

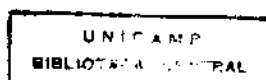
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA



Estudo por Espectroscopia Vibracional dos
Hidróxidos de Níquel e Magnésio e de
Soluções Sólidas $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$.

Ester Figueiredo de Oliveira
Tese de Doutorado
Março, 1995



UNIDADE	F.Q.
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	OL4e
V	5
F	26010
F	433/95
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	01/11/95
N.º CPD	0000795400

Oliveira, Ester Figueiredo de

Estudo por espectroscopia vibracional do hidroxidos de níquel e magnésio e de soluções sol
T/UNICAMP/OL4e

(26010/95)

A minha família, em especial a
minha querida filha Natália.
Dedico o esforço do meu trabalho.

Agradecimentos

Gostaria de Expressar meu agradecimento a várias pessoas que me deram sua ajuda, contribuindo de alguma forma para que este trabalho se realizasse. Seria impossível mencionar a todas. Entretanto, estou especialmente grata:

- Ao Prof. Dr. Yoshiyuki Hase pela orientação e pelas valiosas discussões em torno de questões fundamentais de espectroscopia vibracional.
- Aos Profs. Drs. Oswaldo Sala e Márcia A. Temperini, pela obtenção dos espectros Raman
- Aos Profs. Drs. Yuji Takahata, Rogério Custódio e Yoshiyuki Hase, meus professores neste instituto, pela contribuição na minha formação.
- Edgard Moreira Ganzarolli, pela valiosa contribuição em serviços de laboratório.
- Aos funcionários da Biblioteca do Instituto de Química, pelo apoio na parte bibliográfica.
- Aos meus amigos do Instituto de Química que muito contribuíram com sugestões e incentivo.
- Ao CNPq e UNICAMP, pelas bolsas de estudos concedidas e auxílios financeiros a este projeto.

RESUMO

Visando um entendimento dos dados observados nos espectros no infravermelho de soluções sólidas, foram aplicados métodos de análise vibracional aos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e investigado o comportamento espectral no infravermelho das soluções sólidas $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$.

Os compostos $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OD})_2$, $\text{Mg}(\text{OH},\text{D})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH},\text{D})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, bem como dez soluções sólidas $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$, foram sintetizados e medidos seus espectros no infravermelho e os espectros Raman do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OD})_2$, todos de amostras policristalinas.

Os dados espectrais observados dos $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foram discutidos através da análise de grupo de fator, regras isotópicas H/D para o estado sólido, bem como, a análise de coordenadas normais, considerando a aproximação do oscilador harmônico. O espectro no infravermelho do $\text{Mg}(\text{OH},\text{D})_2$ foi utilizado para investigar o deslocamento da vibração interna no campo de força cristalino. O efeito isotópico H/D foi muito importante para discutir o acoplamento dos modos translacionais e rotacionais da espécie E_u . Os resultados da análise de coordenadas normais mostram que, os números de onda calculados com correção da anarmonicidade concordam melhor com os fundamentais observados do que sem a correção, a interação entre os sítios O-H é efetiva e que o íon metálico não contribui para o modo vibracional interno.

O comportamento espectral dos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ foi discutido baseando-se na análise vibracional dos hidróxidos puros. Os resultados mostram para todas as bandas observadas uma relação linear da variação do número de onda com o teor de Mg.

ABSTRACT

In order to understand the observed infrared spectra data on solid solutions, it was applied the vibrational analysis methods for the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Ni}(\text{OH})_2$, and investigate the infrared spectra behaviour of the $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$.

The following samples were prepared $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH},\text{D})_2$, $\text{Mg}(\text{OD})_2$, $\text{Ni}(\text{OH},\text{D})_2$ and $\text{Co}(\text{OH})_2$ and ten solid solutions $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$, in the interval $0.00 < x < 1.00$, and infrared spectra were recorded and their Raman spectra for the $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OD})_2$ and $\text{Co}(\text{OH})_2$, for all sample polycrystalline.

The observed data have been discussed based on factor group analysis, isotopic rules H/D for solid state and normal coordinate analysis, done under the harmonic oscillator approximation. The infrared spectrum of the $\text{Mg}(\text{OH},\text{D})_2$ was used to investigate the internal vibration shift due crystal force field. The H/D isotope effect was very important to discuss the coupling between species E_g rotational lattice modes and translational ones. Results of the normal coordinate analysis show that, the calculated wavenumber with correction of the anharmonicity are closer to the observed fundamentals outcomes than those without corrections and the interaction among the O-H site is effective and also that the metallic ion do not contribute to internal vibrational mode.

The observed spectral data from $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ compounds was discussed based on vibrational analysis results of the magnesium and nickel hydroxide. The results show that all the bands present a linear relationship between the wavenumber with the magnesium content.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Considerações Prévias	1
1.2 - Objetivos	2
 CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL	 4
2.1 - Introdução	4
2.2 - Reagentes e Solventes	6
2.3 - Métodos de Preparação	6
2.4 - Espectros no Infravermelho	8
2.5 - Espectros Raman	9
 CAPÍTULO III - ANÁLISE VIBRACIONAL DOS HIDRÓXIDOS DE NÍQUEL E DE MAGNÉSIO	 10
3.1 - Revisão dos Trabalhos Correlatos	10
3.2 - Considerações Gerais de Análise dos Modos Vibracional	19
3.2.1 - Estrutura Cristalina	20
3.2.2 - Análise de Grupo de Fator	20
3.2.3 - Atribuição de bandas	23
3.2.4 - Análise de Coordenadas Normais	27
3.3 - Resultados e Discussão	33
 CAPÍTULO IV - COMPORTAMENTO DOS ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS SOLUÇÕES SÓLIDAS $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$	 86
4.1 - Considerações Gerais	86

4.2 - Resultados e Discussão	89
CAPÍTULO V - CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	108
BIBLIOGRAFIA	111
APÊNDICE - PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E PUBLICAÇÕES	117

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura Cristalina dos $M(OH)_2$	21
Figura 2 - Estrutura Cristalina do $M(OH)_2$ projetada ao longo do eixo-c	22
Figura 3 - Enumeração dos Átomos	30
Figura 4 - Espectro no infravermelho ($4000 - 3280\text{ cm}^{-1}$) do $Mg(OH)_2$	40
Figura 5 - Espectro no infravermelho ($4000 - 3280\text{ cm}^{-1}$) do $Ni(OH)_2$	41
Figura 6 - Espectro no infravermelho ($4000 - 3280\text{ cm}^{-1}$) do $Co(OH)_2$	42
Figura 7 - Espectro no infravermelho ($4000 - 2350\text{ cm}^{-1}$) do $Mg(OD)_2$	43
Figura 8 - Espectro no infravermelho ($690 - 200\text{ cm}^{-1}$) do $Mg(OH)_2$	44
Figura 9 - Espectro no infravermelho ($700 - 200\text{ cm}^{-1}$) do $Ni(OH)_2$	45
Figura 10 - Espectro no infravermelho ($710 - 200\text{ cm}^{-1}$) do $Co(OH)_2$	46
Figura 11 - Espectro no infravermelho ($690 - 200\text{ cm}^{-1}$) do $Mg(OD)_2$	47

Figura 12 - Deconvolução das bandas experimentais do Mg(OH) ₂ (690 - 262 cm ⁻¹)	50
Figura 13 - Deconvolução das bandas experimentais do Ni(OH) ₂ (700 - 297 cm ⁻¹)	51
Figura 14 - Deconvolução das bandas experimentais do Mg(OD) ₂ (690 - 243 cm ⁻¹)	52
Figura 15 - Espectro Raman (4000 - 500 cm ⁻¹) do Mg(OD) ₂ ..	56
Figura 16 - Espectro Raman (4000 - 3420 cm ⁻¹) do Ni(OH) ₂ .	57
Figura 17 - Espectro Raman (700 - 140 cm ⁻¹) do Ni(OH) ₂ ...	58
Figura 18 - Espectro no infravermelho (3960 - 2430 cm ⁻¹) do Mg(OH,D) ₂	63
Figura 19 - Espectro no infravermelho do Mg(OH,D) ₂ comparado com o Mg(OH) ₂ (3960 - 3390 cm ⁻¹) e com o Mg(OD) ₂ (2810 - 2480 cm ⁻¹)	64
Figura 20 - Espectro no infravermelho (4000 - 3300 cm ⁻¹) do Ni(OH,D) ₂ comparado com o Ni(OH) ₂	65
Figura 21 - Espectro no infravermelho (4000 - 800 cm ⁻¹) do Ni(OH,D) ₂	66
Figura 22 - Correlações do número de onda do estiramento O-H com d(M-O) e h _{inter} descrito por Brindley e Kao (Ref. 67)	68
Figura 23 - Distâncias O...O nos M(OH) ₂	69
Figura 24 - Variação dos números de onda dos estiramentos O-H em função da	

distância O..O (d_4)	71
Figura 25 - Variação do número de onda do estiramento O-H e O-D nos $Mg(OH)_2$, $Mg(OD)_2$ e $Mg(OH.D)_2$ em função da Constante de Interação k_7	84
Figura 26 - Vibração do Estiramento O-H de Talcos Sintéticos $MgNi$ (Ref. 103)	87
Figura 27 - Espectro no infravermelho do $Ni_xZn_{1-x}(OH)_2$...	88
Figura 28 - Espectros no infravermelho ($4000 - 400\text{ cm}^{-1}$) dos: $Mg(OH)_2 + Ni(OH)_2$, $Mg_{0,60}Ni_{0,40}(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$	91
Figura 29 - Espectro no infravermelho de uma mistura de $Mg(OH)_2 + Ni(OH)_2$ ($3800 - 3465\text{ cm}^{-1}$) e ($500 - 260\text{ cm}^{-1}$) comparado com os hidróxidos puros	92
Figura 30 - Espectro no infravermelho do $Mg_{0,13}Ni_{0,87}(OH)_2$ ($3800 - 3390\text{ cm}^{-1}$) comparado com os hidróxidos puros	93
Figura 31 - Gráfico da variação do número de onda do estiramento O-H ($3700 - 3620$) dos $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$ em função do teor de Mg (x)	96
Figura 32 - Espectro no infravermelho ($700 - 250\text{ cm}^{-1}$) do $Mg_{0,99}Ni_{0,12}(OH)_2$	99
Figura 33 - Espectro no infravermelho ($690 - 200\text{ cm}^{-1}$) do $Mg_{0,51}Ni_{0,49}(OH)_2$	100
Figura 34 - Espectro no infravermelho ($700 - 250\text{ cm}^{-1}$) do $Mg_{0,13}Ni_{0,87}(OH)_2$	101

