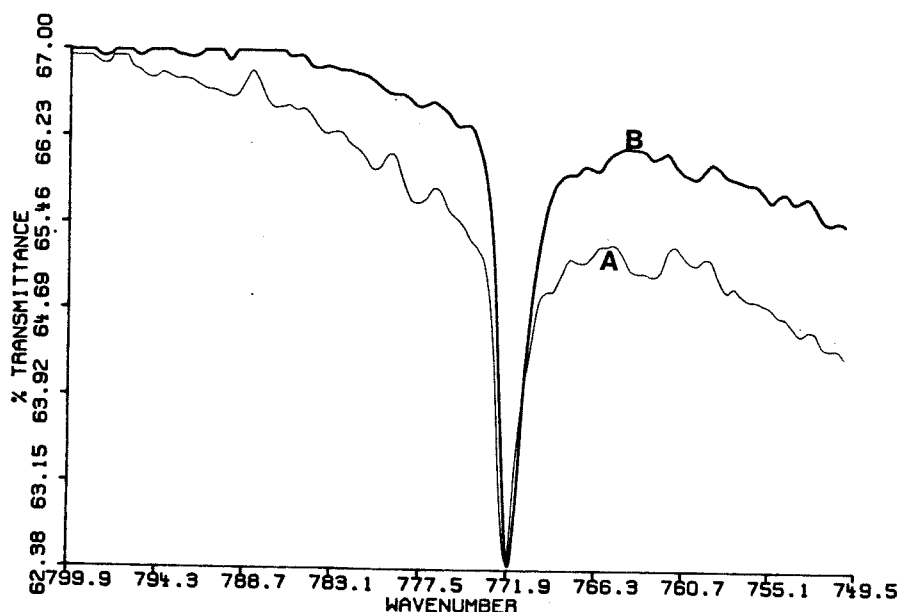


Fig.8- Espectro vibracional associado a ν_1 dos compostos K^{10}BF_4 e K^{11}BF_4 . Região de 770cm^{-1}
A: ($^{10}\text{B}=97,0\%$ e $^{11}\text{B}=3,0\%$) e B: ($^{10}\text{B}=19,6\%$ e $^{11}\text{B}=80,4\%$).

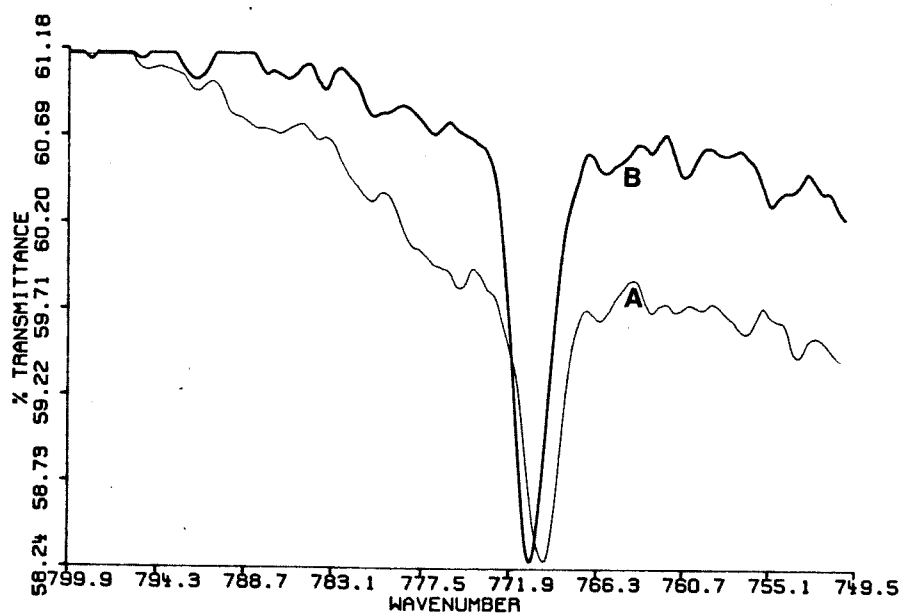


Fig.9-Espectro vibracional associado a ν_1 dos compostos $\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$ e $\text{Rb}^{11}\text{BF}_4$. Região de 770cm^{-1}
 A: ($^{10}\text{B}=97,0\%$ e $^{11}\text{B}=3,0\%$) e B: ($^{10}\text{B}=19,6\%$ e $^{11}\text{B}=80,4\%$).

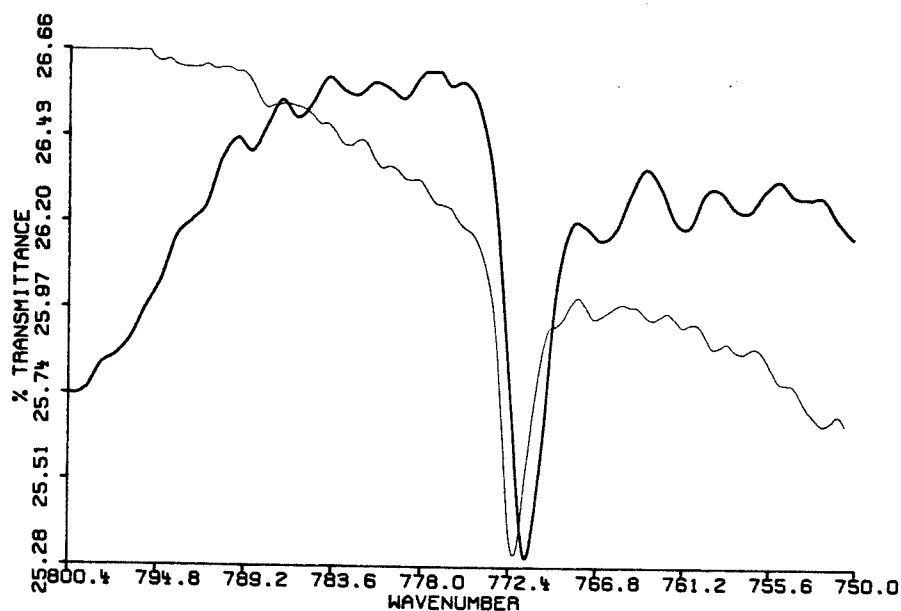


Fig.10-Espectro vibracional associado a ν_1 dos compostos $\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$ e $\text{Cs}^{11}\text{BF}_4$. Região de 770cm^{-1}
 A: ($^{10}\text{B}=97,0\%$ e $^{11}\text{B}=3,0\%$) e B: ($^{10}\text{B}=19,6\%$ e $^{11}\text{B}=80,4\%$).

REGIÃO ν_2 .

Baseando-nos em dados da literatura ⁽¹⁸⁾, obtidos pela espectroscopia Raman, ν_2 foi observado em região próxima a 360cm^{-1} para os seis compostos $\text{MBF}_4 (\text{M}^+=\text{K}^+, \text{Rb}^+ \text{ e } \text{Cs}^+)$. Obtivemos espectros infravermelho nesta região utilizando janelas de KRS-5 e polietileno, e a despeito de inúmeras variações experimentais, tais como, variações na concentração e na quantidade de amostra, e diferentes acumulações espectrais, não observamos nenhuma banda nesta região. Nenhum trabalho foi encontrado na literatura onde fosse observado ν_2 em espectros infravermelho.

REGIÃO ν_3

Nesta região, compreendida entre 1280cm^{-1} e 800cm^{-1} , encontramos um conjunto de bandas que se sobrepõem formando um envelope, sendo o mais intenso do espectro infravermelho para os seis compostos. Alguns picos presentes na região ν_3 apresentaram deslocamentos isotópicos de aproximadamente 55cm^{-1} enquanto outros apresentaram deslocamento de $1,5\text{cm}^{-1}$.

A resolução apresentada nesta região não foi semelhante para os seis compostos, tendo sido verificado que os espectros dos compostos K^{10}BF_4 e $\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$ apresentaram cinco picos, três deles, $\text{K}(10)= 1153\text{cm}^{-1}$, 1109cm^{-1} e 1074cm^{-1} / $\text{Cs}(10)= 1147\text{cm}^{-1}$, 1105cm^{-1} e 1074cm^{-1} foram atribuídos ao modo normal ν_3 . Considerando um

deslocamento de 40cm^{-1} , previsto pelos cálculos de análise de coordenadas normais, esperamos que estas bandas sejam observadas nos espectros dos compostos K^{11}BF_4 e $\text{Cs}^{11}\text{BF}_4$ nas posições, $\text{K}(11)=1113\text{cm}^{-1}$, 1069cm^{-1} e 1034cm^{-1} / $\text{Cs}(11)=1107\text{cm}^{-1}$, 1065cm^{-1} e 1034cm^{-1} , entretanto, os espectros obtidos não nos possibilitaram observar estes picos para o composto com abundância natural de boro. Os dois outros picos observados no composto K^{10}BF_4 , $1048,0\text{cm}^{-1}$ e 1034cm^{-1} , e no composto $\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$, 1048cm^{-1} e 1032cm^{-1} foram atribuídos a bandas de combinação do modo normal ν_4 . O deslocamento esperado para estes picos, como mostrado na seção 5.1 pelos cálculos de análise de coordenadas normais, é de aproximadamente $1,0\text{cm}^{-1}$, fazendo assim com que eles aparecessem no composto K^{11}BF_4 nos números de onda, 1047cm^{-1} e 1033cm^{-1} , e no composto $\text{Cs}^{11}\text{BF}_4$ nos números de onda, 1047cm^{-1} e 1031cm^{-1} , não tendo sido observados estes picos devido a uma sobreposição com outras bandas.

Para o composto $\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$ não foi possível observar, pelo menos tão claramente quanto para os compostos K^{10}BF_4 e $\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$, os picos associados ao modo normal ν_3 mas suas posições foram determinadas utilizando a técnica da derivada segunda, obtendo assim os valores para os números de onda: $\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$ (1150cm^{-1} , 1101cm^{-1} e 1077cm^{-1}). Os picos atribuídos a banda de combinação de ν_4 foram perfeitamente observados: $\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$ (1047cm^{-1} e 1033cm^{-1}), porém, estes picos não foram observados para o composto $\text{Rb}^{11}\text{BF}_4$ devido a uma sobreposição de outras bandas, como no caso dos compostos K^{11}BF_4 e $\text{Cs}^{11}\text{BF}_4$.

A forma da banda quanto a largura e assimetria é bastante sensível à técnica de preparo da amostra.

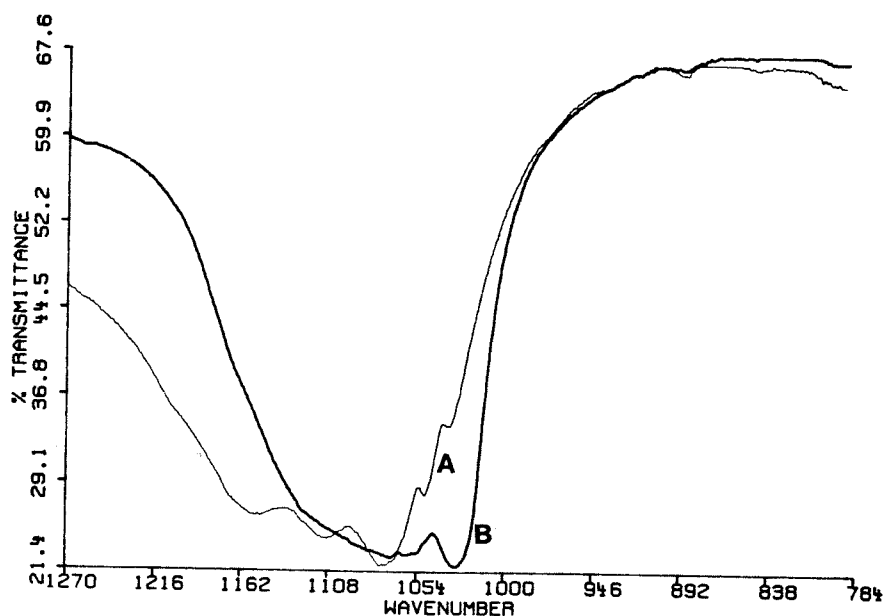


Fig.11-Espectro vibracional associado a ν_3 dos compostos $K^{10}BF_4$ e $K^{11}BF_4$. Região $1320-800\text{cm}^{-1}$
 A: ($^{10}B=97,0\%$ e $^{11}B=3,0\%$) e B: ($^{10}B=19,6\%$ e $^{11}B=80,4\%$).

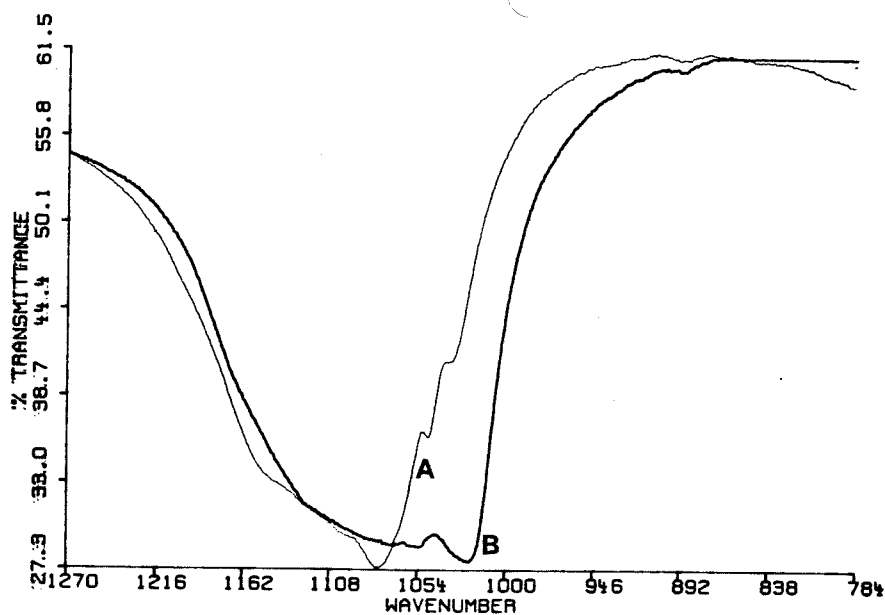


Fig.12-Espectro vibracional associado a ν_3 dos compostos $Rb^{10}BF_4$ e $Rb^{11}BF_4$. Região $1320-800\text{cm}^{-1}$
 A: ($^{10}B=97,0\%$ e $^{11}B=3,0\%$) e B: ($^{10}B=19,6\%$ e $^{11}B=80,4\%$).