Figura 35 - Espectro no infravermelho ($710 - 290 \text{ cm}^{-1}$) do $\text{Mg}_{0,51}\text{Ni}_{0,49}(\text{OH})_2$ comparado com os hidróxidos puros	102
Figura 36 - Espectro no infravermelho ($710 - 290 \text{ cm}^{-1}$) do $\text{Mg}_{0,13}\text{Ni}_{0,87}(\text{OH})_2$ na comparado com os hidróxidos puros	103
Figura 37 - Gráfico da variação do número de onda ($570 - 440 \text{ cm}^{-1}$) da vibração externa (A_{2u}) dos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ em função do teor de Mg (x)	104
Figura 38 - Gráfico da variação do número de onda ($600 - 300 \text{ cm}^{-1}$) da vibrações externas (E_u) dos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ em função do teor de Mg (x)	106
Figura 39 - Espectro no infravermelho ($4000 - 2960 \text{ cm}^{-1}$) do estiramento O-H de duas soluções sólidas $\text{Mg}_{0,36}\text{Ni}_{0,64}(\text{OH})_2$ e duas $\text{Mg}_{0,13}\text{Ni}_{0,87}(\text{OH})_2$ mostrando a reprodutibilidade dos dados	107

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados da Análise Gravimétrica dos Mg _x Ni _{1-x} (OH) ₂	5
Tabela 2 - Resumo dos Dados Espectrais Vibracionais de Rede dos M(OH) ₂ M = Mg, Ni e Co Descritos na Literatura	16
Tabela 3 - Resultado da Análise de Grupo de Fator dos M(OH) ₂	24
Tabela 4 - Efeito Isotópicos H/D e Descrição Aproximada dos Movimentos de Vibração Puros, Não Acoplados e Acoplados dos M(OH) ₂ /M(OD) ₂	26
Tabela 5 - Coordenadas Cartesianas Simetrizadas	29
Tabela 6 - Definição das Coordenadas Internas	31
Tabela 7 - Definição das Constantes de Força	34
Tabela 8 - Elementos das Matrizes G _{op} ^{CS} e F _{op} ^{CS}	36
Tabela 9 - Resultado Final da Deconvolução das Bandas Experimentais dos Mg(OH) ₂ , Mg(OD) ₂ e Ni(OH) ₂	54
Tabela 10 - Dados Espectrais Observados nos Mg(OH) ₂ , Mg(OD) ₂ , Mg(OH,D) ₂ , Ni(OH) ₂ , Ni(OH,D) ₂ e Co(OH) ₂	59
Tabela 11 - Razões Isotópicas H/D Experimentais Mg(OH) ₂ /Mg(OD) ₂	60

Tabela 12 - Dados Espectrais e Cristalográficos dos $M(OH)_2$	70
Tabela 13 - Números de Onda (cm^{-1}) Calculados e Observados	78
Tabela 14 - Valores das Constantes de Força (md/A°)	79
Tabela 15 - Elementos da Matriz L_{cs}^{-1} dos $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$	80
Tabela 16 - Distribuição da Matriz Energia Potencial para Constantes de Força $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$...	81
Tabela 17 - Números de Onda Calculados: $Mg(OH)_2$ com μ_{Mg} e μ_{Mg} , $Ni(OH)_2$ com μ_{Mg} e μ_{Ni}	83
Tabela 18 - Números de Onda e Intensidades Relativas dos $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$ a $0,00 \leq x \leq 1,00$ e de uma mistura mecânica: $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$	90
Tabela 19 - Parâmetros Estruturais do $Co_xNi_{1-x}(OH)_2$ (Ref. 18)	95
Tabela 20 - Distâncias entre dois oxigênios entre camadas ($d_4(O..O)$) nos $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$	97

- CAPÍTULO I -

INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Prévias

A espectroscopia vibracional tem sido reconhecida como uma metodologia importante na obtenção de informações relativa à natureza das ligações químicas, à simetria e outras propriedades de interesse químico. No decorrer dos anos, esta metodologia tem apresentado notáveis progressos, tanto a nível instrumental, como nos conceitos teóricos.

A nível instrumental, o progresso de maior destaque nos últimos anos, foi o desenvolvimento tecnológico dos espectrômetros de infravermelho que utilizam os princípios interferométricos ocorrido a partir da década de setenta. Este desenvolvimento deve-se à facilidade de uso de computadores, juntamente com a descoberta de um novo algoritmo de transformada de Fourier rápida (FFT), desenvolvido por dois matemáticos, Cooley e Tukey em 1965 [1], que aumentou consideravelmente a velocidade computacional.

Os equipamentos com transformada de Fourier possuem duas vantagens básicas em relação aos instrumentos dispersivos: a vantagem de Fellgett ou multiplexação e a de Jacquinot ou totalidade de energia aproveitada. Fellgett [2] chamou atenção para o fato de que os instrumentos dispersivos examina um elemento de resolução no tempo em que o espectro é varrido, enquanto que o interferômetro vê todos os comprimentos de onda presentes, durante todo o tempo de varredura, portanto, a razão sinal/ruído é grande. Outra vantagem foi indicada por Jacquinot [3], ou seja, nos aparelhos interferométricos não temos a presença de fendas, o aumento da razão sinal/ruído (s/r) se verifica quando é observado

um grande número de elementos de resolução (acumulação de espectros). Se um certo tempo é gasto coletando dados espectrais, o interferograma gera uma melhor razão sinal/ruído que os instrumentos dispersivos.

A nível dos conceitos teóricos, as aplicações de teoria de grupo e análise de coordenadas normais, desenvolvimento de campo de força e o uso de teoria de orbitais moleculares e mecânica molecular, permitiram utilizar a espectroscopia vibracional não apenas como uma ferramenta analítica ou de uma forma puramente empírica, mas através de um formalismo matemático. Entre os métodos teóricos citados, a análise de coordenadas normais, realizada inicialmente por Dennison [4] e posteriormente por Wilson e colaboradores [5], tem forte contribuição na aplicação da espectroscopia vibracional na química.

Embora muitos problemas fundamentais na análise dos dados espectrais tenham sido resolvidos e muitos compostos estudados em termos de vibrações moleculares, observa-se claramente que, em quase todos os sistemas, mesmo simples, depara-se com algum tipo de problema, às vezes incontornáveis, necessitando de suposições ou aproximações. Por outro lado, a variedade de estudos de sistemas vibracionais, realizados no decorrer dos anos, mostra uma tendência na melhoria de dados. Observa-se também que mesmo com o vasto número de estudos já realizados, existem sistemas cuja análise vibracional detalhada ainda não foi realizada.

1.2 - Objetivos

O presente estudo consiste nos passos iniciais de um estudo mais detalhado a ser conduzido por este grupo visando um entendimento dos dados observados nos espectros no infravermelho de soluções sólidas.

Considerando alguns aspectos da estrutura cristalina dos isomorfos $M(OH)_2$ ($M = Ca, Cd, Co, Mg, Ni, \text{ etc. }$), as soluções sólidas $M_x^{II}M_{1-x}^{II'}(OH)_2$, em particular $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$, foram

escolhidas como o primeiro sistema de investigação, pelo fato desses dois hidróxidos formarem soluções sólidas homogêneas em qualquer proporção. Os espectros vibracionais dos $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$, apresentam um comportamento interessante do ponto de vista de espectroquímica vibracional, devido a possibilidade de modificação de simetria local dos sítios e nas magnitudes do campo de força, embora a difração de raios-X de pó mostrou que a simetria e o sistema cristalino não foram alterados.

Tendo em vista, que a análise vibracional dos hidróxidos puros, é o passo inicial e necessário para o entendimento dos dados experimentais observados nos espectros no infravermelho dos compostos $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$; neste trabalho, portanto, objetivamos primeiro a análise vibracional dos $M(OH)_2$, segundo a investigação do comportamento espectral no infravermelho dos $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$. A fim de atingir o primeiro objetivo, foram sintetizados os $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$, para auxiliar neste estudo também foram sintetizados os $Co(OH)_2$, $Mg(OD)_2$, $Mg(OH,D)_2$ e $Ni(OH,D)_2$. Foram medidos os espectros no infravermelho de todos os compostos, os espectros Raman dos $Mg(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Mg(OD)_2$ e $Co(OH)_2$ e realizada a análise de grupo de fator, a atribuição das bandas partindo das regras isotópicas H/D para o estado sólido e a análise de coordenadas normais dos $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$. A fim de atingir o segundo objetivo, foram sintetizadas 10 soluções sólidas $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$, abrangendo o intervalo de composição $0,00 \leq x \leq 1,00$, os espectros no infravermelho foram medidos. Os resultados obtidos foram comparados e discutidos utilizando os dos hidróxidos puros.

Com a análise vibracional dos hidróxidos puros e a investigação dos espectros no infravermelho dos $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$, esperamos realizar as etapas primordiais e necessárias para o desenvolvimento de uma metodologia de análise vibracional para soluções sólidas.

- CAPÍTULO II -

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Introdução

Os hidróxidos metálicos bivalentes são compostos difíceis de se obter com alto grau de pureza, bem como sob a forma cristalina hexagonal: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ e $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, sendo esta a forma que nos interessa. Devido à complexidade na obtenção desses compostos muitos métodos de preparação e descrições de problemas de sínteses podem ser encontrados na literatura [6-16]. Visando obtê-los na forma cristalina hexagonal e com grau de pureza do ponto de vista de espectroscopia, realizamos um estudo detalhado dos métodos de preparação e das dificuldades de sínteses anteriormente descritos. Os métodos de preparação dos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, aqui apresentados foram formulados baseando-se em várias descrições de sínteses encontrada na literatura. Estes métodos representam para cada composto as condições experimentais mais adequadas. Diversos fatores experimentais, tais como: natureza do sal metálico e do precipitante, concentração, velocidade de adição e agitação, tempo de reação e de envelhecimento e temperatura foram considerados. A literatura descreve muitos métodos de obtenção do $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ [14-16], em geral inicialmente obtém-se a forma $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ (cor azul) que em repouso e sob banho de gelo se transforma na forma $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ (cor rosa). Nesta tese formulamos um novo método onde a obtenção imediata da forma $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ é a vantagem básica em relação aos descritos na literatura.

O uso de linha de vácuo, de técnicas de síntese e manipulação de compostos sensíveis ao ar nos permitiu controlar o processo de oxidação e evitar a adsorção do dióxido de carbono e

de água nos compostos que apresentaram estas tendências. A obtenção do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bem como o manuseio e preparo das amostras deuteradas para as medidas espectroscópicas foram realizadas em um "glove bag".

No que se refere ao processo de precipitação é bem estabelecido que os hidróxidos metálicos bivalentes, existem sob várias formas cristalinas. Os $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ e $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ que cristalizam-se em um sistema hexagonal, são obtidas após um período de envelhecimento, o tempo necessário para completa formação descrito na literatura varia de 10 a 70 dias [9,10,14], no entanto, foi necessário deixar o precipitado em contato com a água e em repouso durante apenas 3 dias. O tempo necessário para o processo de formação da forma hexagonal foi acompanhado por espectroscopia no infravermelho e difratometria de raios-X de pó.

Os teores de Ni e Mg nos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ foram obtidos pelo método gravimétrico, e representam médias decorrentes de três medidas, os resultados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados da Análise Gravimétrica dos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$

Compostos	Média de x
$\text{Mg}_{0,13}\text{Ni}_{0,87}(\text{OH})_2$	0,13
$\text{Mg}_{0,26}\text{Ni}_{0,74}(\text{OH})_2$	0,26
$\text{Mg}_{0,36}\text{Ni}_{0,64}(\text{OH})_2$	0,36
$\text{Mg}_{0,39}\text{Ni}_{0,61}(\text{OH})_2$	0,39
$\text{Mg}_{0,44}\text{Ni}_{0,56}(\text{OH})_2$	0,44
$\text{Mg}_{0,51}\text{Ni}_{0,49}(\text{OH})_2$	0,51
$\text{Mg}_{0,60}\text{Ni}_{0,40}(\text{OH})_2$	0,60
$\text{Mg}_{0,63}\text{Ni}_{0,37}(\text{OH})_2$	0,63
$\text{Mg}_{0,82}\text{Ni}_{0,18}(\text{OH})_2$	0,82
$\text{Mg}_{0,88}\text{Ni}_{0,12}(\text{OH})_2$	0,88

2.2 - Reagentes e Solventes

Reagentes	Procedência	Grau de Pureza
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Merck	PA
NiCl_2	Aldrich	PA
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	Merck	PA
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Merck	PA
NH_4OH	Merck	PA 25%
Mg_3N_2	Kishida	1° Grau
D_2O	Aldrich	99,9 % de átomo de D

Todos os reagentes citados foram utilizados sem prévia purificação. O solvente utilizado, a água foi destilada e deionizada, e a seguir foi borbulhado nitrogênio durante 15 minutos.

2.3 - Métodos de Preparação

- $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$

O composto foi preparado baseando-se em técnicas descritas na literatura [9,10,12,14]. Foram adicionados muito lentamente 1,0 M de NH_4OH (250 ml) sobre uma solução 0,15 M (250 ml) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (ou NiCl_2) sob agitação lenta e constante e a uma temperatura de 40-50 °C. A cada gota adicionada um precipitado verde era formado. O sistema reacional permaneceu sob agitação durante cinco horas e posteriormente três dias em repouso. Após permanecer em repouso, o precipitado formado foi lavado com água e seco em estufa a 120 °C.

- $Mg(OH)_2$

O preparo do $Mg(OH)_2$ foi realizado empregando 0,15 M (250 ml) de $Mg(ClO_4)_2$ uma temperatura de 30 - 40 °C e mesmo procedimento descrito para o $Ni(OH)_2$. O tempo de envelhecimento foi de um dia, o precipitado formado é de cor branca. O método empregado também baseou-se em técnicas descritas na literatura [9,10,14].

- $\beta-Co(OH)_2$

O composto foi preparado adicionando lentamente 0,15 M (250 ml) de $Co(NO_3)_2$ sobre uma solução 1,0 M (250 ml) de NH_4OH sob agitação lenta e constante a uma temperatura de 25 °C. A cada gota adicionada o $\beta-Co(OH)_2$ que é de cor rosa era imediatamente formado. O sistema reacional permaneceu sob agitação durante 1 hora e posteriormente o $\beta-Co(OH)_2$ foi lavado com uma mistura de água-etanol (50% V/V) e água-acetona (50% V/V) e posteriormente seco em linha de vácuo à temperatura ambiente. Todas as etapas foram realizadas sob fluxo contínuo de nitrogênio.

- $Mg(OD)_2$

O composto foi preparado pela adição lenta do D_2O sobre o Mg_3N_2 . Todas as manipulações foram realizadas sob fluxo contínuo de nitrogênio. O $Mg(OD)_2$ formado foi imediatamente seco em linha de vácuo e medido o seu espectro. Quando o $Mg(OD)_2$ foi seco intencionalmente em um dessecador, obtivemos o $Mg(OH,D)_2$. O método de preparação empregado baseou-se em síntese descrita na literatura [17].

- $Ni(OH,D)_2$

O $Ni(OH,D)_2$ foi preparado misturando o D_2O e $Ni(OH)_2$ em um sistema fechado, que permaneceu sob agitação constante durante dois dias. O procedimento foi sucessivamente repetido e posteriormente o composto foi seco em linha de vácuo sob aquecimento e agitação constante. A percentagem de deuteração e pureza foi examinada através do seu espectro no infravermelho.

- $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$

Os compostos foram preparados a partir de técnicas descritas na literatura [10,18-21]. A uma solução aquosa de 0,10 M de $Ni(NO_3)_2$ (250 ml) foram misturados em 0,10 M (250 ml) de $Mg(ClO_4)_2$, esta mistura foi mantida sob agitação durante três horas em seguida foram adicionados lentamente 1,0 M de NH_4OH (250 ml). O sistema reacional permaneceu sob agitação a temperatura de 35-40 °C durante cinco horas. Posteriormente, o precipitado formado foi deixado em repouso por três dias. As sínteses foram realizadas empregando misturas estequiométricas de $Mg(ClO_4)_2$ e $Ni(NO_3)_2$ visando abranger o intervalo $0,00 < x < 1,00$.

2.4 - Espectros no Infravermelho

Os espectros no infravermelho dos compostos obtidos sob a forma de pó, foram medidos utilizando um espectrofotômetro por transformada de Fourier Nicolet modelo 60SXB. Este espectrofotômetro permite operar com vários parâmetros instrumentais, que foram escolhidos de forma a otimizar as medidas espectrais e obter os espectros abrangendo a região compreendida entre 4000 a 40 cm^{-1} . Para obter os espectros, aplicamos a técnica de "mull" utilizando Nujol como dispersante. Todos os espectros foram obtidos empregando a função apodização Happ-Genzel e escolhendo em cada região espectral as seguintes condições:

Reg. Espectral:	4000-400 cm^{-1}	500-150 cm^{-1}	200-40 cm^{-1}
Janelas:	KBr e CsI	CsI, Polietileno	Polietileno
Div. de Feixes:	KBr	Mylar 6 μ	Mylar 25 μ , 12 μ
Detectores:	DTGS-KBr	DTGS-Polietileno	DTGS-Polietileno
Fonte:	Globar	Globar	Globar
Res. Máxima:	1 cm^{-1}	2 cm^{-1}	4 cm^{-1}

2.5 - Espectros Raman

Os espectros Raman na região de 4000 a 150 cm^{-1} , de amostras policristalinas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OD})_2$ foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP). Os espectros $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$ foram medidos utilizando um equipamento Renishaw, os dos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OD})_2$ utilizando um equipamento Jarrell-Ash modelo 25-300.

ANÁLISE VIBRACIONAL DOS HIDRÓXIDOS DE NIQUEL E MAGNÉSIO

3.1 - *Revisão dos Trabalhos Correlatos*

Há cerca de nove décadas que os espectros no infravermelho dos hidróxidos metálicos bivalentes são objeto de interesse de muitos investigadores. Nos trabalhos pioneiros de Coblenz, encontra-se um estudo realizado em 1905 [22], sobre água de constituição e de cristalização de uma série de compostos, dentre eles o $\text{Mg}(\text{OH})_2$. O autor mostra neste estudo, um interesse especial pelo $\text{Mg}(\text{OH})_2$, devido aos seus grupos O-H e como exemplo de compostos contendo água de constituição. Em seguida, estudos foram realizados por Plyler em 1926 [23], Randall e Nielson em 1928 [24], Ta em 1940 [25], Duval e Lecomte em 1941 e 1943 [26] e Louisfert em 1947 [27]. Nestes trabalhos as investigações foram efetuadas utilizando técnicas de absorção e/ou reflexão e/ou transmissão sob luz polarizada ou não, com minerais em forma de lâminas ou de pó, e limitaram-se à região compreendida entre 10.000 a 700 cm^{-1} . Os hidróxidos estudados foram os de ocorrência natural mais abundante, ou seja: Brucita - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e Portlandita - $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Na maioria, os autores destacam o espectro "complexo" desses compostos, e discutem os dados espectrais procurando informações sobre a estrutura cristalina e interações do grupo O-H no ambiente cristalino. Ta [25], porém, interpretou através do grande número de isótopos de Mg existente com expressiva abundância na natureza.