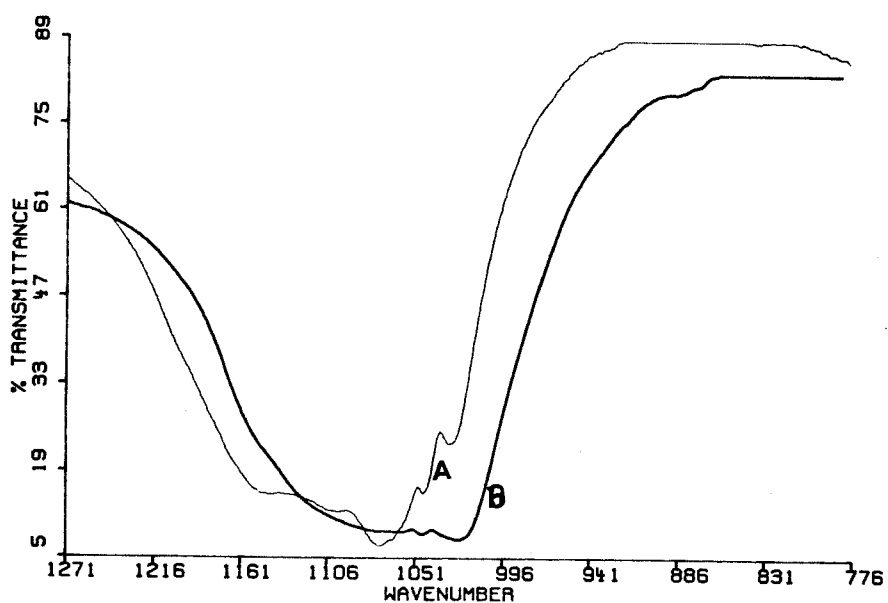


Fig.13-Espectro vibracional associado a ν_3 dos compostos $\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$ e $\text{Cs}^{11}\text{BF}_4$. Região $1320\text{-}800\text{cm}^{-1}$
 A: ($^{10}\text{B}=97,0\%$ e $^{11}\text{B}=3,0\%$) e B: ($^{10}\text{B}=19,6\%$ e $^{11}\text{B}=80,4\%$).

REGIÃO DE ν_4 .

Observa-se nesta região, compreendida entre 535cm^{-1} e 520cm^{-1} , a presença de duas bandas finas, menos intensas do que ν_3 e mais intensas do que as demais bandas: K^{11}BF_4 ($533,0\text{cm}^{-1}$ e $521,0\text{cm}^{-1}$), K^{10}BF_4 ($535,0\text{cm}^{-1}$ e $523,0\text{cm}^{-1}$), $\text{Rb}^{11}\text{BF}_4$ ($532,0\text{cm}^{-1}$ e $521,0\text{cm}^{-1}$), $\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$ ($533,0\text{cm}^{-1}$ e $522,0\text{cm}^{-1}$), $\text{Cs}^{11}\text{BF}_4$ ($533,0\text{cm}^{-1}$ e $520,0\text{cm}^{-1}$) e $\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$ ($535,0\text{cm}^{-1}$ e $522,0\text{cm}^{-1}$). A separação média entre as duas bandas é por volta de 12cm^{-1} , e é consideravelmente independente do composto em questão, isto é, do cátion K^+ , Rb^+ ou Cs^+ . A pequena diferença observada nestas separações é atribuída a técnica de obtenção dos espectros, pois verificou-se para esta região uma reprodutibilidade de mais ou menos $0,8\text{cm}^{-1}$. O deslocamento isotópico observado foi de aproximadamente $1,5\text{cm}^{-1}$.

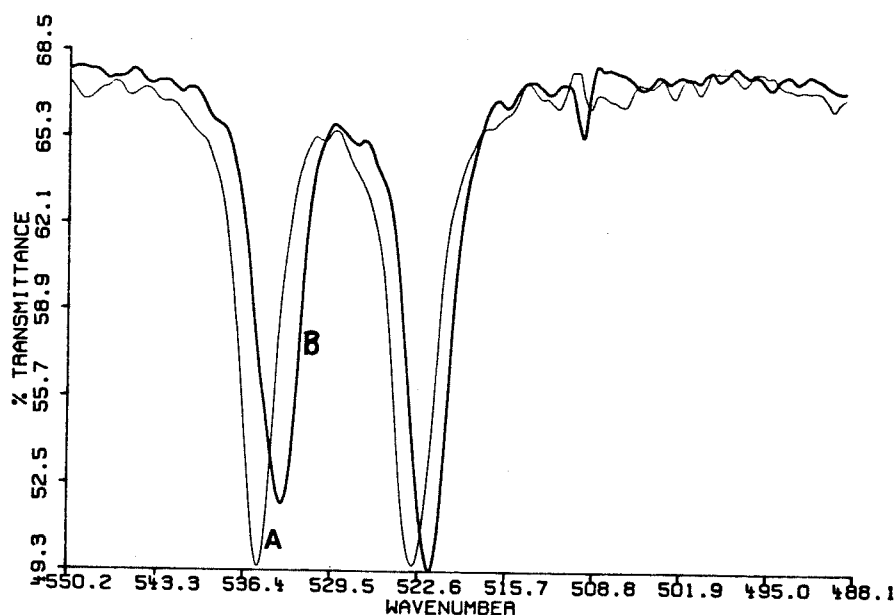


Fig.14-Espectro vibracional associado a ν_4 dos compostos K^{10}BF_4 e K^{11}BF_4 . Região $530\text{-}520\text{cm}^{-1}$

A: ($^{10}\text{B}=97,0\%$ e $^{11}\text{B}=3,0\%$) e B: ($^{10}\text{B}=19,6\%$ e $^{11}\text{B}=80,4\%$).

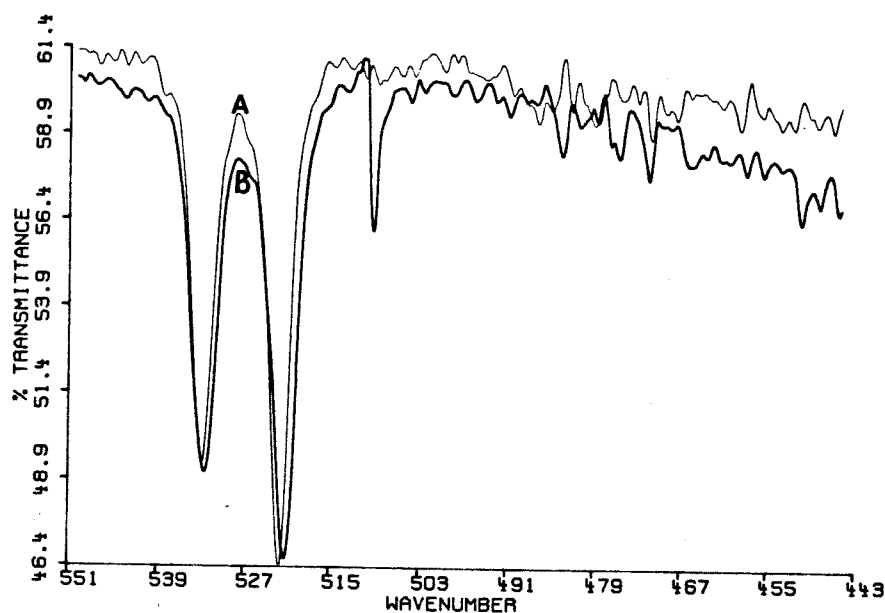


Fig.15-Espectro vibracional associado a ν_4 dos compostos $\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$ e $\text{Rb}^{11}\text{BF}_4$. Região $530\text{-}520\text{cm}^{-1}$
 A: ($^{10}\text{B}=97,0\%$ e $^{11}\text{B}=3,0\%$) e B: ($^{10}\text{B}=19,6\%$ e $^{11}\text{B}=80,4\%$).

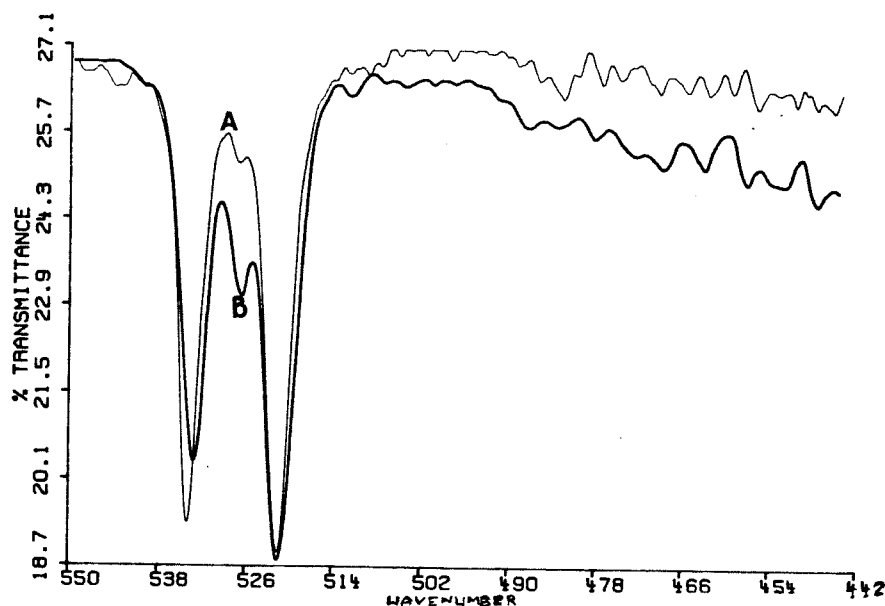


Fig.16-Espectro vibracional associado a ν_4 dos compostos $\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$ e $\text{Cs}^{11}\text{BF}_4$. Região $530\text{-}520\text{cm}^{-1}$
 A: ($^{10}\text{B}=97,0\%$ e $^{11}\text{B}=3,0\%$) e B: ($^{10}\text{B}=19,6\%$ e $^{11}\text{B}=80,4\%$).

REGIÃO $\nu_1 + \nu_4$

Esta região encontra-se entre 1320cm^{-1} e 1290cm^{-1} . Nos seis compostos apresenta-se um conjunto de bandas de intensidade média composta de dois picos e um ombro que se localiza em região de mais baixo valor de número de onda: K^{11}BF_4 (1305cm^{-1} , 1300cm^{-1} e 1296cm^{-1}), K^{10}BF_4 (1308cm^{-1} , 1302cm^{-1} e 1298cm^{-1}), $\text{Rb}^{11}\text{BF}_4$ (1303cm^{-1} , 1299cm^{-1} e 1294cm^{-1}), $\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$ (1304cm^{-1} , 1298cm^{-1} e 1294cm^{-1}), $\text{Cs}^{11}\text{BF}_4$ (1305cm^{-1} , 1299cm^{-1} e 1295cm^{-1}), $\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$ (1308cm^{-1} , 1301cm^{-1} e 1297cm^{-1}). Encontra-se nesta região um deslocamento isotópico médio de $2,5\text{cm}^{-1}$.

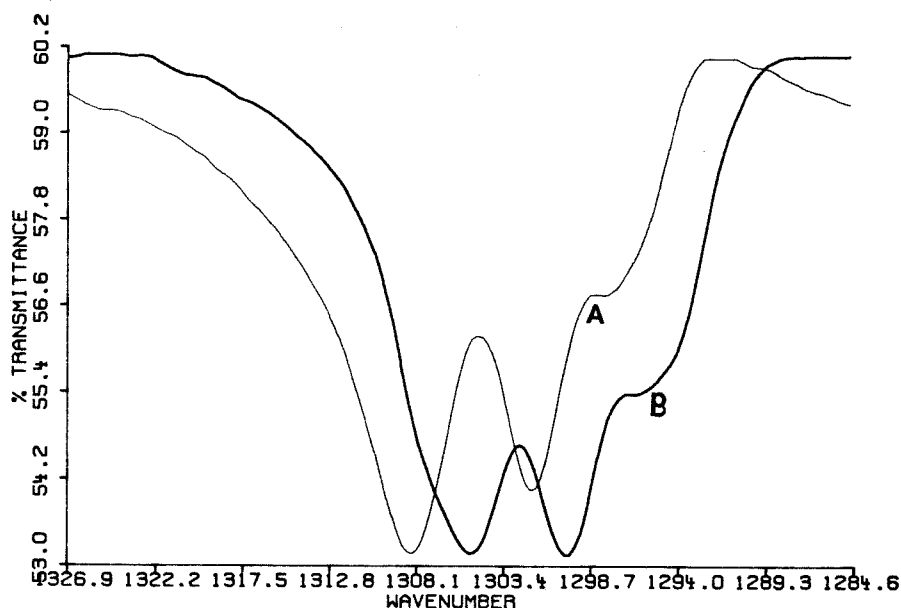


Fig.17-Espectro vibracional associado a $\nu_1 + \nu_4$ dos compostos K^{10}BF_4 e K^{11}BF_4 , $1330\text{-}1280\text{cm}^{-1}$
 A: ($^{10}\text{B}=97,0\%$ e $^{11}\text{B}=3,0\%$) e B: ($^{10}\text{B}=19,6\%$ e $^{11}\text{B}=80,4\%$).

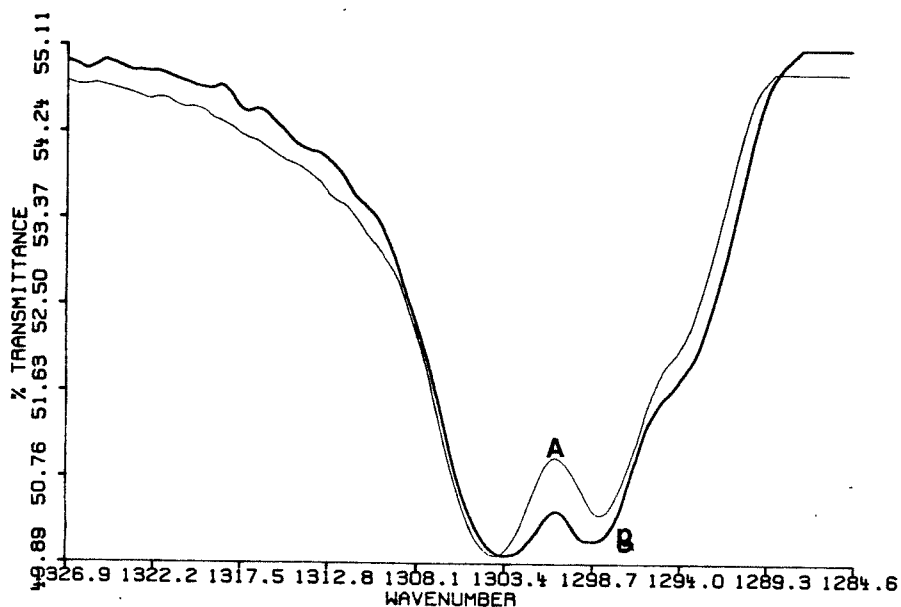


Fig.18-Espectro vibracional associado a $\nu_1 + \nu_4$ dos compostos $\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$ e $\text{Rb}^{11}\text{BF}_4$ 1330-1280 cm^{-1}
 A: ($^{10}\text{B}=97,0\%$ e $^{11}\text{B}=3,0\%$) e B: ($^{10}\text{B}=19,6\%$ e $^{11}\text{B}=80,4\%$).

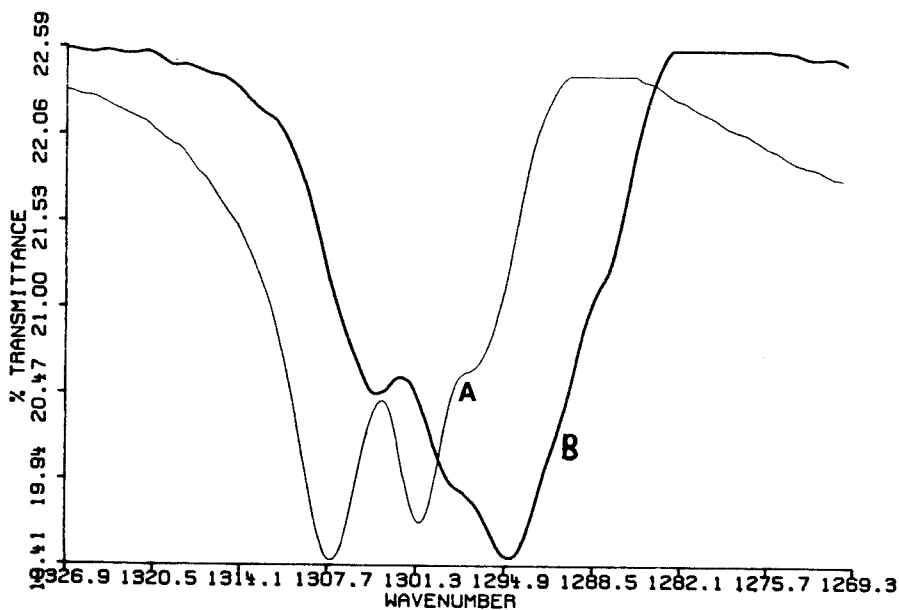


Fig.19-Espectro vibracional associado a $\nu_1 + \nu_4$ dos compostos $\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$ e $\text{Cs}^{11}\text{BF}_4$ 1330-1280 cm^{-1}
 A: ($^{10}\text{B}=97,0\%$ e $^{11}\text{B}=3,0\%$) e B: ($^{10}\text{B}=19,6\%$ e $^{11}\text{B}=80,4\%$).

Tabela 6 - Números de onda observados experimentalmente(cm^{-1}) para os 6 compostos, e suas atribuições

K^{10}BF_4	K^{11}BF_4	$\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$	$\text{Rb}^{11}\text{BF}_4$	$\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$	$\text{Cs}^{11}\text{BF}_4$	Atribuição
1308	1305	1304	1303	1308	1305	$\nu_1 + \nu_4$
1302	1300	1298	1299	1301	1299	$\nu_1 + \nu_4$
1298	1296	1294	1294	1297	1295	$\nu_1 + \nu_4$
1153	1091	1150	1090	1147	1090	ν_{3a}
1109	1053	1101	1052	1105	1049	ν_{3b}
1074	1023	1077	1022	1074	1023	ν_{3c}
1048	—	1047	—	1048	—	$\nu_4 + \nu_4$
1034	—	1033	—	1032	—	$\nu_4 + \nu_4$
772	772	770	770	771	771	ν_1
535	533	533	532	535	533	ν_{4a}
523	521	522	521	522	520	ν_{4b}

5-DISCUSSÃO

Verificamos que o número de bandas previstas através da análise de grupo de fator é maior do que o número de bandas observadas experimentalmente. Explicaremos estes fatos em termos das interações que ocorrem no interior do cristal tanto do ponto de vista intermolecular quanto do ponto de vista intramolecular, não sendo necessário utilizarmos o modelo de grupo espacial latente e/ou modelo de sítio latente⁽⁸⁻¹⁰⁾.

Ao pesquisarmos os efeitos da estrutura cristalina nos modos normais do cristal devemos levar em consideração os efeitos devido ao abaixamento de simetria de sítio (efeito de sítio), e os efeitos devido as interações entre os sítios equivalentes (efeito de correlação) e não equivalentes de todas as celas unitárias. Para estas considerações é suficiente analisar o grupo de fator ao invés de se analisar todo o cristal^(15,16). Como a estrutura da cela unitária de Bravais possui um centro de inversão, no que resulta na regra de exclusão mútua Raman-infravermelho, temos que os modos normais simétricos ao centro de inversão são modos ativos apenas no espectro Raman enquanto aqueles modos normais anti-simétricos a este centro são ativos apenas no espectro infravermelho.

Em cristais iônicos, como são os compostos MBF_4 , as interações de maior magnitude são carga-carga, entretanto outras interações mais fracas tais como as de Van der Waals podem contribuir para os desdobramentos devido ao efeito de sítio e/ou efeito de correlação. Todas estas interações podem seguir potenciais que são inversamente proporcionais a distância que separam os átomos considerados, sendo portanto razoável esperar que todas as interações sigam a ordem de intensidade: $\text{K} \cdots \text{F} > \text{Rb} \cdots \text{F} > \text{Cs} \cdots \text{F}$, ordem esta que está em concordância com as distâncias nestes cristais, ou seja, as distâncias no cristal dos compostos de potássio são menores do que estas mesmas distâncias nos compostos de rubídio que por sua vez são menores do que nos compostos de cério (tab.1-3). Esta possível diferença no campo potencial dos três compostos

refletiria, pelo menos a princípio, no espectro infravermelho, porém verificamos que apesar de uma significativa diferença estrutural entre os mesmos, seus espectros infravermelho foram bastante semelhantes, indicando possivelmente um campo potencial próximo para os distintos compostos. Para podermos inferir a respeito da origem desta pequena diferença entre os espectros, isto é, se é devida à energia cinética ou à energia potencial realizamos cálculos numéricos de análise de coordenadas normais.

5.1-Análise de coordenadas normais⁽⁴⁰⁾.

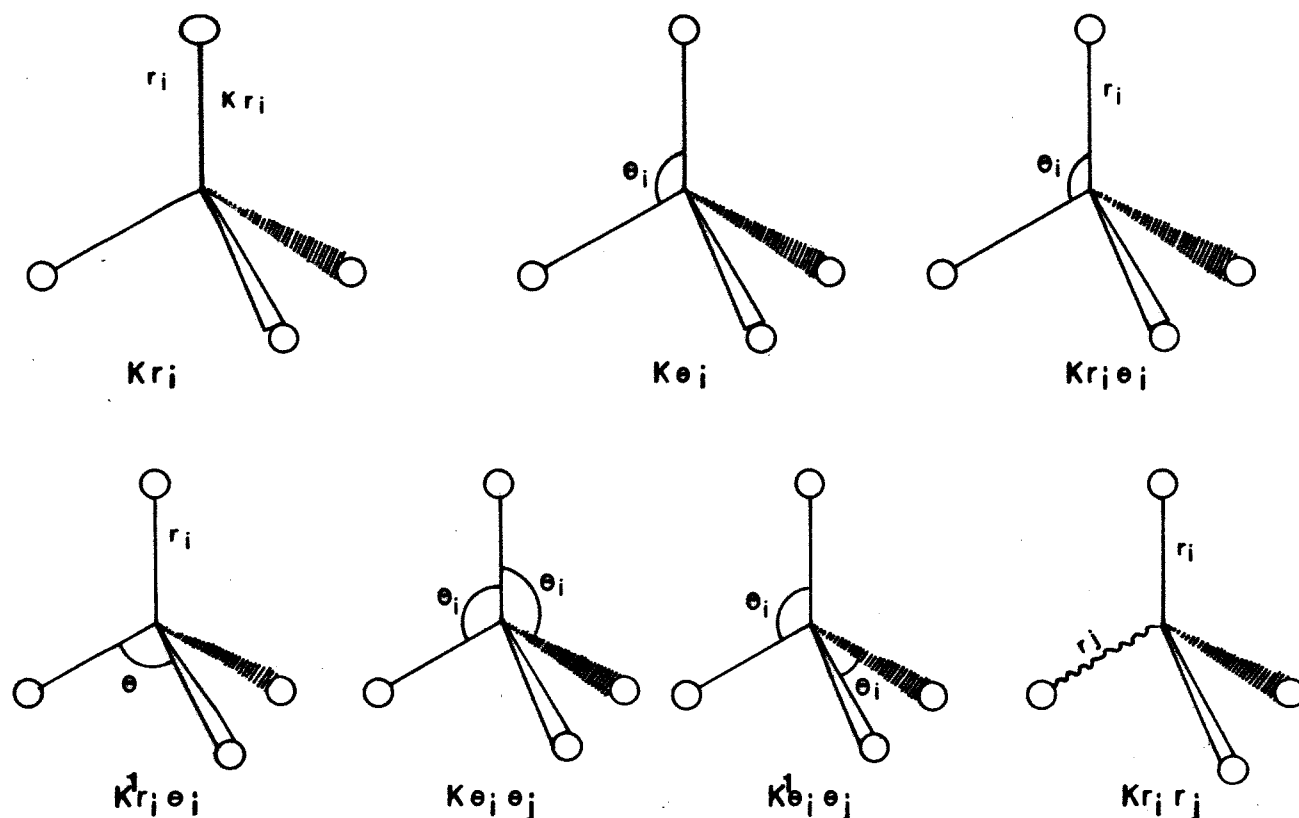


Fig. 20- Definição das constantes de força para o ânion BF_4^- livre com geometria tetraédrica.

K_{r_i} = Constante de força de estiramento

K_{θ_i} = Constante de força de deformação angular

$K_{r_i \theta_i}$ = Constante de força de interação estiramento-deformação angular

$K^1_{r_i \theta_i}$ = Constante de força de interação estiramento-deformação angular

$K_{\theta_i \theta_j}$ = Constante de força de interação deformação angular - deformação angular

$K^1_{\theta_i \theta_j}$ = Constante de força de interação deformação angular - deformação angular

$K_{r_i r_j}$ = Constante de força de interação estiramento-estiramento

Os cálculos de análise de coordenadas normais seguiram etapas. Primeiramente calculamos um campo de força de valência para o ânion BF_4^- livre com geometria tetraédrica, utilizando a função potencial descrita abaixo. As constantes de força são descritas na figura 5.

$$\begin{aligned}
 V = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 K_{rr}(\Delta r_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 K_{\Theta}(\Delta \Theta_i)^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^4 K_{rirj}(\Delta r_i)(\Delta r_j) + \sum_{j=1,2,3} K_{r1\Theta j}(\Delta r_1)(\Delta \Theta_j) Q \\
 & + \sum_{j=1,4,5} K_{r2\Theta j}(\Delta r_2)(\Delta \Theta_j) + \sum_{j=2,4,6} K_{r3\Theta j}(\Delta r_3)(\Delta \Theta_j) + \sum_{j=3,5,6} K_{r4\Theta j}(\Delta r_4)(\Delta \Theta_j) \\
 & + \sum_{j=4,5,6} K_{r1\Theta j}^1(\Delta r_1)(\Delta \Theta_j) + \sum_{j=2,3,6} K_{r2\Theta j}^1(\Delta r_2)(\Delta \Theta_j) + \sum_{j=1,3,5} K_{r3\Theta j}^1(\Delta r_3)(\Delta \Theta_j) + \\
 & \sum_{j=1,2,4} K_{r4\Theta j}^1(\Delta r_4)(\Delta \Theta_j) + \sum_{j=2,3,4,5} K_{\Theta 1\Theta j}(\Delta \Theta_1)(\Delta \Theta_j) + \sum_{1,3,4,6} K_{\Theta 2\Theta j}(\Delta \Theta_2)(\Delta \Theta_j) + \\
 & \sum_{j=3,6} K_{\Theta 3\Theta j}(\Delta \Theta_3)(\Delta \Theta_j) + \sum_{j=5,6} K_{\Theta 4\Theta j}(\Delta \Theta_4)(\Delta \Theta_j) + \sum_{j=6} K_{\Theta 5\Theta j}(\Delta \Theta_5)(\Delta \Theta_j) + \\
 & K_{\Theta 1\Theta 6}^1(\Delta \Theta_1)(\Delta \Theta_6) + K_{\Theta 2\Theta 5}^1(\Delta \Theta_5)(\Delta \Theta_2) + K_{\Theta 3\Theta 4}^1(\Delta \Theta_3)(\Delta \Theta_4)
 \end{aligned}$$

Os resultados finais destes cálculos, em termos de valores das constantes de força são listados na tabela 7, enquanto os números de onda utilizados para os ajustes dos parâmetros (número de onda de referência) e os números de onda calculados são apresentados na tabela 8. Ao considerarmos estes resultados deveremos lembrar que é impossível determinar $K_{ri\Theta j}$ e $K_{ri\Theta j}^1$ independentemente, devido ao vínculo existente entre estas constantes, o mesmo ocorrendo entre $K_{\Theta i}$, $K_{\Theta i\Theta j}$ e $K_{\Theta i\Theta j}^1$. As relações de vínculo entre as constantes podem ser definidas como se segue:

$$K_{ri\Theta j} - K_{ri\Theta j}^1 = K_{ri\Theta j}^0, \quad K_{\Theta i} - K_{\Theta i\Theta j}^1 = K_{\Theta i}^0, \quad K_{\Theta i\Theta j} - K_{\Theta i\Theta j}^1 = (K_{\Theta i\Theta j}^0 + K_{\Theta i}^0)/2.$$

Considerando igual a zero as seguintes constantes, $K_{ri\Theta j}^1$ e $K_{\Theta i\Theta j}^1$, podemos determinar as demais constantes univocamente. Em nossos cálculos numéricos de coordenadas normais foi feita esta consideração.