A utilização da técnica de raios-X permitiu que Aminoff em 1919 e 1921 [28], determinasse pela primeira vez a estrutura cristalina do mineral brucita - $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Este autor mostrou que este composto pertence ao sistema hexagonal de grupo espacial D_{3d}^3 . Em 1935 Bernal e Megaw [29], em uma análise da eficiência da ligação de hidrogênio através de parâmetros cristalográficos,

definiu a posição do grupo O-H neste cristal.

No decorrer da década de 50 e 60 intensificaram-se os estudos destes sistemas devido à complexidade do espectro no infravermelho, apesar da estrutura simples. Mara e Sutherland em 1953 [30], estudando o espectro no infravermelho do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, questionaram a sua estrutura cristalina propondo que a mesma fosse reinvestigada. No ano seguinte, Pech e Megaw [31] confirmaram a estrutura original. A posição do hidrogênio no cristal $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi confirmada pela técnica de ressonância magnética nuclear de prótons [32] e no $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pela técnica de difração de neutrons [33].

Em 1956, Hexter e Dows [34] e, Mara e Sutherland [35], independentemente, interpretaram o grande número de bandas observadas na região de estiramento O-H como combinações entre os modos internos e externos. Desde então, muitos estudos foram realizados objetivando interpretar a natureza complexa de tais espectros, bem como, atribuir as bandas observadas na região próxima de 3700 cm^{-1} [36-40]. Benesi em 1959 [38] observou pela primeira vez no espectro infravermelho do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a existência de apenas uma banda posicionada em 3698 cm^{-1} , ao contrário das 16, observadas por Mara e Sutherland [30], o autor sugere a diferença no número de bandas observadas por ele e Mara e Sutherland [35] à espessura das amostras utilizadas nas medidas espectroscópicas.

Paralelamente aos trabalhos realizados na interpretação dos espectros dos hidróxidos de magnésio e cálcio, surgiram muitos trabalhos unidos aos estudos dos espectros vibracionais dos hidróxidos de metais alcalinos [41-46], pelo fato desses compostos também apresentarem estrutura simples e espectro de natureza complexa.

Dos trabalhos acima é interessante destacar o de Snyder e colaboradores [45], onde foi investigado o espectro vibracional do cristal KOH, através da constante de força de interação OH/OH, bem como, dos dados observados no espectro no infravermelho do cristal mistos $\text{K}(\text{OH},\text{D})$, foi concluído que a interação entre os íons O-H no KOH é fraca. Neste trabalho também foi investigado o espectro vibracional de cristais isotopicamente mistos de

hidróxidos de lítio, magnésio e cálcio , onde um relato breve, foi descrito que nesses cristais mistos não foram observados deslocamentos dos estiramentos O-H e O-D quando comparados com os seus respectivos hidróxidos não deuterados e deuterados.

Os estudos dos espectros vibracionais dos hidróxidos metálicos bivalentes na região de vibração externa estão fortemente vinculados ao interesse no entendimento do fenômeno de combinação entre os modos internos e externos. Na maioria dos trabalhos, os investigadores se empenharam em atribuir as bandas experimentalmente observadas nesta região, através do efeito isotópico H/D e/ou da análise dos espectros vibracionais utilizando luz polarizada e monocristais orientados. Dos trabalhos descritos, destacam-se Krishnamurthi [47], Cabannes-Ott [48], Mitra [49], Buchanan e colaboradores [17], Padanyi [50], Dawson e colaboradores [51-53].

Em 1959 Krishnamurti [47] apresentou o primeiro espectro Raman do $Mg(OH)_2$ e $Ca(OH)_2$ em pó. Utilizando como fonte de excitação a radiação ultravioleta de 253,63 nm de um arco de mercúrio, observou no espectro do $Ca(OH)_2$, quatro bandas em 3616, 359, 282, 247 cm^{-1} . Já no espectro do $Mg(OH)_2$ a opacidade do composto, segundo o autor, permitiu a observação de apenas uma banda em 3651 cm^{-1} . Neste trabalho, também realizou-se a análise de grupo de fator dos $M(OH)_2$ (D_{3d}) através do método de Bhagavantam e Venkatarayudu [54-55], discutiu-se correlações entre o número de onda do estiramento O-H de vários hidróxidos sólidos com a distâncias entre os átomos na rede cristalina, e empenhou-se em interpretar o grande número de bandas na região de vibração interna, observadas por Mara e Sutherland [30], como combinação entre os modos internos e externos.

Em 1960, Cabannes-Ott [48] estudou o espectro no infravermelho na região de 4000 a 300 cm^{-1} dos hidróxidos de Ca, Cd, Mg e Ni, e de seus compostos parcialmente deuterados em forma de pó. O efeito isotópico H/D foi observado em poucas bandas, este fato juntamente com a complexidade do espectro, concluiu que, para estes hidróxidos, o deslocamento isotópico H/D não é eficaz na atribuição das bandas de vibração externa. Por analogia entre as bandas correspondentes dos hidróxidos

estudados atribuiu algumas das bandas observadas. A autora adverte para o fato de que na região de vibração interna foram observadas somente as bandas mais intensas, não confirmando o grande número de bandas descritas por Mara e Sutherland [30], e tenta atribuí-las novamente como combinação entre os modos internos e externos.

Em 1962, Mitra [49], voltou a discutir o espectro infravermelho e Raman do cristal de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de ocorrência natural. Utilizando as técnicas de absorção, reflexão e transmissão sob luz polarizada empenhou em atribuir os modos vibracionais internos e externos. O autor também adverte para o espectro "complexo" e devido ao grande número de bandas observadas no espectro de transmissão polarizado na região de $5000 - 2650 \text{ cm}^{-1}$, considera difícil a atribuição da vibração interna. Entretanto, no espectro de reflexão observou apenas uma banda de intensidade forte posicionada em 3700 cm^{-1} . A polarização desta banda paralela ao eixo-c, assegurou sua atribuição ao modo interno da espécie A_{2u} . Esta atribuição confirmou as observações do espectro de absorção do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na forma de pó. No espectro infravermelho de reflexão polarizado na região compreendida entre 1000 e 400 cm^{-1} do monocristal observou uma banda forte em 515 cm^{-1} quando o campo elétrico incide paralelo ($E_{//}$) e perpendicular ($E_{\perp}$) ao eixo-c do cristal, esta banda foi atribuída ao modo translacional do grupo O-H das espécies A_{2u} e E_u . Uma banda em 415 cm^{-1} observada quando o $E_{\perp}$ incide ao eixo-c do cristal foi atribuída ao modo rotacional do grupo O-H. Duas bandas observadas em 640 e 700 cm^{-1} foram consideradas como prováveis bandas de combinação. No espectro Raman do monocristal de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ este investigador observou duas bandas em 3655 e 446 cm^{-1} e sugeriu atribuir esta última a um dos modos translacionais. Mitra obteve o espectro no infravermelho do $\text{Mg}(\text{OD})_2$ na forma de pó observando 11 bandas na região de $2200 - 3200 \text{ cm}^{-1}$. A banda mais intensa, em 2721 cm^{-1} , foi atribuída à vibração interna, utilizando a razão isotópica H/D confirmou a atribuição da banda fundamental do estiramento O-H. Este mesmo autor [56] também realizou a análise de grupo de fator do $\text{M}(\text{OH})_2$ através do método de Correlação [57], utilizando o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como exemplo de cristais contendo grupos

lineares.

Os espectros de absorção no infravermelho na região entre 700 a 75 cm^{-1} dos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na forma de pó e de seus compostos deuterados foram discutidos em 1963, por Buchanan e colaboradores [17]. As atribuições dos modos vibracionais externos foram realizadas através das razões isotópicas H/D. No espectro do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ observaram 3 bandas em 565, 450, 368 cm^{-1} , no $\text{Mg}(\text{OD})_2$ 5 bandas em 575, 550, 450, 368 e 310 cm^{-1} . Supondo que os modos vibracionais de rede da espécie E_u não estão acoplados, atribuíram a banda em 450 cm^{-1} ao modo rotacional do íon hidroxila, que com a deuteração deslocou-se para 310 cm^{-1} . A banda em 450 cm^{-1} , também observada no $\text{Mg}(\text{OD})_2$, levaram os autores a questionar a possibilidade de degenerescência accidental do modo rotacional do O-H com um dos modos translacionais, que não deslocou significativamente após a deuteração. Este autores também mediram o espectro Raman do monocristal de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na região compreendida entre 4000 a 200 cm^{-1} , observando as 4 bandas previstas pela análise de grupo de fator em 3655, 445, 282 e 250 cm^{-1} , porém, nada discutiram a respeito da atribuição destas bandas. Os dados obtidos, foram utilizadas na análise das bandas de combinação descritas por Mitra [49].

O espectro Raman do monocristal de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ voltou a ser discutido em 1970 por Padanyi [50] que utilizou como fonte de excitação um laser de íon argônio. Aplicando a técnica de polarização, atribuiu todas as bandas observadas: 684 cm^{-1} (E_g), 359 cm^{-1} (A_{1g}) e 260 cm^{-1} (E_g). A atribuição de Padanyi, foi confirmada em 1972 por Dawson [51] fazendo uso da substituição isotópica H/D. O mesmo autor [52], em 1973 utilizando a técnica de espalhamento Brewster, obteve o espectro Raman do monocristal de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e propôs a atribuição para as bandas observadas: 725 cm^{-1} (E_g), 430 cm^{-1} (A_{1g}), 240 cm^{-1} (E_g).

Neste mesmo ano, Dawson e colaboradores [53] voltaram a discutir a atribuição das bandas fundamentais dos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilizando o espectro infravermelho e Raman polarizado de monocristais e o espectro Raman desses compostos deuterados na forma de pó, na região compreendida entre 4000 a 150 cm^{-1} . No infravermelho do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ observaram duas bandas em 3688 e 461 cm^{-1}

quando o campo elétrico incide paralelo ao eixo c do cristal e atribuíram, respectivamente, aos modos interno e translacional do grupo O-H da espécie A_{2u} . Considerando as intensidades relativas as duas bandas em 416 e 361 cm^{-1} , observadas quando o campo elétrico incide perpendicular ao eixo c do cristal, foram atribuídas respectivamente, aos modos rotacionais e translacionais da espécie E_u . Os espectros Raman do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e do $\text{Mg}(\text{OD})_2$ obtidos foram discutidos através do efeito isotópico H/D, considerando os movimentos vibracionais puros. As duas bandas em 3652 e 443 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e suas correspondentes em 2696 e 434 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OD})_2$ foram atribuídas aos modos internos e translacionais do O-H da espécie A_{1g} . As bandas em 725 e 280 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e em 506 e 277 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OD})_2$, às vibrações translacionais e rotacionais da espécie E_g respectivamente. Neste trabalho, o fenômeno de combinação entre os modos internos e externos foi discutido através do efeito de temperatura no espectro de absorção no infravermelho.