Tab.7-Constantes de força para o ânion BF_4^- livre com geometria tetraédrica

constante de força	K_{ri}	K_{oi}	K_{rij}	K_{rioj}	$K_{\text{oiøj}}$
valor calculado	4,9112	1,6102	0,5865	0,7994	0,1000

K_{ri} (mdyn/Å), K_{oi} (mdyn.Å/rad²), K_{rij} (mdyn/Å), $K_{\text{riøj}}$ (mdyn/rad), $K_{\text{oiøj}}$ (mdyn.Å/rad²)

Tabela.8-Números de onda de referência e números de onda calculados(cm⁻¹).

¹⁰ BF ₄		¹¹ BF ₄		
	Referência	Calculado	Referência	Calculado
ν_{3a}	1112	1112	1072	1072
ν_{3b}	1112	1112	1072	1072
ν_{3c}	1112	1112	1072	1072
ν_1	772	772	772	772
ν_{4a}	526	527	525	524
ν_{4b}	526	527	525	524
ν_{4c}	526	527	525	524
ν_{2a}	360	360	360	360
ν_{2b}	360	360	360	360

A tabela 8 nos mostra que os parâmetros de constante de força foram ajustados significativamente para reproduzir os valores dos números de onda de referência. Todos os efeitos observados durante os cálculos serão analisados sempre em relação aos valores dos números de onda chamados de referência que foram estimados utilizando o critério de serem aproximadamente o valor médio em cada região de todos os compostos MBF_4 , exceto para a região ν_3 , cujo o valor foi estimado como sendo aproximadamente o centro do envelope presente nesta região.

A seguir calculamos os números de onda para o ânion BF_4^- distorcido, onde a geometria utilizada era aquela encontrada na estrutura cristalina dos compostos determinada por raio-x e as constantes de força eram aquelas apresentadas na tabela 7. Os números de onda calculados são apresentadas na tabela 9, tendo estes resultados demonstrado que o efeito da energia cinética é dependente da região em estudo.

Tabela 9-Números de onda(cm^{-1}) associados aos ânions BF_4^- distorcido para os seis compostos.

	K^{10}BF_4	K^{11}BF_4	$\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$	$\text{Rb}^{11}\text{BF}_4$	$\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$	$\text{Cs}^{11}\text{BF}_4$
ν_{3a}	1106	1064	1102	1060	1119	1076
ν_{3b}	1092	1051	1102	1061	1092	1051
ν_{3c}	1081	1040	1083	1042	1073	1033
ν_1	772	772	772	772	771	771
ν_{4a}	588	586	596	594	597	596
ν_{4b}	583	581	584	582	582	579
ν_{4c}	579	577	582	580	579	577
ν_{2a}	402	402	407	407	403	403
ν_{2b}	401	403	403	403	399	399

Para o modo normal ν_3 observamos uma diminuição dos números de onda para os compostos KBF_4 , RbBF_4 e CsBF_4 , enquanto que para os modos normais ν_2 e ν_4 verificamos um aumento do valor do número de onda para todos os compostos.

Além desta variação dos números de onda, ocorre também um desdobramento dos modos normais ν_2 , ν_3 e ν_4 , sendo que dois dos três números de onda associados a ν_4 tiveram seus valores muito próximos para os seis compostos. Observamos também que para o modo normal ν_1 , seus números de onda ficaram muito próximos independentes do cátion em questão, exatamente como observamos no espectro obtido experimentalmente. O valor dos desdobramentos para a região ν_4 já se aproximava consideravelmente do observado experimentalmente, por volta de 10cm^{-1} exceto para os compostos de césio cujo o desdobramento era de aproximadamente 17cm^{-1} . Na região ν_3 obtivemos desdobramentos de 10cm^{-1} para os compostos KBF_4 , 18cm^{-1} para os compostos de RbBF_4 e 25cm^{-1} para os compostos de césio, sendo que os desdobramentos experimentais observados nesta região eram em média de 35cm^{-1} . Estes resultados indicavam que considerando apenas o efeito da energia cinética já obtinhamos dados calculados que comportavam qualitativamente como os obtidos experimentalmente.

Entretanto poderíamos ter este efeito da energia cinética modificado caso considerássemos a primeira camada de cátions que cercam o ânion e novamente calculando os números de onda associados aos modos normais internos do íon BF_4^- . Para realizarmos estes cálculos tivemos que fazer algumas alterações no campo de força utilizado anteriormente. Nesta nova função potencial, é considerado uma constante de força para a interação M---F (K_{Ri}). A função potencial é descrita a seguir:

$$V_1 = V + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{12} K_{Ri} (\Delta R_i)^2 \quad \text{Onde } V \text{ é a função potencial descrita anteriormente.}$$

Como a interação M---F diminuiria com o aumento da distância M-F, tivemos que estipular uma distância acima da qual consideraríamos igual a zero estas interações. Para obtermos esta distância, fizemos uma distribuição do número de cátions que cercavam o ânion em função da distância que os separavam dos átomos de flúor, obtendo assim que 7 cátions encontravam-se distantes em média $3\text{\AA}$ destes átomos de flúor, enquanto que a próxima camada de metais encontravam-se distantes $8\text{\AA}$ ou mais. Este resultado nos levou a considerar que metais com distância igual ou inferior a $3\text{\AA}$ interagiriam com os átomos de flúor enquanto os demais não. Ao todo determinamos doze constantes de força de interações M--F, pois alguns metais tinham duas distâncias com o valor médio de $3\text{\AA}$ em relação a diferentes átomos de flúor.

Os resultados demonstraram que os números de onda calculados eram praticamente independentes do valor da constante de força M---F. Os gráficos das figuras 21 e 22 mostram a variação do número de onda calculado em função do valor da constante M---F, $K_{Ri}(\text{mdyn}/\text{\AA})$, para o composto K^{10}BF_4 , sendo que para os demais compostos verificou-se um comportamento similar. Nestes gráficos, os modos normais ν_2 não são apresentados por que os seus números de onda são constantes.

Estes gráficos evidenciam que dentro de uma faixa de valor para a constante de força M---F, compreendida entre $0,0 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ e $1,0 \text{ mdyn}/\text{\AA}$, os números de onda calculados para os modos normais associados a ν_3 permanecem praticamente iguais, enquanto os números de onda para ν_1 e ν_4 modificam consideravelmente, mas mesmo assim todas as regiões continuam tendo um comportamento qualitativo coerente com o observado experimentalmente. Devido a este comportamento no valor dos números de onda, optamos por utilizar para a constante K_{Ri} o valor de $0,1 \text{ mdyn}/\text{\AA}$.

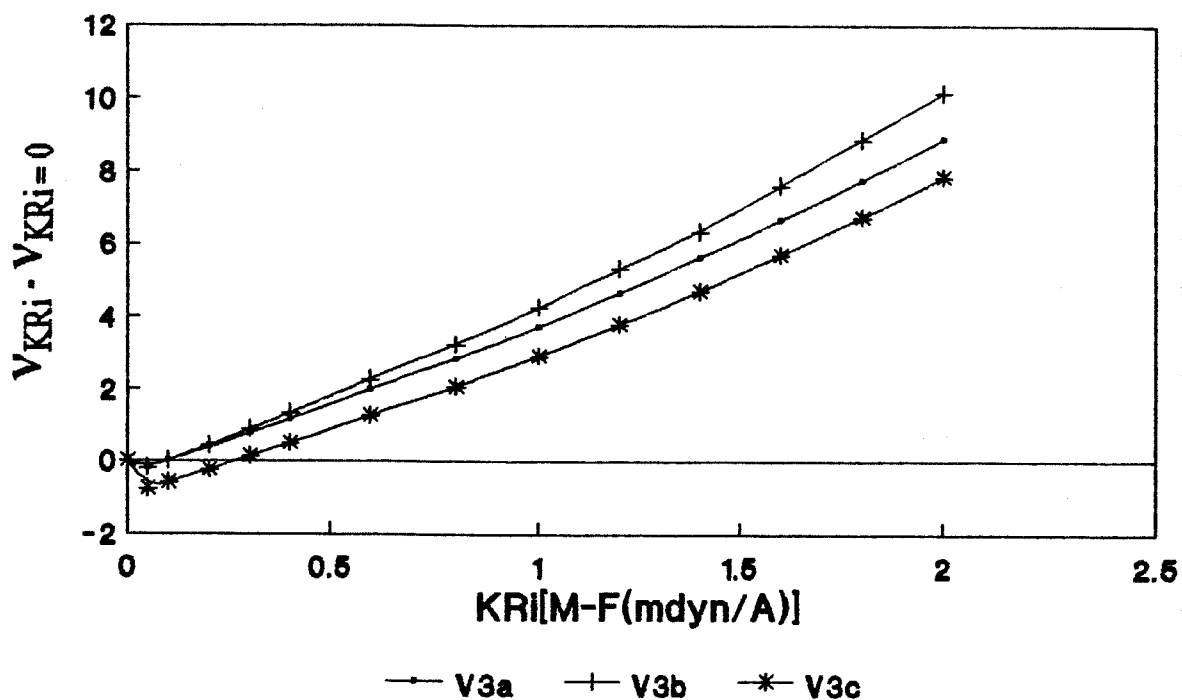


Fig 21- Variação dos números de onda associados a ν_3 em função da constante de força de interação M---F (mdyn/Å) para o composto $K^{10}BF_4$.

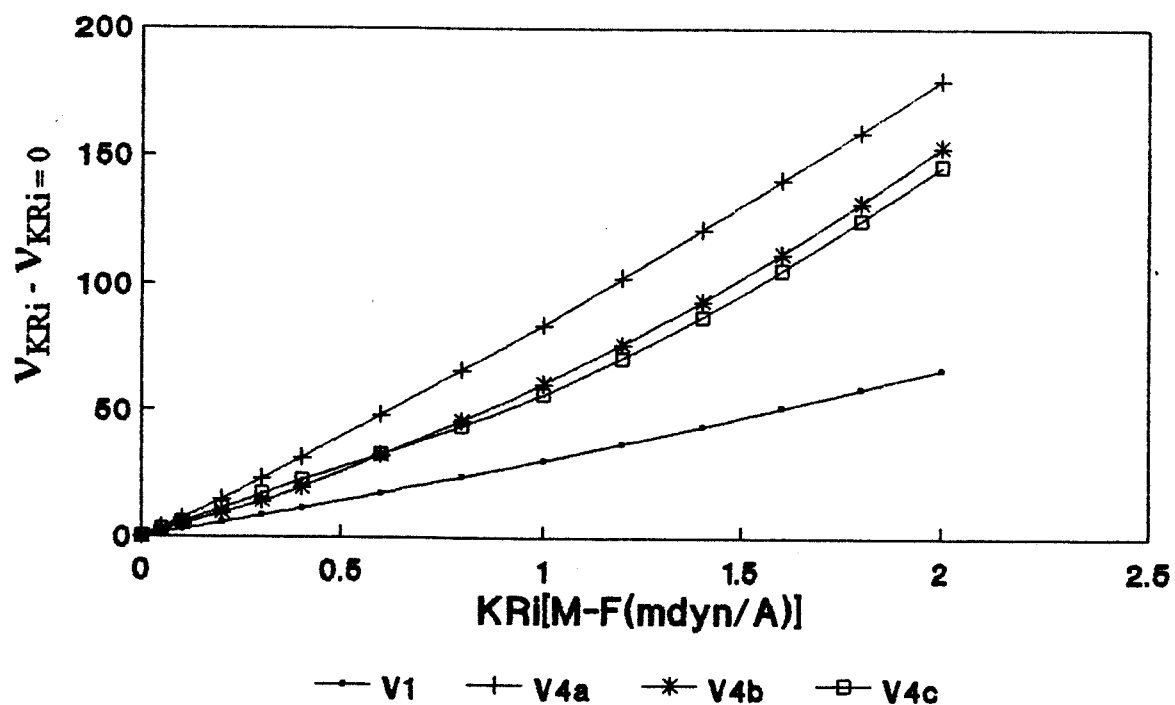


Fig 22- Variação dos números de onda associados a ν_4 e ν_1 em função da constante de força de interação M---F (mdyn/Å) para o composto $K^{10}BF_4$.

tabela.10-Números de onda(cm^{-1}) associados aos ânions BF_4^- distorcido, juntamente com a primeira camada de cátions, para os seis compostos. $K_{\text{Ri}} = 0,1 \text{ m dyn/\AA}$

	K^{10}BF_4	K^{11}BF_4	$\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$	$\text{Rb}^{11}\text{BF}_4$	$\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$	$\text{Cs}^{11}\text{BF}_4$
ν_{3a}	1107	1065	1102	1061	1119	1077
ν_{3b}	1093	1052	1102	1060	1093	1052
ν_{3c}	1081	1041	1083	1042	1073	1033
ν_1	775	775	775	775	775	775
ν_{4a}	595	593	602	580	604	602
ν_{4a}	588	586	589	588	587	585
ν_{4a}	585	583	588	586	585	582
ν_{2a}	418	418	422	422	418	418
ν_{2b}	414	414	414	414	411	411

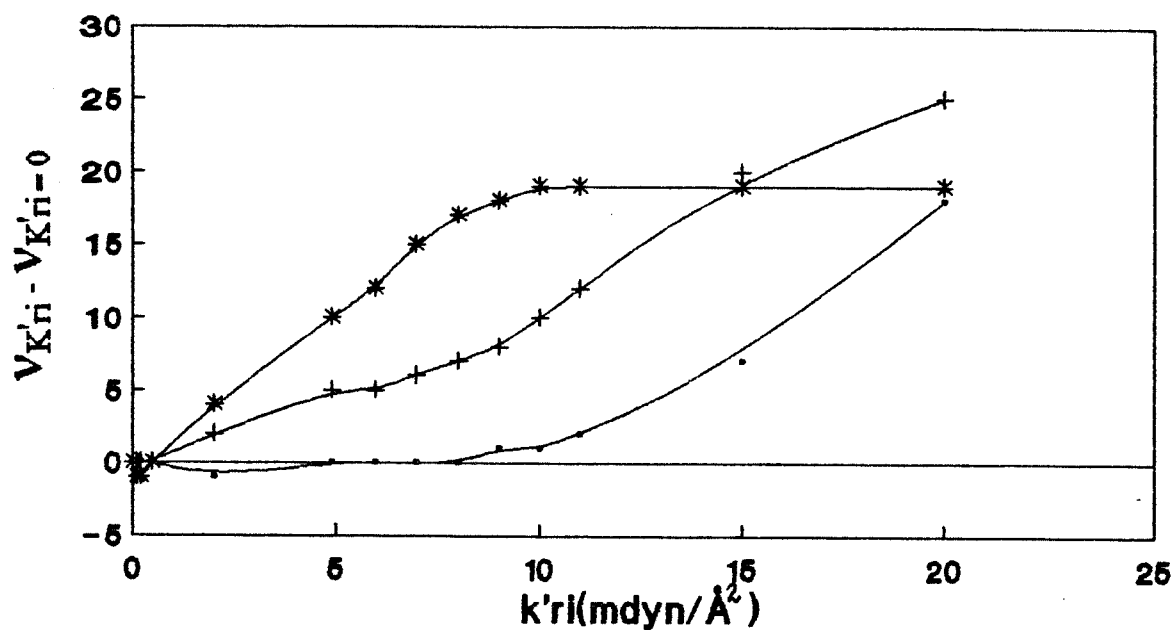
Podemos notar que os modos normais associados a ν_3 não modificam praticamente nada quando consideramos o efeito dos cátions na energia cinética e consequentemente na energia total destes modos normais. Por outro lado os modos normais, ν_1 , ν_2 e ν_4 tiveram seus números de onda deslocados para valores mais altos, mas mesmo ocorrendo este deslocamento dos números de onda a separação entre as bandas permaneceu igual. Estes fatos indicam que apenas a energia cinética não seria suficiente para explicar as diferentes separações existentes na região de ν_3 quando trocamos de cátions, nem tão pouco justificar que duas bandas na região de ν_4 fossem quase degeneradas de tal forma que não pudessem ser resolvidas utilizando uma resolução instrumental de $1,0\text{cm}^{-1}$, sendo assim parecia lógico não considerarmos a constante de força para todas as ligações B-F como sendo iguais.

Para aproximarmos dos resultados experimentais propusemos uma terceira etapa na qual os cálculos teriam a consideração de que as constantes de força de estiramento B-F seriam proporcionais a diferença entre o comprimento de uma ligação B-F e a média de todas as ligações B-F para um dado composto, ou seja, $K_{ri}^f = K_{ri}^0 + K'_{ri}(R_i - R_0)$, onde: K_{ri}^0 é a constante determinada anteriormente para a estrutura tetraédrica do ânion BF_4^- , K'_{ri} é uma constante a ser determinada com o critério de melhor expressar os resultados obtidos experimentalmente, não necessariamente em termos de valores absolutos dos números de onda, mas em termos de tendências observadas experimentalmente, pois se desejássemos um ajuste perfeito aos valores dos números de onda certamente deveríamos alterar também K_{ri}^0 . R_i é a distância B-F determinada por raio-x e R_0 é a média aritmética das quatro distâncias B-F de cada composto. Os resultados de tais cálculos são apresentados na tabela 11 para o composto $K^{10}BF_4$.

A dependência dos valores dos números de onda em relação ao valor da constante K'_{ri} é apresentado nas figuras 23 a 28, para todos os compostos. Notamos que o modo normal, ν_4 é praticamente independente da constante K'_{ri} enquanto os modos normais ν_1 e ν_3 modificam mais acentuadamente seus valores. Este comportamento era de se esperar pois K'_{ri} modifica apenas as constantes de estiramento e estas por sua vez interferem principalmente nos modos normais de estiramento sejam eles simétricos ou assimétricos e neste caso específico trata-se dos modos normais ν_1 e ν_3 . O modo normal ν_2 é completamente inalterado quando modificamos o valor da constante K'_{ri} , sendo por isto não graficado nas figuras 23 a 28. Estes resultados demonstram que uma diferença na constante de força de estiramento de três das quatro ligações B-F não poderia explicar o comportamento do modo normal ν_4 que teria então como principal causa do seu comportamento a energia cinética.

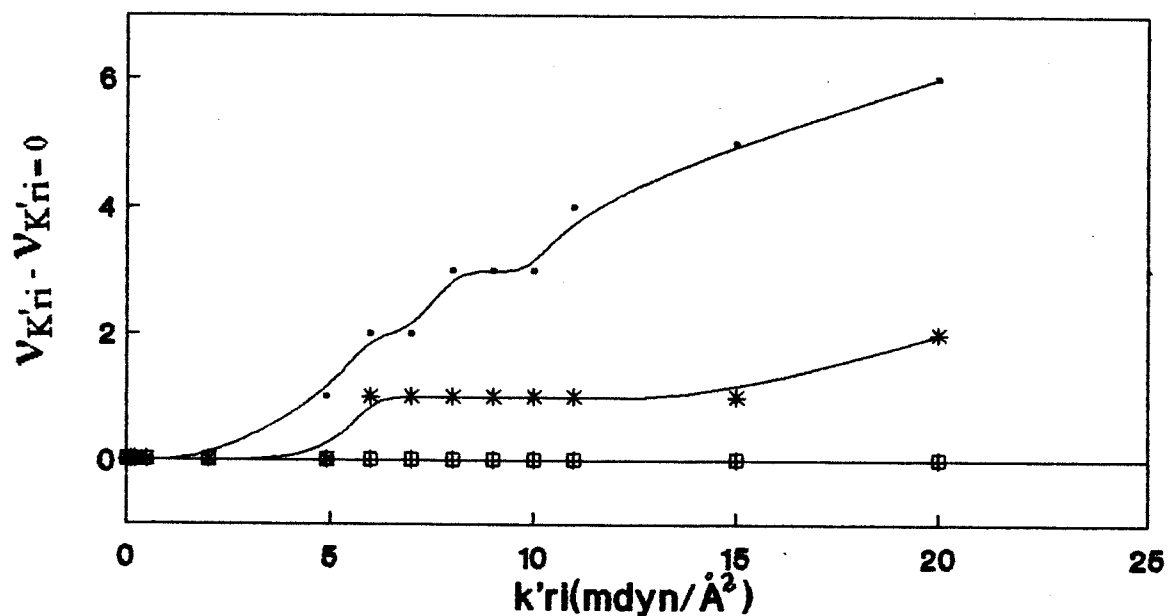
tab.11-Números de onda(cm^{-1}) associados ao composto K^{10}BF_4 , juntamente com a primeira camada de cátions e considerando $K_{ri}^f = K_{ri}^0 + K'_{ri}(R_i - R_0)$. K'_{ri} em $\text{mdyn}/\text{\AA}$.

K'_{ri}	referência	0,10	0,2	0,5	2,0	4,91
ν_{3a}	1112	1107	1107	1107	1106	1107
ν_{3b}	1112	1093	1093	1093	1095	1098
ν_{3c}	1112	1081	1081	1082	1086	1092
ν_1	772	775	775	775	775	776
ν_{4a}	526	595	595	595	595	595
ν_{4b}	526	588	588	588	588	588
ν_{4c}	526	585	585	585	585	585
ν_{2a}	360	4188	418	418	418	418
ν_{2b}	360	414	414	414	414	414
K'_{ri}	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	20,0
ν_{3a}	1107	1107	1107	1108	1108	1125
ν_{3b}	1098	1099	1100	1101	1103	1118
ν_{3c}	1094	1097	1099	1100	1101	1101
ν_1	777	777	778	778	778	781
ν_{4a}	595	595	595	595	595	595
ν_{4b}	588	588	588	588	588	588
ν_{4c}	586	586	586	586	586	587
ν_{2a}	418	418	418	418	418	418
ν_{2b}	414	414	414	414	414	414



—•— V3a —+— V3b —*— V3c

Fig 23- Variação dos números de onda associados a ν_3 em função do valor de K'_a ($\text{mdyn}/\text{\AA}^2$) para o composto K^{10}BF_4 .



—•— V1 —+— V4a —*— V4b —□— V4c

Fig 24- Variação dos números de onda associados a ν_1 e ν_4 em função do valor de K'_a ($\text{mdyn}/\text{\AA}^2$) para o composto K^{10}BF_4 .

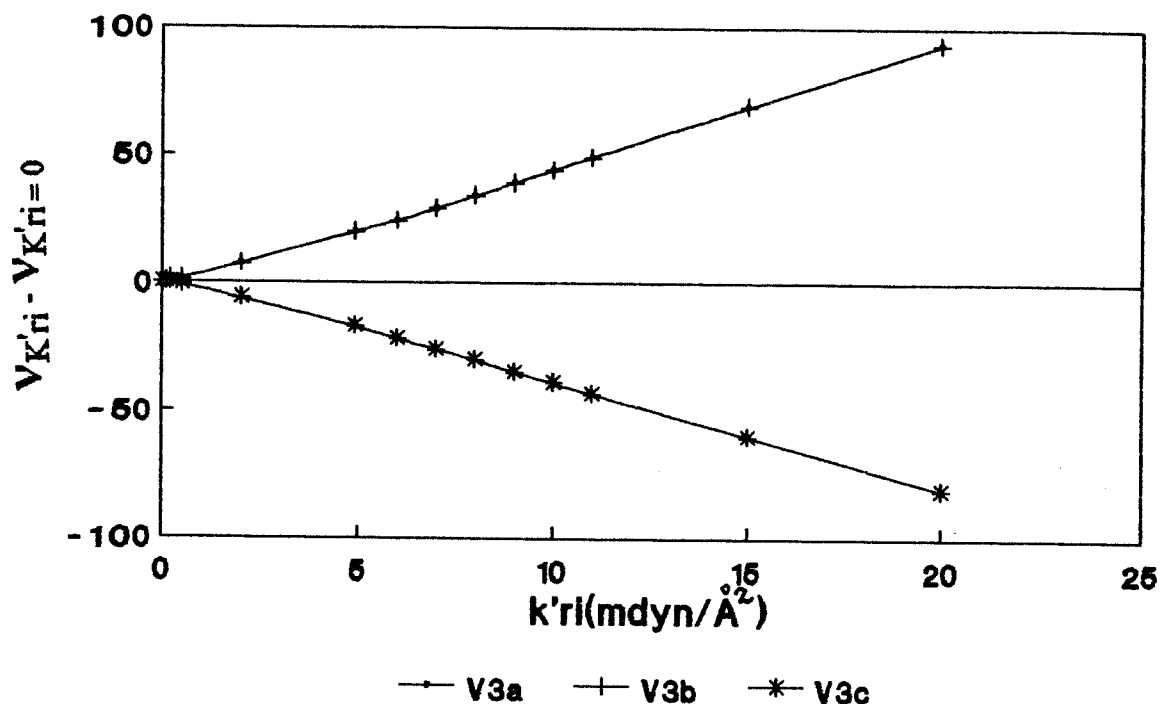


Fig.25- Variação dos números de onda associados a ν_3 em função do valor de K'_n (mdyn/ $\text{\AA}^2$) para o composto $\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$.