Os espectros no infravermelho, na região compreendida entre 4000 a 200 cm^{-1} dos $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH},\text{D})_2$ na forma de pó, voltaram a ser investigados em 1984 por Minkova e colaboradores [58]. As três bandas observadas na região de vibração externa, apenas uma deslocou-se com a deuteração. Com pouca discussão a cerca dos resultados experimentais obtidos os autores atribuíram as bandas observadas.

Os numeros de onda e atribuição dos dados observados nos espectros vibracionais, na região de vibração externa, dos $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, aqui apresentados, encontram-se resumidos na Tabela 2 para que possam ser comparados. Nesta tabela encontra-se também os dados do espectro no infravermelho do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtido por Houalla e colaboradores [59] no estudo por espectroscopia no infravermelho do $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{OH})_2$, bem como, o do $\text{Co}(\text{OH})_2$, obtido por Paikina e colaboradores [70], no estudo do $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}(\text{OH})_2$, que serão relatados com detalhes no decorrer das discussões. Como pode ser visto, por mais valioso que seja o empenho desses investigadores ao atribuir os modos vibracionais de rede dos $\text{M}(\text{OH})_2$, não foi suficiente de forma que as atribuições das bandas nesta região ainda não estão totalmente esclarecidas.

Tabela 2 - Resumo dos Dados Espectrais Vibracionais de Rede dos $Mg(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ e $Co(OH)_2$ Descritos na Literatura

Composto: $Mg(OH)_2$ Entre parentesis : $Mg(OD)_2$ ou $Mg(OH,D)_2$			
C.-Ott	Mitra	Buchanan e Colab.	Dawson e Colab
Ref. 48	Ref. 49	Ref. 17	Ref. 53
I.V.	I.V e R.	I.V. e R.	I.V.e R.
1960	1962	1963	1973
680(530) $\delta(O-H)$			
		(575) 565(?)I.V. (550)	
	515A _{2u} (T),E _u (T)		
450(360)(?)		450(450)E _u (T) ou 450(450)A _{2u} (T) ou 450(310)E _u (R)	461A _{2u} (T)
	415E _u (R)		416E _u (R)
365(300) $\gamma(O-H)$		368(368)(?)I.V.	361E _u (T)
320(?)			
			725(506)E _g (T)
	446E _g (T)(?)	445(?)R.	443A _{1g} (T)
		282(?)R.	280(277)E _g (R)
		250(?)R.	

Tabela 2 - Continuação

Composto: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Entre parentesis: $\text{Ni}(\text{OH},\text{D})_2$		
C.-Ott Ref. 48 I.V. 1960	Houalla e Colab. Ref. 59 I.V. 1977	Minkova e Colab. Ref. 58 I.V. 1984
530(410) $\delta(\text{O-H})$ 455(?) 350(?)	530 $\delta(\text{O-H})$ 430($\nu \text{ Ni-O}$)	530(510) $A_{2u}(\nu \text{ Ni-O})$ 475(475) $E_u(\nu \text{ Ni-O})$ 354(354) $E_u(\delta \text{ O-Ni-O})$
Composto: $\text{Co}(\text{OH})_2$		
Paikina e Colab. Ref.70 I.V. 1985		
500(?) 400(?)		

I.V. = Infravermelho; R. = Raman.

(T) = Vibração Translacional; (R) = Vibração Rotacional.

Do nosso conhecimento, existe um único trabalho referente a análise de coordenadas normais dos isomorfos $\text{M}(\text{OH})_2$. Oehler e Gunthard em 1968 [60] partindo de uma aproximação harmônica e de um modelo eletrostático, realizaram a análise de coordenadas normais do cristal de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Neste trabalho foram utilizados os dados do espectro Raman do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de Krishnamurti [38], bem como o infravermelho dos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OD})_2$ obtidos pelos

autores, cuja vibrações de rede não foram atribuídas.

Por apresentar estrutura em camadas, o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi citado como exemplo desta classe de compostos, em dois estudos de análise de coordenadas normais de compostos lamelares [61-62], porém, em nenhum deles foi aplicado o método de análise de coordenadas normais ao $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

A partir dos anos 70 evidencia-se um interesse em estudos visando correlacionar número de onda do estiramento O-H dos hidróxidos metálicos bivalentes com propriedades físicas, tais como, temperatura [63], efeito do campo elétrico do íon metálico [64-66], natureza do íon metálico [67-68], parâmetros estruturais [67] e pressão [69].

Outro aspecto de considerável controvérsia merecendo alguns comentários adicionais, refere-se a ligação de hidrogênio. Embora não tenhamos feito nenhum comentário, muitos estudos buscaram através dos dados cristalográficos e/ou do espectro no infravermelho definir a eficiência da interação de hidrogênio nos $\text{M}(\text{OH})_2$ [25,29,30,45,49,59,65,69,71,72]. O trabalho pioneiro foi realizado por Bernal e Megaw em 1935 [29]. Muitos desses trabalhos, interpretaram a interação de hidrogênio nos $\text{M}(\text{OH})_2$ como eficiente e utilizadas nas análises e discussões dos dados.

Existem poucos estudos do espectro no infravermelho do hidróxido de cobalto. em alguns trabalhos é apresentado o número de onda do estiramento O-H [67,68]. Do nosso conhecimento, somente o estudo de preparação e estrutura de $\text{Co}_{1-x}\text{Cd}_x(\text{OH})_2$ realizado por Paikina e colaboradores [70] apresentou o espectro no infravermelho nas regiões situadas entre 4000 a 400 cm^{-1} observando três bandas em: 3630, 500, 400 cm^{-1} .

É evidente que os espectros vibracionais dos hidróxidos metálicos bivalentes realizados até o momento, os dos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foram os mais analisados. também é evidente que muito pouco discutiu-se a cerca do $\text{Co}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sob um ponto de vista de espectroscopia vibracional. Conforme mencionamos na discussão da Tabela 2, por mais numerosos que sejam os estudos dos espectros vibracionais dos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ muitos aspectos não foram, contudo, totalmente esclarecidos, muitas das análises vibracionais

não levaram em conta a existência de acoplamento vibracional dos modos rotacionais e translacionais da espécie E_u e muitas discutiram o número de onda do estiramento O-H, em termos de efeito de massa do íon metálico. De maneira geral, muitas análises também ficaram comprometidas pela frequente utilização de amostras de ocorrência natural; dificuldades de obtenção dos compostos com alto grau de pureza e sob a forma cristalina hexagonal.

Além dos estudos apresentados, existe na literatura um vasto número de trabalhos utilizando os espectros no infravermelho e Raman como técnicas para a identificação da forma cristalina dos $M(OH)_2$. Nesses estudos, a espectroscopia vibracional foi utilizada apenas como ferramenta analítica qualitativa, o interesse deve-se ao fato dos $M(OH)_2$ serem compostos utilizados em catálise e como compostos depositados em eletrodos de células galvânicas. Como consequência, muitos estudos dos espectros vibracionais de $M_x^{II}M_{1-x}^{II}(OH)_2$ também estão fortemente vinculados a este interesse.

3.2 - Considerações Gerais de Análise dos Modos vibracionais

Para melhor compreensão dos dados experimentais observados nos espectros vibracionais, a análise de grupo de fator, atribuição das bandas e análise de coordenadas normais, são etapas primordiais e necessárias. Descreveremos aqui, algumas considerações gerais da análise vibracional bem como, os resultados da análise dos hidróxidos metálicos bivalentes. Apresentaremos os dados descritivos de todas as espécies opticamente ativas, e os resultados numéricos das espécies ativas no infravermelho.

Posto que, para a interpretação do espectro vibracional de qualquer sistema a estrutura cristalina deve ser conhecida ou proposta, iniciaremos com um breve relato dos dados cristalográficos dos hidróxidos metálicos bivalentes.

3.2.1 - Estrutura Cristalina

Os isomorfos $M(OH)_2$ $M = Ca, Cd, Co, Mg, Ni$ e Zn , cristalizam-se em um sistema hexagonal de grupo espacial $N^\circ = 164$ ($D_{3d}^2 = P_{3ml}$), contendo uma unidade fórmula $M(OH)_2$ por cela de Bravais ($Z_B = 1$). Neste cristal a cela de Bravais possui dois tipos de sítios cristalográficos, o cátion metálico (M^{++}) cujo sítio de simetria é D_{3d} e os ânions hidroxilas ($H-O^-$) cujo sítio de simetria é C_{3v} .

A Figura 1 mostra a estrutura cristalina do $M(OH)_2$. Os dados cristalográficos dos $Mg(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ e $Co(OH)_2$ obtidos pelo método de difração de neutrons [14,67,73] são respectivamente, $c = 4,769 \text{ \AA}$, $a = 3,147 \text{ \AA}$, $z_O = 0,22$, $z_H = 0,43$; $c = 4,595 \text{ \AA}$, $a = 3,117 \text{ \AA}$, $z_O = 0,22$, $z_H = 0,47$; $c = 4,640 \text{ \AA}$, $a = 3,173 \text{ \AA}$, $z_{OH} = 0,220$. Onde z corresponde a coordenada fracionária sobre o eixo c . Na Figura 2 encontra-se a estrutura do $M(OH)_2$ projetada no plano 001 [14], juntamente com o eixo x e y utilizado neste trabalho, o eixo z encontra-se perpendicular ao plano- xy definido pelos eixos x e y . O íon M^{++} arranja em uma camada hexagonal e os 6 íons $H-O^-$ situados encontram-se em igual distância. O íon M^{++} posiciona em um plano e os íons $H-O^-$ em planos paralelos e a uma distância de $0,22c$ e $-0,22c$ ao do íon M^{++} . Os íons $H-O^-$, estão portanto alternativamente acima e abaixo do plano contendo os íons M^{++} . Os íons M^{++} e os $H-O^-$, formam uma estrutura em camada, levando a uma sequência $(H \ O \ M \ O \ H) \ (H \ O \ M \ O \ H) \ (H \ O \ M \ O \ H) \ \dots\dots\dots$ etc. Dois planos contendo os íons M^{++} , estão separados a uma distância c .

3.2.2 - Análise de Grupo de Fator

Nesta tese os dados observados nos espectros no infravermelho dos $M(OH)_2$ foram tratados inicialmente pela análise de grupo de fator. Baseando-se nos resultados foi possível obter informações sobre as regras de seleção vibracionais, números, espécies e tipos de vibrações. Esta análise também nos

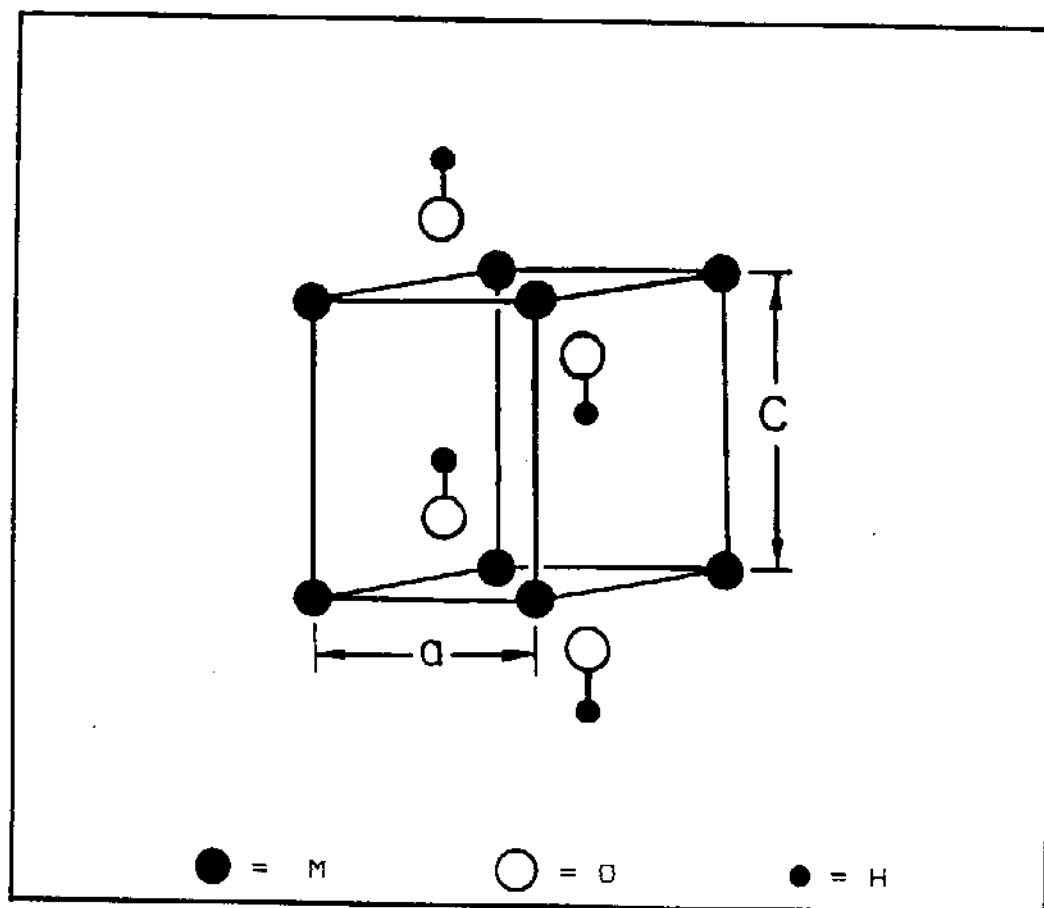


Figura 1 - Estrutura Cristalina dos $M(OH)_2$

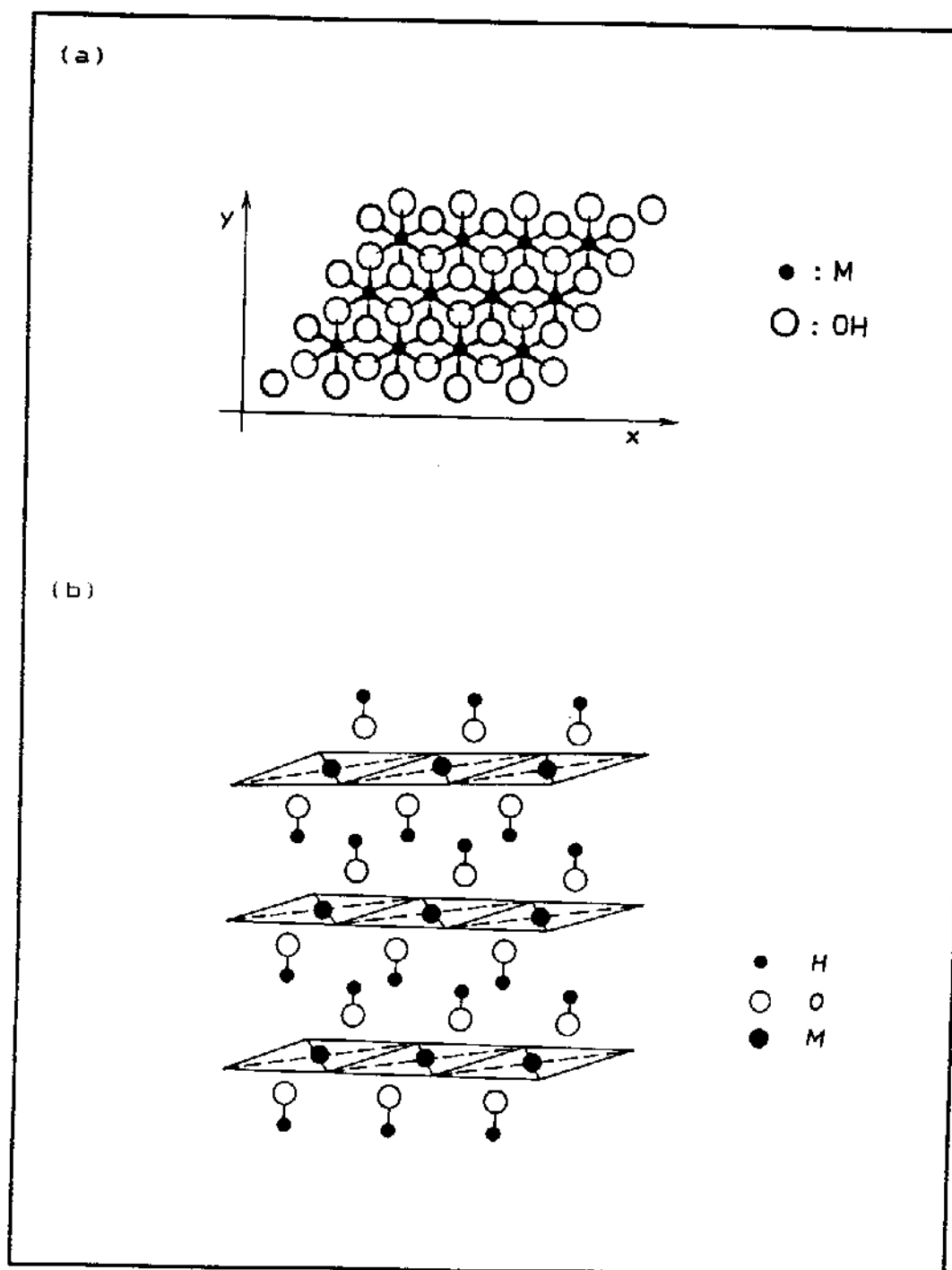


Figura 2 - Estrutura Cristalina dos $M(OH)_2$

(a) Projeção ao longo do eixo-c

(b) Vista sobre outro ângulo

auxiliou nas atribuições dos modos vibracionais externos dos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Existem duas maneiras de realizar a análise de grupo de fator: o método de Bhagavantam e Venkatarayudu [54-55] e o de correlação descrito por Fateley e colaboradores [57]. Neste trabalho, foi utilizado o método de correlação [57,74,75].

O resultado obtido é apresentado na Tabela 3. A partir desta tabela é possível verificar que: entre as vibrações normais, quatro são opticamente ativas no espectro Raman e quatro no infravermelho; devido a presença do centro de inversão pode-se observar nos dados espectrais experimentais a regra de exclusão mútua Raman-Infravermelho. Por esta tabela pode-se verificar também que para as vibrações ativas no infravermelho, os movimentos translacionais dos sítios metálicos e dos grupos O-H devem estar misturados e que o efeito isotópico H/D é esperado em todas as bandas fundamentais observáveis.

3.2.3 - Atribuição de bandas

Como segundo passo na análise vibracional, foi realizado a atribuição das bandas experimentais. A substituição isotópica H/D é de grande valor, sendo a utilizada atribuição das bandas observadas no espectro do $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Para atribuir os dados experimentais observados, bem como discutir o acoplamento vibracional dos $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}(\text{OD})_2$ foi utilizado as razões isotópicas vibracionais teórica. Em seus estudos a cerca do deslocamento isotópico das bandas fundamentais correspondente entre as espécies isotópicamente substituídas de compostos cristalinos, Hase classificou os problemas vibracionais em 4 níveis de comportamento [76].

Segundo o autor a regra isotópica do produto do nível 1, é utilizada quando não existe acoplamento cinemático entre os modos vibracionais, os efeitos isotópicos vibracionais teoricamente esperados podem ser calculados, de maneira aproximada

Tabela 3 - Resultado da Análise de Grupo de Fator dos $M(OH)_2$

Grupo de Fator D_{ad}	N	T	T'		R'	n	Atividade
			M	O-H	O-H	O-H	
A_{1g}	2	0	0	1	0	1	Raman
E_g	2	0	0	1	1	0	Raman
A_{2u}	2	1		1	0	1	Infravermelho
E_u	2	1		1	1	0	Infravermelho

N = Número de modos vibracionais ópticos.