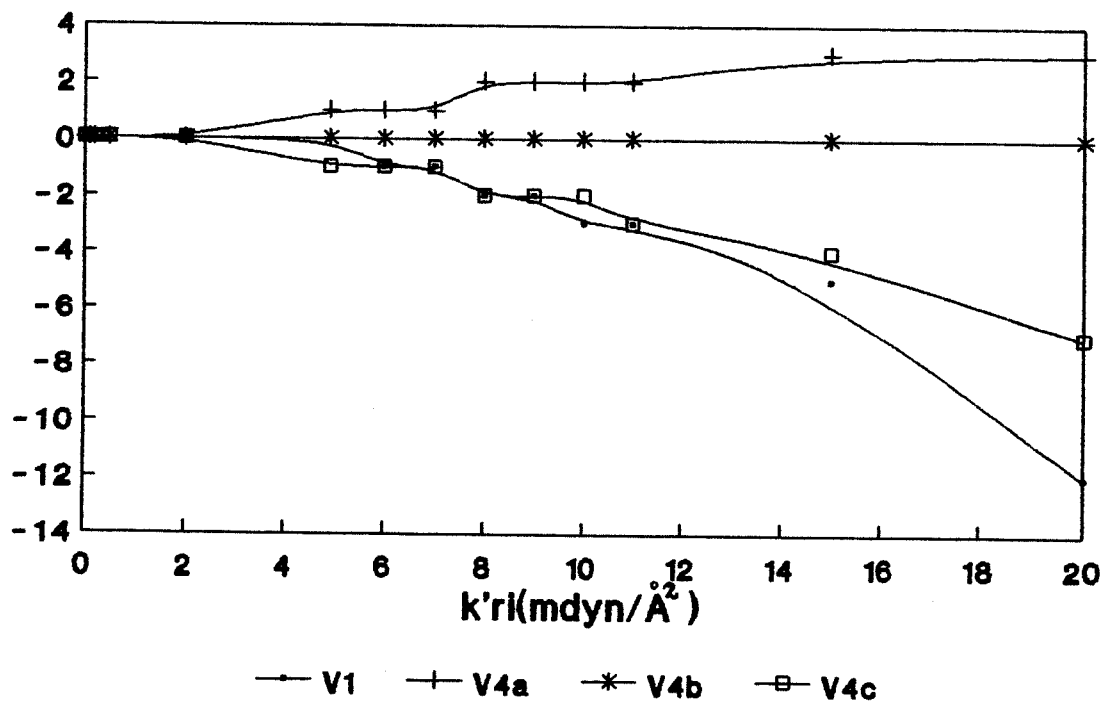


Fig.26- Variação dos números de onda associados a ν_1 e ν_4 em função do valor de K'_n (mdyn/ $\text{\AA}^2$) para o composto $\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$.

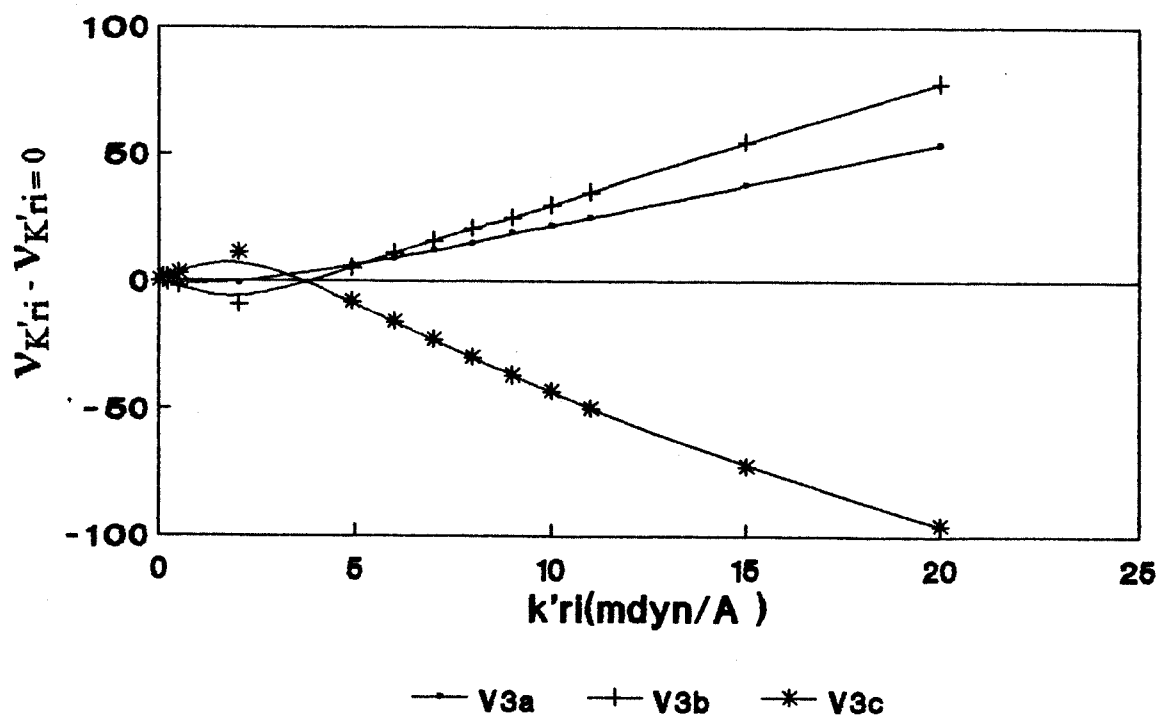


Fig.27- Variação dos números de onda associados a ν_3 em função do valor de K'_n ($\text{mdyn}/\text{\AA}^2$) para o composto $\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$.

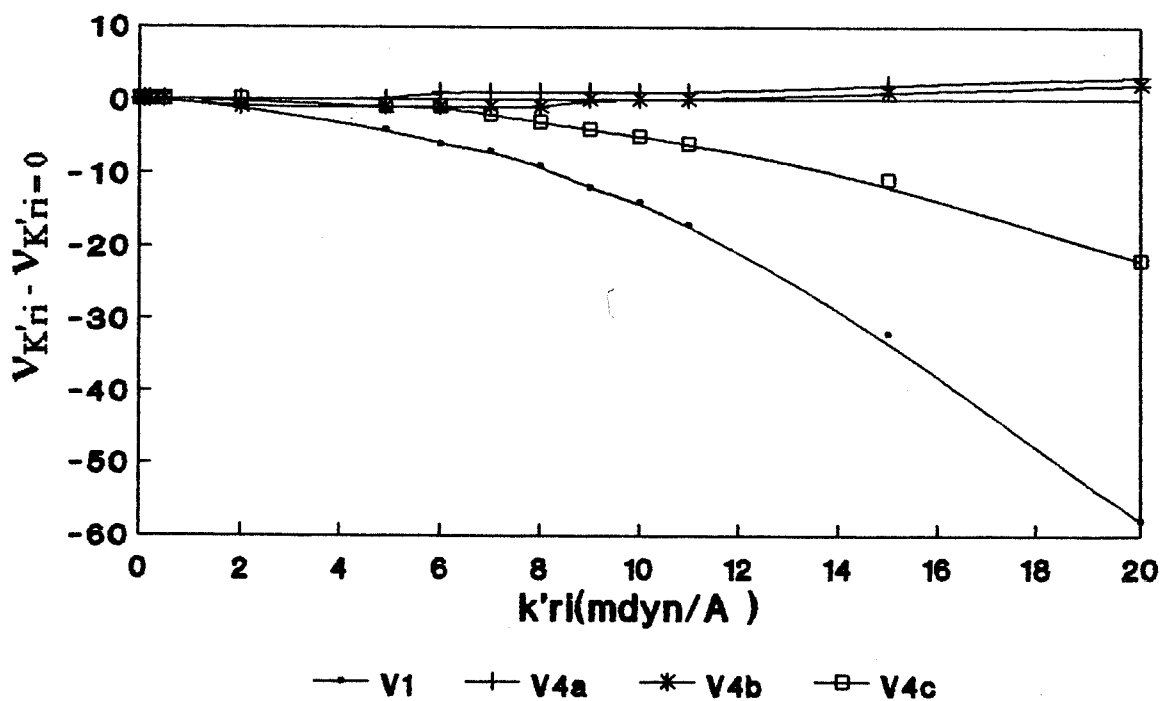


Fig.28- Variação dos números de onda associados a ν_1 e ν_4 em função do valor de K'_n ($\text{mdyn}/\text{\AA}^2$) para o composto $\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$.

Foram realizados cálculos onde foi considerado que a constante de deformação angular era função da diferença entre o ângulo observado experimentalmente pela difratometria de raio-x (Θ_i), e o ângulo (Θ_0) que seria a média aritmética de todos os seis ângulos, elevada a quarta potência, ou seja, $K_{\Theta_i} = K^0_{\Theta_i} + K'_{\Theta_i}(\Theta_i - \Theta_0)^4$, onde $K^0_{\Theta_i}$ é a constante determinada nos cálculos anteriores, K'_{Θ_i} é uma constante ajustada para fornecer resultados próximos aos experimentais. Estes cálculos forneceram resultados que demonstravam que todos os números de onda não variavam mesmo modificando o valor da constante K'_{Θ_i} para valores acima de 5,0 mdyn.Å/rad⁴, valor este muito acima do que seria razoável esperar experimentalmente para esta constante. Este fato nos levou a concluir que a adição da constante K'_{Θ_i} pouco interferiria no campo potencial dos compostos e isto se deve a pouca variação dos ângulos quando comparados ao ângulo de uma estrutura tetraédrica.

Optaremos por uma análise mais detalhada de regiões que correspondam a cada modo normal do íon BF_4^- tetraédrico, isto é, ν_2 , ν_4 , ν_1 e ν_3 em ordem crescente dos números de onda.

REGIÃO ν_2

Baseando-nos em dados da literatura⁽¹⁸⁾, referentes ao composto KBF_4 e obtidos pela espectroscopia Raman, ν_2 ocorre com valor de número de onda igual a 359cm⁻¹, o que nos levou a esperar uma banda ativa no infravermelho por volta de 360cm⁻¹ devido a um fraco acoplamento de grupo de fator, discutido posteriormente. Apesar de inúmeras tentativas modificando as condições de obtenção dos espectros, como já explicado em detalhes na apresentação dos resultados, não conseguimos observar nenhuma banda nesta

região. A análise de grupo de fator prevê o aparecimento de quatro bandas ativas no Raman: A_g , B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} e três bandas ativas no infravermelho: B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} .

O fato de não termos observado nenhuma banda nesta região pode ter se dado, devido a distorção sofrida pelo ânion BF_4^- não ter sido suficiente para produzir bandas de intensidade detectável e isto pode ser confirmado verificando que a distorção angular não diferencia muito da estrutura tetraédrica (tab.4)

Encontramos na literatura^(8,9,10) estudos Raman de monocristais de compostos isomórficos que tem evidenciado a existência de apenas duas bandas, B_{1g} e B_{3g} ambas muito próximas em número de onda, o que evidencia uma fraca interação entre os ânions destes cristais, ou seja, um baixo acoplamento de grupo de fator.

A análise de coordenadas normais forneceu resultados para os valores de desdobramento das bandas desta região dependente do composto em questão e sendo igual para os composto de rubídio e cézio: $K=4,0\text{cm}^{-1}$, $Rb=Cs=8,0\text{cm}^{-1}$. Outro aspecto a observar é que o valor dos números de onda associados a ν_2 são independentes da constante K'_{Fi} utilizada para diferenciarmos o campo potencial dos compostos (tab.11). O deslocamento isotópico calculado foi igual a zero independentemente do composto em questão ou se havia ou não cátions cercado o ânion.

REGIÃO ν_4

Esta região está compreendida entre 535cm^{-1} e 519cm^{-1} . A análise de grupo de fator prevê para esta região 5 bandas ativas no infravermelho: $1B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$ e 6 bandas ativas no Raman: $2A_g + 2B_{1g} + 1B_{2g} + 1B_{3g}$. Entretanto apenas duas bandas foram observadas, com diferença de aproximadamente 12cm^{-1} entre elas:

	$K^{10}BF_4$	$K^{11}BF_4$	$Rb^{10}BF_4$	$Rb^{11}BF_4$	$Cs^{10}BF_4$	$Cs^{11}BF_4$
ν_{4a}	535	533	533	532	535	533
ν_{4b}	523	521	522	521	522	520

A presença de apenas duas bandas ao invés das cinco previstas pelo modelo de grupo de fator, poderia ser explicada se considerarmos que o acoplamento de grupo de fator é fraco, e que o desdobramento ocorreria devido apenas ao efeito de sítio causando assim a quebra da degenerescência do modo normal ν_4 em três bandas distintas, entretanto duas destas bandas teriam seu números de onda muito próximos não podendo assim serem resolvidas em bandas individuais.

Os cálculos de análise de coordenadas normais considerando apenas o efeito da energia cinética já demonstram que duas das três bandas associadas ao modo normal ν_4 tem seus números de onda muito próximos, com uma separação média de $2,5\text{cm}^{-1}$, enquanto a banda de mais alto número de onda esta mais distante das outras duas bandas, com uma separação média de $12,0\text{cm}^{-1}$ entre elas, sendo esta diferença insensível a variação do campo de força para os diferentes compostos, enfatizando assim que este comportamento deve-se principalmente a efeitos cinéticos. Os resultados obtidos experimentalmente para os deslocamentos isotópicos $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ foram de $2,0\text{cm}^{-1}$ para os compostos de KBF_4 e CsBF_4 e de $1,0\text{cm}^{-1}$ para o composto de RbBF_4 , enquanto que os mesmos cálculos citados acima produziram resultados quanto ao deslocamento isotópico bastante coerente com os obtidos experimentalmente: K ($1,96\text{cm}^{-1}$), Rb($1,87\text{cm}^{-1}$) e Cs($1,89\text{cm}^{-1}$). Estes resultados colaboram para a atribuição feita a esta região.

Uma outra explicação possível para se ter apenas duas bandas enquanto eram esperadas cinco, poderia ser a de que cada uma das duas bandas seriam formadas pela sobreposição das outras bandas esperadas teoricamente. Segundo este modelo, as cinco bandas esperadas pela análise de grupo de fator, se separariam em dois grupos, um deles

contendo três bandas, produziria um envelope mais intenso na região de mais baixo número de onda e o outro contendo duas bandas, produziria um envelope na região de maior número de onda. Este fato ocorre com os compostos $\text{MClO}_4^{(10)}$ e $\text{MSO}_4^{(9)}$ que são isomórficos estruturais com os MBF_4 . Nestes compostos a banda de mais baixo número de onda é formada pelo envelope de três bandas de simetria B_{1u} , B_{2u} e B_{3u} enquanto que a banda de mais alto número de onda é formada pelo envelope de duas bandas de simetria B_{2u} e B_{3u} . Poderíamos decidir entre os dois modelos caso realizássemos um estudo espectroscópico com monocristais utilizando radiação polarizada, mas como se sabe esta técnica além de extremamente trabalhosa é altamente dificultosa quanto a obtenção e posterior polimento dos monocristais, sendo por isto evitado nesta pesquisa.

REGIÃO ν_1 .