T = Número de modos acústicos.

T' = Número de modos externos translacionais.

R' = Número de modos externos rotacionais.

n = Número de modos internos.

através das massas atômicas e dos parâmetros geométricos.

Quando os modos vibracionais puros começam a se acoplar cinematicamente entre si, torna-se necessário considerar o acoplamento cinemático vibracional. Quando a mistura entre as vibrações não é muito grande, utilizamos a regra de nível 2, onde a razão isotópica pode ser relacionada diretamente com o produto dos elementos diagonais da matriz G dos modos vibracionais correspondentes.

No caso onde o acoplamento é generalizado, utilizamos a regra isotópica do produto do nível 3. A razão isotópica para cada espécie de simetria, é obtida a partir do quociente dos determinantes da matriz G abrangendo todos os modos vibracionais acoplados. Expressando a equação para o cálculo numérico da razão isotópica:

$$\text{Razão Isotópica} = \frac{\prod_i \frac{W_i}{W_i'}} = \left(\frac{|G|}{|G'|} \right)^{1/2} \quad (01)$$

onde,

G = matriz G,

W_i = número de onda do modo normal i,

g = abrangendo todos os modos vibracionais acoplados

Na Tabela 4 encontra-se as razões isotópicas esperadas para os movimentos vibracionais puros e não acoplados (nível 1) bem como para todos os movimentos vibracionais acoplados (nível 3) do $M(OH)_2$.

Tabela 4 - Efeito Isotópico H/D e Descrição Aproximada dos Movimentos de Vibração Puros e Não Acoplados (nível 1) e Acoplados (nível 3) - $M(OH)_2/M(OD)_2$

Nível 1					
Movimento	Representação				Razão isotópica H/D Esperada
	A_{1g}	E_g	A_{2u}	E_u	
ν (O-H)	1		1		1,374
τ (O-H)	1	1	1	1	1,029
ρ (O-H)		1		1	1,374
Nível 3					
Espécie		Razão isotópica H/D Esperada			
A_{1g}		1,414			
E_g		1,414			
A_{2u}		1,390			
E_u		1,390			

3.2.4 - Análise de Coordenadas Normais

A análise de coordenadas normais dos modos vibracionais opticamente ativos do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foram realizadas baseando-se no método da matriz GF de Wilson extendido a sistemas monocristalinos para vetor de onda $K = 0$ de Shimanouchi e colaboradores [77]. Os cálculos foram realizados utilizando o programa computacional NCT81 [78], com modificações necessárias.

A análise vibracional de um sistema cristalino a $K = 0$ é expressa pela equação secular:

$$\begin{vmatrix} G_{op}^{cs} & F_{op}^{cs} \\ F_{op}^{cs} & -\Lambda E \end{vmatrix} = 0 \quad (02)$$

onde G_{op}^{cs} é a matriz G opticamente ativa, definida em termos de coordenadas cartesianas simetrizadas, correspondendo a matriz inversa da energia cinética. F_{op}^{cs} é a matriz F opticamente ativa definida em termos de coordenadas cartesianas simetrizadas, correspondendo a matriz energia potencial. Nesta equação, E é uma matriz unitária de mesma ordem que as matrizes G_{op}^{cs} e F_{op}^{cs} e λ são os termos diagonais da matriz Λ , λ é igual a $4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2$, sendo c a velocidade da luz e $\tilde{\nu}$ o número de onda. As matrizes G_{op}^{cs} e F_{op}^{cs} das vibrações opticamente ativas, são obtidas adicionando às matrizes G e F da cela de Bravais em estudo, a soma de todas as matrizes G e F que representam as interações entre a cela de Bravais em estudo e as celas de Bravais vizinhas. Assim, as matrizes G_{op}^{cs} e F_{op}^{cs} das vibrações de rede do cristal opticamente ativas são dadas por:

$$G_{op}^{cs} = \sum_{i'j'k'} G_{ijk,i'j'k'} \quad (03)$$

$$F_{op}^{cs} = \sum_{i'j'k'} F_{ijk,i'j'k'} \quad (04)$$

onde o conjunto de subscritos i, j e k representam uma cela de Bravais. As matrizes G_{op}^{cs} F_{op}^{cs} são expressas respectivamente pelas equações 05 e 06

$$G_{op}^{cs} = U_x G_{op}^x \tilde{U}_x = U_x M^{-1} \tilde{U}_x \quad (05)$$

onde G_{op}^{cs} é a matriz G opticamente ativa definida em termos de coordenadas cartesianas (X). M^{-1} , representa a matriz diagonal construída a partir do recíproco das massas dos átomos. As coordenadas cartesianas simetrizadas (CS) utilizadas estão descritas na Tabela 5.

$$F_{op}^{cs} = U_x \tilde{B}_{op}^R F_{op}^R B_{op}^R \tilde{U}_x = \tilde{B}_{op}^{cs} F_{op}^R B_{op}^{cs} \quad (06)$$

onde U_x é a matriz transformação de coordenadas cartesianas (X) em coordenadas cartesianas simetrizadas (CS) expressa por $CS = U_x \cdot X$. F_{op}^R é a matriz F opticamente ativa definida em termos de coordenadas internas (R). B_{op}^{cs} é a matriz transformação de vetores de coordenadas internas (R) para vetores de coordenadas cartesianas (X). Para definir a matriz B_{op}^{cs} , inicialmente definimos as coordenadas internas opticamente ativas, R_{op} :

$$R_{op} = N \sum R_{ijk} \quad (07)$$

Sendo, N o fator de normalização e R_{ijk} as coordenadas internas da cela de Bravais. A seguir definimos:

$$R_{op} = \left(\sum_{i'j'k'} B_{ijk,i'j'k'} \right) X_{op} \quad (08)$$

onde,

$$B_{op} = \sum_{i'j'k'} B_{ijk,i'j'k'} \quad (09)$$

Na Figura 3 encontra-se a enumeração dos átomos e na Tabela 6 a definição das coordenadas internas opticamente ativas.

Tabela 5 - Coordenadas Cartesianas Simetrizadas (CS)

Espécie A_{1g}

$$CS_{01} = (\Delta Z^{H1} - \Delta Z^{H2} + \Delta Z^{O1} - \Delta Z^{O2}) 1/2$$

$$CS_{02} = (\Delta Z^{H1} - \Delta Z^{H2} - \Delta Z^{O1} + \Delta Z^{O2}) 1/2$$

Espécie E_g

$$CS_{03} = (\Delta Y^{H1} - \Delta Y^{H2} + \Delta Y^{O1} - \Delta Y^{O2}) 1/2$$

$$CS_{04} = (\Delta Y^{H1} - \Delta Y^{H2} - \Delta Y^{O1} + \Delta Y^{O2}) 1/2$$

Espécie A_{2u}

$$CS_{05} = \Delta Z^M$$

$$CS_{06} = (\Delta Z^{H1} + \Delta Z^{H2} + \Delta Z^{O1} + \Delta Z^{O2}) 1/2$$

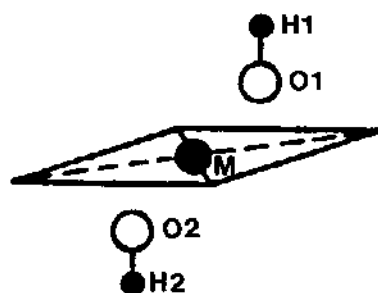
$$CS_{07} = (\Delta Z^{H1} + \Delta Z^{H2} - \Delta Z^{O1} - \Delta Z^{O2}) 1/2$$

Espécie E_u

$$CS_{08} = \Delta Y^M$$

$$CS_{09} = (\Delta Y^{H1} + \Delta Y^{H2} + \Delta Y^{O1} + \Delta Y^{O2}) 1/2$$

$$CS_{10} = (\Delta Y^{H1} + \Delta Y^{H2} - \Delta Y^{O1} - \Delta Y^{O2}) 1/2$$