Como já mencionado na introdução, num íon BF_4^- de simetria tetraédrica este modo normal seria inativo no infravermelho, porém nos três compostos foi verificado uma banda fraca na região de 770cm^{-1} atribuída a ν_1 . Isto se deve ao fato de que o íon BF_4^- na rede cristalina não possui simetria tetraédrica, mas sim C_s . Este abaixamento de simetria tem como efeito fazer com que o momento de transição seja diferente de zero, o que torna este modo normal ativo no infravermelho. Outra possibilidade para o aparecimento de ν_1 seria o acoplamento deste modo com o modo normal ν_3 de um ânion BF_4^- tetraédrico devido a anarmonicidade, o que aumentaria a intensidade de ν_1 .

Esta banda não apresentou nenhum deslocamento isotópico (tab.6), como já esperado, pois apesar da simetria do ânion não ser mais tetraédrica o centro de massa do sistema permanece próximo ao átomo de boro e os três tensores de momento de inercia

principal são quase iguais o que garante que o deslocamento isotópico esperado seja muito pequeno. (tab.12).

Tabela 12-Momentos de inercia principal do ânion BF_4^- referentes aos seis compostos

μ_I	K^{10}BF_4	K^{11}BF_4	$\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$	$\text{Rb}^{11}\text{BF}_4$	$\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$	$\text{Cs}^{11}\text{BF}_4$
I_{xx}	98,0491	98,0441	99.2065	99,2069	99.7713	99,7749
I_{yy}	96,1079	96,1088	93.3873	93,3872	94.0515	94,0555
I_{zz}	97,4919	97,4928	94,9190	94,9193	96,6403	96,6440

Os resultados dos cálculos de coordenadas normais coincidiram com os resultados experimentais no que concerne ao deslocamento isotópico. Observamos também que o valor do número de onda associado a ν_1 em cada composto com cátion diferente era muito próximo, apresentando apenas uma pequena diferença de $1,0\text{cm}^{-1}$: $\text{K}=772\text{cm}^{-1}$, $\text{Rb}=770\text{cm}^{-1}$ e $\text{Cs}=771\text{cm}^{-1}$. Estas diferenças muito pequenas poderiam advir de uma desigualdade no preparo das amostras, pois sabe-se que a granulometria das partículas constituintes da amostra influenciam no valor do número de onda, ou até mesmo devido a uma irreprodutibilidade do aparelho. Entretanto inúmeras medidas foram feitas em dias e horas diferentes, tendo sido obtido uma reprodutibilidade de 0.3cm^{-1} no valor do número de onda em todos os compostos, o que nos assegura que esta diferença é inerente aos compostos estudados.

Os cálculos numéricos de coordenadas normais, quando considerado apenas a distorção do ânion BF_4^- , forneceram valores muito semelhantes aos obtidos no espectro infravermelho: $\text{K}=772\text{cm}^{-1}$, $\text{Rb}=772\text{cm}^{-1}$ e $\text{Cs}=771\text{cm}^{-1}$, entretanto o modelo utilizado

para estes cálculos não possibilita uma discussão quanto as possíveis causas das pequenas diferenças observadas nos valores dos números de onda para cada composto. O que fica evidente é que a diferença na estrutura geométrica de cada composto não modifica significativamente os valores dos números de onda associados a ν_1 .

A análise de grupo de fator prevê a existência de 2 bandas ativas no infravermelho nesta região, uma de simetria B_{2u} e outra de simetria B_{3u} . Porém experimentalmente foi observada apenas uma banda. O surgimento das duas bandas esperadas teoricamente deve-se a interações de todos os íons equivalentes do cristal, mas se estas interações forem muito fracas, ou praticamente nulas, teríamos as duas bandas ocorrendo quase no mesmo número de onda e caso esta diferença entre os dois números de onda fosse menor que 1.0cm^{-1} impossibilitaria a observação das duas bandas, visto ser esta a resolução instrumental utilizada na região compreendida entre 4000cm^{-1} e 400cm^{-1} . Para confirmarmos esta suposição novamente necessitaríamos de estudos com monocristais e radiação polarizada, como já discutido para a região ν_4 . Entretanto outros estudos obtidos na literatura^(8,9,10) com monocristais de compostos isomórficos estruturais tais como percloratos e sulfatos, demonstraram que as duas bandas de ν_1 ocorrem quase no mesmo número de onda, sendo a diferença inferior a 1.0cm^{-1} . Acreditamos que o mesmo fato esteja ocorrendo em nossos compostos. Outro aspecto que colabora com a suposição de que os dois modos normais que aparecem na região ν_1 no espectro infravermelho são quase acidentalmente degenerados é o valor do número de onda obtido no espectro Raman⁽¹⁸⁾ para o composto KBF_4 para esta região, que é igual a 774 cm^{-1} , demonstrando assim que o desdobramento devido a interação de grupo de fator é desprezível.

REGIÃO ν_3

Esta região encontra-se entre 1270cm^{-1} e 900cm^{-1} em todos os seis compostos. Trata-se de um conjunto de bandas que se sobrepõem formando um envelope com uma largura a meia altura de aproximadamente 150cm^{-1} e bastante intensa, cuja análise detalhada torna-se inviável devido a grande complexidade causada pela possibilidade de encontrar-se nesta região um número considerável de bandas de origens diversas, tais como, bandas fundamentais, bandas de combinação, bandas de "overtone" e bandas de diferença, com ou sem ressonância de Fermi. Além destas bandas espera-se para esta região o efeito isotópico $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$.

A análise de grupo de fator prevê o aparecimento de cinco bandas fundamentais ativas no infravermelho, $1\text{B}_{1u} + 2\text{B}_{2u} + 2\text{B}_{3u}$, e seis bandas fundamentais ativas no Raman, $2\text{A}_g + 2\text{B}_{1g} + 1\text{B}_{2g} + 1\text{B}_{3g}$.

Apesar das bandas associadas a ^{10}B e ^{11}B apresentarem um deslocamento isotópico de aproximadamente 40cm^{-1} , como previsto pelos cálculos de análise de coordenadas normais, algumas bandas se sobrepõem. Para tentarmos superar esta limitação realizamos a síntese do sal MBF_4 enriquecido com ^{10}B , e assim obtivemos uma banda larga com uma maior definição de picos, tendência esta verificada para os compostos de potássio e cério e menos clara para o composto de rubídio.

Observamos neste envelope a presença de cinco picos bem definidos para os compostos de M^{10}BF_4 , enquanto que para os compostos com abundância natural de boro estes picos não eram nítidos. Para determinarmos os valores dos números de onda dos três picos dos compostos ^{11}B , fizemos a diferença computacional entre os espectros do composto enriquecido com ^{10}B e o espectro do composto com abundância natural de boro. Não conseguimos realizar a diferença para os compostos de cério devido a uma diferença nos parâmetros computacionais.

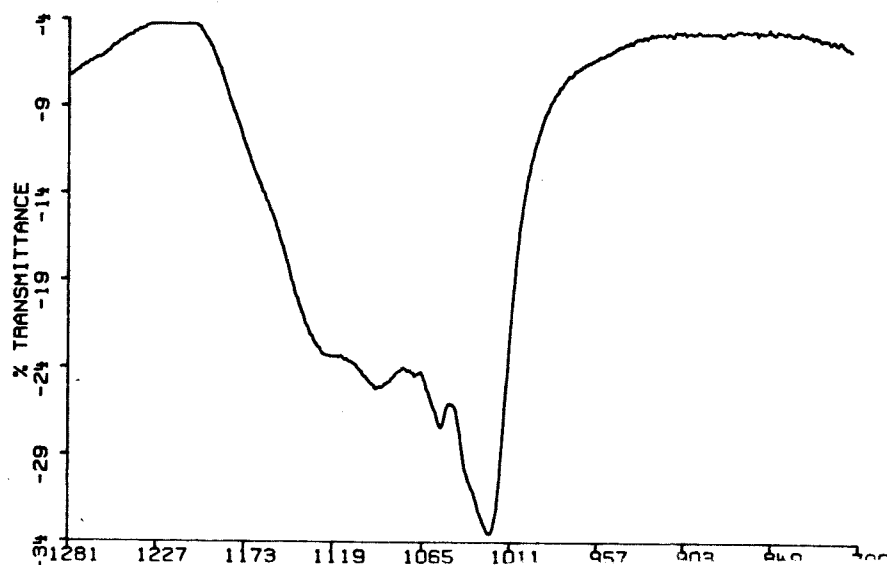


Fig.29- Espectro da diferença obtida computacionalmente dos espectros infravermelho dos compostos $K^{10}BF_4$ e $K^{11}BF_4$.

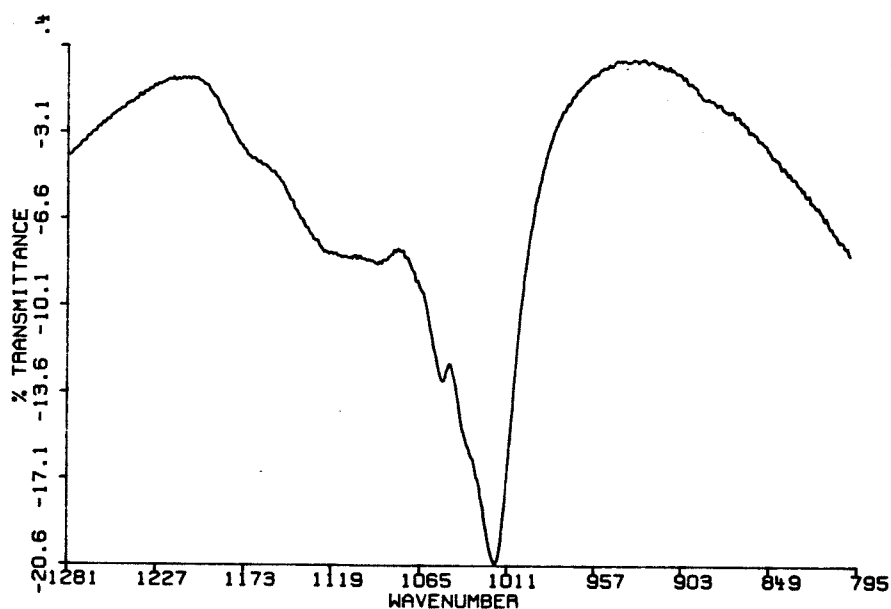


Fig.30- Espectro da diferença obtida computacionalmente dos espectros infravermelho dos compostos $Rb^{10}BF_4$ e $Rb^{11}BF_4$.

Os resultados obtidos para os números de onda em cm^{-1} são apresentados a seguir.

	K^{10}BF_4	K^{11}BF_4	$\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$	$\text{Rb}^{11}\text{BF}_4$	$\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$	$\text{Cs}^{11}\text{BF}_4$
v3a	1153	1091	1150	1090	1147	1090
v3b	1109	1053	1101	1052	1105	1049
v3c	1074	1023	1077	1022	1074	1023

Uma primeira interpretação para estes três picos presentes na região ν_3 seria a de que eles representariam três bandas surgidas devido ao efeito de sítio que acabaria com a tripla degenerescência do modo normal ν_3 associado a um ânion BF_4^- tetraédrico. Neste modelo as interações devidas ao campo de correlação seriam fracas ou quase nulas, não resultando assim no aparecimento das cinco bandas esperadas, suposição esta já confirmada para as regiões ν_1 e ν_4 .

O deslocamento isotópico previsto pelos cálculos de análise de coordenadas normais mantendo o campo de força igual para os três compostos e considerando ou não a presença dos metais foram de aproximadamente 40cm^{-1} como mostrado abaixo.

	KBF_4	RbBF_4	CsBF_4
ν_{3a}	42cm^{-1}	42cm^{-1}	42cm^{-1}
ν_{3b}	41cm^{-1}	41cm^{-1}	41cm^{-1}
ν_{3c}	40cm^{-1}	41cm^{-1}	40cm^{-1}

Porém observamos um deslocamento isotópico experimental para estes picos maior do que os previstos pelos cálculos de coordenadas normais, sendo os valores experimentais para estes deslocamentos apresentados abaixo.

	KBF ₄	RbBF ₄	CsBF ₄
ν_{3a}	62cm ⁻¹	60cm ⁻¹	57cm ⁻¹
ν_{3b}	56cm ⁻¹	49cm ⁻¹	56cm ⁻¹
ν_{3c}	51cm ⁻¹	55cm ⁻¹	51cm ⁻¹

Estes resultados evidenciam que a energia cinética consegue explicar a maior parte dos deslocamentos isotópicos observados experimentalmente mas não todo o valor deste, sendo assim necessário a contribuição da energia potencial. Os cálculos numéricos considerando a constante de força distinta para cada ligação B-F, já discutido na secção análise de coordenadas normais, não acrescentaram nenhuma modificação nos deslocamentos isotópicos dos compostos com diferentes cátions, sendo os resultados destes cálculos apresentados abaixo.

	KBF ₄	RbBF ₄	CsBF ₄
ν_{3a}	42cm ⁻¹	42cm ⁻¹	42cm ⁻¹
ν_{3b}	43cm ⁻¹	41cm ⁻¹	41cm ⁻¹
ν_{3c}	43cm ⁻¹	41cm ⁻¹	40cm ⁻¹

A presença de um envelope tão largo é possível dever-se ao fato de que as três bandas esperadas devido ao efeito de sítio serem bandas intensas e relativamente largas a meia altura de tal forma que sobrepostas formariam o envelope observado.

Os outros dois picos em região de mais baixo número de onda nos três compostos enriquecido em ^{10}B , cujo o valor dos números de onda são apresentados a seguir, : K^{10}BF_4 ($1048,0\text{cm}^{-1}/1034,0\text{cm}^{-1}$), $\text{Rb}^{10}\text{BF}_4$ ($1047,0\text{cm}^{-1}/1033,0\text{cm}^{-1}$) e $\text{Cs}^{10}\text{BF}_4$ ($1048,0\text{cm}^{-1}/1032,0\text{cm}^{-1}$), foram atribuídos como sendo bandas de combinação de ν_4 , ou seja $\nu_4 + \nu_4$. O que caracteriza estes picos não serem bandas relacionadas a ν_3 , é que caso fossem, esperaríamos um deslocamento isotópico de aproximadamente 55cm^{-1} , como já discutido para as bandas fundamentais de ν_3 , causando assim o aparecimento de bandas nos compostos com abundância natural de boro na região de 960cm^{-1} , porém estas bandas não foram observadas nos espectros infravermelho. Por outro lado caso tratassem de uma banda de combinação de ν_4 , esperaríamos um deslocamento isotópico de aproximadamente $1,0\text{cm}^{-1}$, característico do modo normal ν_4 , resultando em bandas que se sobreporiam as bandas fundamentais associadas a ν_3 dos compostos com abundância natural de boro, não podendo assim serem observadas nos espectros infravermelho. Este último fato parece-nos que foi o que ocorreu experimentalmente visto que em todos os compostos com abundância natural em região próxima a 1040cm^{-1} observamos apenas um pico relativamente largo e intenso. Os valores calculados para estas bandas de combinação baseando em dados experimentais Raman e infravermelho, das bandas fundamentais de ν_4 , são todos maiores do que os observados experimentalmente. Isto está de acordo com o previsto pelo modelo de anarmonicidade de um sistema que tem como consequência o abaixamento da energia dos estados quando comparados ao mesmo sistema considerado como harmônico.

REGIÃO ($\nu_1 + \nu_4$)

Nesta região observamos um envelope de bandas de intensidade fraca, composto por 2 picos e um ombro que se localiza no lado de menor número de onda. Atribuímos esta banda como sendo uma banda de combinação entre os modos normais ν_1 e ν_4 .

$K^{10}BF_4$	$K^{11}BF_4$	$Rb^{10}BF_4$	$Rb^{11}BF_4$	$Cs^{10}BF_4$	$Cs^{11}BF_4$
1308,0	1305,0	1304,0	1303,0	1308,0	1305,0
1302,0	1299,0	1300,0	1299,0	1301,0	1298,0
1298,0	1294,0	1294,0	1294,0	1297,0	1294,0

A região ν_1 compreende dois modos normais B_{2u} e B_{3u} ativos no infravermelho e dois modos normais ativos no Raman, A_g e B_{1g} como já discutido anteriormente. Os modos normais ativos no infravermelho da região ν_1 se combinariam com os modos normais da região ν_4 ativos no Raman: $2A_g$, $2B_{1g}$, $1B_{2g}$, $1B_{3g}$ para produzir ao todo 10 modos normais ativos no infravermelho: $4B_{2u} + 4B_{3u} + 2B_{1u}$, e os modos normais ν_1 ativos no Raman se combinariam com os modos normais ativos no infravermelho da região ν_4 , $1B_{1u}$, $2B_{2u}$, $2B_{3u}$ resultando em 9 modos normais ativos no infravermelho: $4B_{2u} + 4B_{3u} + 1B_{1u}$ sendo ao todo esperado 19 modos normais ativos no infravermelho. Entretanto sabemos que a região ν_1 possui apenas uma banda tanto no espectro infravermelho quanto no espectro Raman e que a região ν_4 possui apenas duas bandas em ambos os espectros. Isto teria como consequência na região de $\nu_1 + \nu_4$ a redução do número de bandas observadas experimentalmente, sendo agora um total de quatro bandas. Além disso como o desdobramento devido ao acoplamento de grupo de fator é fraco para

os modos normais ν_1 e ν_4 , ou seja as bandas nestas regiões obtidas pelo infravermelho e pelo Raman se localizam em valores de número de onda muito próximos, isto teria como consequência o aparecimento de apenas duas bandas ao invés das quatro esperadas. O ombro que surgiu poderá ser devido a anarmonicidade associada a níveis de maior energia, que faria com que as bandas acidentalmente degeneradas se separassem um pouco formando aquele ombro. Ao realizarmos a diferença computacional entre os espectros enriquecidos com ^{10}B e aqueles com abundância natural de boro observamos que o ombro transforma-se claramente numa banda, enfatizando assim tratar-se realmente de uma banda.

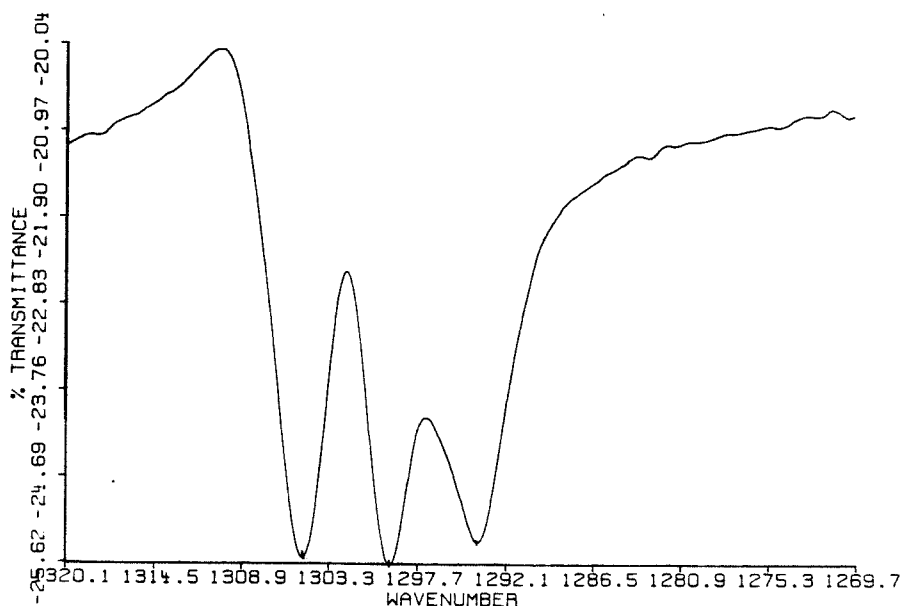


Fig.31- Diferença realizada computacionalmente entre os espectros dos compostos enriquecidos com ^{10}B e com abundância natural de boro para o composto de potássio

6 - Conclusões

Os espectros infravermelho obtidos para os compostos isomórficos estruturais MBF_4 ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+ \text{ e } \text{Cs}^+$), forneceram um número de bandas menor do que aquele previsto pela análise de grupo de fator. Este fato levou à consideração de que os desdobramentos devido ao campo de correlação seriam pequenos, possibilitando-nos interpretar os resultados principalmente em termos de efeitos devido ao abaixamento de simetria de sítio (efeito de sítio) e efeitos de deslocamentos de bandas devido aos isótopos $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$. As atribuições foram feitas baseando-se em dados da literatura e em resultados de deslocamentos isotópicos fornecidos por cálculos numéricos de análise de coordenadas normais. Estes cálculos apesar de utilizarem um modelo simplificado de um ânion BF_4^- livre tetraédrico ou distorcido, cercado ou não por uma primeira camada de cátions, forneceram resultados que se comportavam qualitativamente e em alguns aspectos quantitativamente com os dados obtidos experimentalmente, colaborando assim para a consideração de que o efeitos principais observados deviam-se ao efeito de sítio. Mesmo considerando as constantes de força para as ligações B-F diferentes, alguns aspectos dos dados experimentais os cálculos não conseguiram abordar de todo, dentre os quais podemos citar os deslocamentos isotópicos observados na região ν_3 que foram bem maiores do que os calculados. Porém, ficou claro a partir destes cálculos que a energia cinética é a responsável por boa parte dos efeitos observados no espectros infravermelho, mesmo considerando a função potencial igual para os três compostos com cátions diferentes.

A obtenção de espectros de amostras enriquecidas com ^{10}B ajudou-nos a identificar bandas de combinação $\nu_4 + \nu_4$ na região ν_3 ainda não observadas na literatura, e contribuiu para a obtenção da posição de picos associados ao ^{11}B , através da diferença feita computacionalmente entre os espectros do composto enriquecido com ^{10}B e do composto com abundância natural de boro, mas a obtenção destes espectros não

possibilitou a análise completa da região ν_3 que continuou sendo um envelope largo e complexo.

Quanto aos efeitos causados pelos cátions potássio, rubídio e cério, podemos observar que apesar de uma significativa diferença estrutural entre seus compostos de tetrafluorborato, os espectros infravermelho são muito parecidos, indicando assim que as principais interações no cristal responsáveis pela absorção na região infravermelho, são muito semelhantes independente do cátion considerado.

Quanto a obtenção dos espectros infravermelho, podemos destacar a grande dependência do formato das bandas, em relação ao preparo das amostras e a quantidade de água presente, sendo assim necessário um cuidado especial na obtenção de amostra bem trituradas e isenta ao máximo de água para se obter um espectro infravermelho de qualidade.

Em relação a futuros estudos, podemos destacar a necessidade de se obter espectros de monocristais utilizando radiação polarizada para que se possa obter dados mais completos. É de fundamental importância para o estudo das interações no cristal a obtenção de dados espectroscópicos em região inferior a 250cm^{-1} para que se possa observar as vibrações de rede. Outro aspecto importante é a obtenção de espectros Raman, para que se possa confirmar através da comparação de suas bandas com as bandas do espectro infravermelho, se as interações devida ao grupo de fator são realmente fracas.

7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- USAEC Rep.ORNL - 4191, Oak Ridge National Laboratory (1967) .
- 2- Horing, D. F. , J. Chem. Phys. 16, 1063 (1949) .
- 3- Winston, H. & Halford, R. S. , J. Chem. Phys. 17, 607 (1949) .
- 4- Bhagavantam, S. & Venkatarayudu, T. , Proc. Indian Acad. Sci. 9A, 224 (1939) .
- 5- Bhagavantam, S. , Proc. Indian Acad. Sci. 13A, 543 (1941) .
- 6- Bhagavantam, S. & Venkatarayudu, T. , "Theory of groups and its application to physical problems" , Bangalore Press, Bangalore (1951), 2nd ed .
- 7- Fately, W. G. , McDevitt, N. T. & Freeman, F. B. , Appl. Spect. , 25, Nº 2, 155-173 (March/April, 1971) .
- 8- Jayasooriya, U. A. , & Kettle, S. F. , Phys. Review, 29B(4), 2227-2231 (1984) .
- 9- Jayasooriya, U. A. , Kettle, S. F. & Mahasurevachai, , J. Chem. Phys. 86(6), 3127-3133 (1986) .
- 10- Jayasooriya, U. A. , Kettle, S. F. , Mahasurevachai S. & Al-jowder, O. , J. Chem. Phys. 94(9), 5946-5848 (1991) .
- 11- Hase, Y. , Tese de Livre-Docência, Universidade Estadual de Campinas (1984) .
- 12- Yoshida, I. V. P. , Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1980) .
- 13- Vasquez, P. , Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (1987) .
- 14- Enrique, G. , Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1992) .

- 15- Sherwood, P. M. A. , "Vibrational Spectroscopy of Solids" , University Press, Cambridge (1972) .
- 16- Turrel, G. , "Infrared and Raman Spectra of Crystals" , Academic Press, London (1972) .
- 17- Herzberg, G. , "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules" , D. Van Nostrand. Co. Inc. (1945).
- 18- Bonadeo, H. A. & Silberman, E. , Spectrochimica Acta, 26A, 2337-2343 (1970) .
- 19- Duval, C. & Lecomte, J. , Bull Soc. Chim. Fr. 14(5), 1057 (1947) .
- 20- Coté, G. L. & Thompson, H. W. , Proc. Roy. Soc. A255, 5 (1952) .
- 21- Greenwood, N. N. , J. Chem. Soc., 3811 (1959) .
- 22- Ketelaar, J. A. A. & Fulton, R. L. , Z. Elektrochem. 64, 641 (1960) .
- 23- Zambonini, F. , Z. Krist. , 41, 57 (1905) .
- 24- Ignat'eva, L. N. & Sergienko, V. I. , Zh. Prikl. Spektrosk. , 32(5), 808-812 (1980) .
- 25- Sergienko, V. I. & Ignat'eva, L. N. , Koord. Khim. , 3(4), 480-484 (1977) .
- 26- Hoard, J. L. & Blair, V. , J. Am. Chem. Soc. , 57, 1985 (1935) .
- 27- Pesce, B. , Gazz. Chim. Ital. , 60, 936 (1930) .
- 28- Sharp, D. W. A. & Thorley, J. , J. Chem. Soc. , 3557 (1963) .
- 29- Bellanca, A. & Sgarlata, F. , Rend. Soc. Mineral. Ital. , 7, 42 (1951) .
- 30- U. S. Bureau of Mines, Albany, Oregon, A. S. T. M. card. 16-378 .
- 31- Klinkenberg, L. J. & Ketellar, J. A. A. , Rec. Trav. Chim. , 54, 959 (1935) .

- 32- Höhne, V. E. & Kutschabsky, L. , Z. Annorg. Allgem. Chem. , 344, 279 (1966) .
- 33- Finbak, C. & Hassel, O. , Z. Physik. Chem. 32B, 433 (1936) .
- 34- Caron, A. P. , Huenttner, D. J. , Ragle, J. L. , Stterk, L. & Stengle, T. R. , J. Chem. Phys. , 47, 2577 (1967) .
- 35- Huenttner, D. J. , Ragle, J. L. , Stterk, L. , Stengle, T. R. & Yeh, H. J. C. , J. Chem. Phys. 48, 1739 (1968).
- 36- Meulen, P. A. V. et al, Inorganic Syntheses, 1, 24 (1933) .
- 37- Powder diffraction file search manual (inorganic compounds). Joint committee on powder diffraction standards, Swarthmore, Pennsylvania (1973) .
- 38- Clark, M. J. R. & Lynton, H. , Can. J. Chem. , 47, 2579 (1969) .
- 39- "International table for x-ray cristalography, vol. 1, Symmetry Groups", Henry, N. F. M. , & Lonsdale, K. (eds.), Kynoch Press, Birmingham (1969) .
- 40- Hase, Y. , Programas de Computação para Análise de Coordenadas Normais, Universidade Estadual de Campinas (1981) .