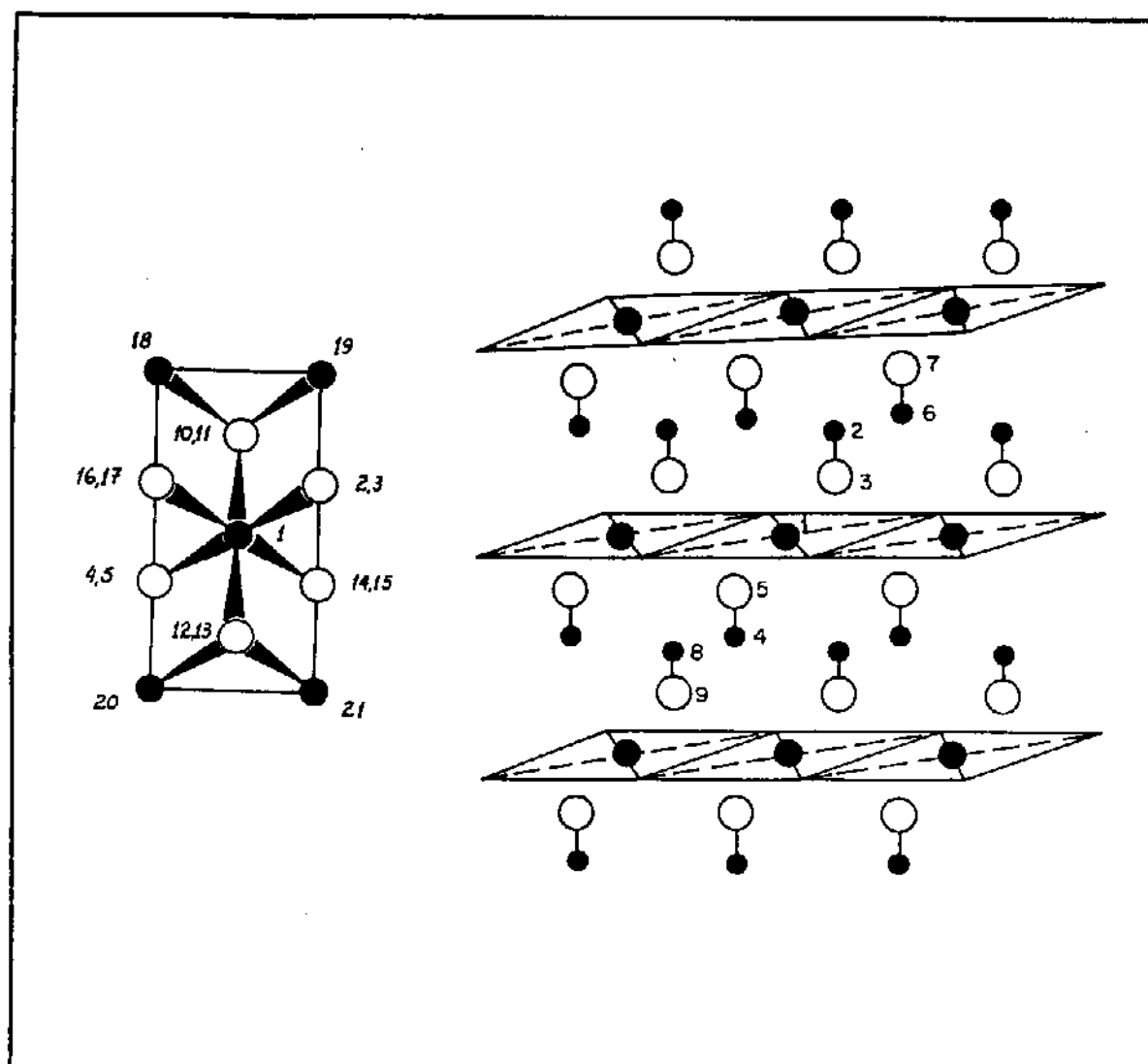


Figura 3 - Enumeração dos átomos utilizados na definição das coordenadas internas

$N^{\circ} = 1, 18, 19, 20, 21$: átomo do íon metálico

$N^{\circ} = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$: átomo de hidrogênio

$N^{\circ} = 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17$: átomo de oxigênio

Átomos de número 3, 13 e 17, estão distantes a $+0,22c$ do plano contendo o íon metálico, e os de número 5, 11 e 15 estão distantes a $-0,22c$.

Tabela 6 - Definição das Coordenadas Internas

$\Delta (i,j) \Delta r (O-H)$

$\Delta r_{01} (02,03) \quad \Delta r_{02} (04,05) \quad \Delta r_{03} (06,07) \quad \Delta r_{04} (08,09)$

$\Delta r (i,j) \Delta r (M-O)$

$\Delta r_{05} (01,03) \quad \Delta r_{06} (01,17) \quad \Delta r_{07} (01,13) \quad \Delta r_{08} (01,05)$

$\Delta r_{09} (01,15) \quad \Delta r_{10} (01,11) \quad \Delta r_{11} (13,20) \quad \Delta r_{12} (13,21)$

$\Delta r_{13} (11,18) \quad \Delta r_{14} (11,19)$

$\Delta r (i,j,k) \Delta \beta (H-O-M)$

$\Delta r_{15} (10,11,01) \quad \Delta r_{16} (10,11,18) \quad \Delta r_{17} (10,11,19)$

$\Delta r_{18} (12,13,01) \quad \Delta r_{19} (12,13,20) \quad \Delta r_{20} (12,13,21)$

$\Delta r (i,j,k) \Delta \alpha (M-O-M)$

$\Delta r_{21} (01,11,18) \quad \Delta r_{22} (01,11,19) \quad \Delta r_{23} (18,11,19)$

$\Delta r_{24} (01,13,20) \quad \Delta r_{25} (01,13,21) \quad \Delta r_{26} (20,13,21)$

$\Delta r (i,j,k) \Delta \delta (O-M-O)$

$\Delta r_{27} (05,01,11) \quad \Delta r_{28} (05,01,15) \quad \Delta r_{29} (11,01,15)$

$\Delta r_{30} (03,01,13) \quad \Delta r_{31} (03,01,17) \quad \Delta r_{32} (13,01,17)$

$\Delta r (i,j,k) \Delta \delta (O'-M-O)$

$\Delta r_{33} (17,01,05) \quad \Delta r_{34} (17,01,11) \quad \Delta r_{35} (11,01,03)$

$\Delta r_{36} (03,01,15) \quad \Delta r_{37} (15,01,13) \quad \Delta r_{38} (13,01,05)$

Coordenadas internas para ligação definidas por dois átomos i e j , $\Delta r(i,j)$, e as para ângulos por três átomos i , j e k , $\Delta r(i,j,k)$.

As coordenadas internas foram definidas usando a enumeração dos átomos da Figura 3.

A função potencial utilizada no cálculo da matriz F_{op}^{cs} foi construída partindo da premissa de que as forças dominantes responsáveis pelas vibrações do cristal $M(OH)_2$ podem ser analisadas através do estiramento entre as ligações e as deformações angulares. O modelo utilizado foi construído baseando-se em um modelo de camada (Figura 2) e considerando as interações entre as camadas. A função potencial é expressa como:

$$\begin{aligned}
 2V = \sum (& k_1(\Delta r_{O-H})^2 + k_2(\Delta r_{M-O})^2 + k_3(\Delta\beta_{H-O-M})^2 + \\
 & k_4(\Delta\alpha_{M-O-M})^2 + k_5(\Delta\delta_{O-M-O})^2 + k_6(\Delta\delta'_{O-M-O})^2 + \\
 & k_7(\Delta r_{O-H}).(\Delta r_{O-H}) + k_8(\Delta r_{M-O}).(\Delta r_{M-O}) + \\
 & k_9(\Delta r_{M-O}).(\Delta r_{M-O}) + k_{10}(\Delta r_{M-O}).(\Delta r_{M-O}) + \\
 & k_{11}(\Delta r_{M-O}).(\Delta r_{M-O}) + k_{12}(\Delta r_{M-O}).(\Delta\delta_{O-M-O}) + \\
 & k_{13}(\Delta r_{M-O}).(\Delta\alpha_{M-O-M}) + k_{14}(\Delta r_{M-O}).(\Delta\delta_{O-M-O}) + \\
 & k_{15}(\Delta r_{M-O}).(\Delta\alpha_{M-O-M}) + k_{16}(\Delta\alpha_{M-O-M}).(\Delta\alpha_{M-O-M}) + \\
 & k_{17}(\Delta\delta_{O-M-O}).(\Delta\delta_{O-M-O}))
 \end{aligned} \tag{10}$$

onde, o somatório abrange todas as coordenadas internas definidas na Tabela 6. k_1 e k_2 são respectivamente as constantes de força de estiramento O-H e M-O. k_3 , k_4 , k_5 e k_6 , são respectivamente, as constantes de força de deformação angular H-O-M, M-O-M, O-M-O e O'-M-O. Para obter uma descrição mais exata do modo vibracional foram introduzidas na função potencial as constantes de interação, $k_7 - k_{17}$. Segundo Wilson, Decius e Cross [5], a escolha das constantes de interação deve ser uma etapa sensata e criteriosa, seus valores são relativamente pequenos, e escolhidas considerando argumentos de simetria. k_7 , representa a interação entre os sítios O-H. k_8 , k_9 , k_{10} e k_{11} , são constantes de interação entre ligações M-O, fisicamente estes termos medem a mudança numa ligação, resultante do estiramento da

outra. k_{12} , k_{13} , k_{14} e k_{15} , são constantes de interação entre estiramento M-O e deformações, M-O-M ou O-M-O, representam como o estiramento M-O se comporta durante a deformação de M-O-M ou O-M-O ou vice-versa. k_{16} e k_{17} são constantes de interação entre as deformações, representam como uma deformação angular se comporta durante a deformação de outro ângulo. As constantes de interação foram definidas através dos seguintes critérios e prioridades: k_8 , k_9 , k_{10} O-M/M-O e k_{11} M-O/O-M interações entre ligações com um átomo comum; k_{12} , k_{13} , k_{14} e k_{15} , interações M-O/M-O-M e M-O/O-M-O entre ligação e ângulo com dois átomos comuns; finalmente k_{16} e k_{17} interações M-O-M/M-O-M e O-M-O/O-M-O entre ângulos com uma ligação comum. Na Tabela 7 encontra-se definidas as constantes de força apresentadas na função potencial. Os elementos da matriz F_{op}^{cs} e G_{op}^{cs} encontram-se na Tabela 8. A partir da matriz F_{op}^{cs} foi possível agrupar as 17 constantes de força utilizadas na função potencial em um novo conjunto formado por 12 constantes de força: k_1 , k_2 , k_3 , $(k_4 + k_5)$, k_6 , k_7 , k_8 , k_{10} , $(k_9 + k_{11})$, $(k_{12} + k_{13})$, $(k_{14} + k_{15})$, $(k_{16} + k_{17})$.

3.3 - Resultados e Discussões

Os espectros vibracionais no infravermelho foram obtidos na região de número de onda compreendida entre 4000 a 40 cm^{-1} . As regiões das bandas observadas nos $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OD})_2$ são apresentados no conjunto de Figuras de 4 a 11.

As quatro bandas previstas pela análise de grupo de fator foram experimentalmente observadas nos $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$ uma vibração interna relacionada ao estiramento do grupo O-H (Figuras 5 e 6) e três bandas de vibração externa relacionadas aos dois modos translacionais (M, O-H) e um rotacional (O-H) (Figuras 9 e 10). No espectro do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Figuras 4 e 8) foram observados cinco bandas, quatro delas na região de baixo número de onda, já no espectro do $\text{Mg}(\text{OD})_2$ (Figuras 7 e 11) foram observados, aparentemente, apenas três bandas, duas na região de baixo número de onda, sendo uma delas assimétrica com a existência provável de

Tabela 7 - Definição das Constantes de Força

Constantes de Força		Coordenadas Internas Correspondentes		
k_1	$k(O-H)$	de Δr_{01} a Δr_{04}		
k_2	$k(M-O)$	de Δr_{05} a Δr_{14}		
k_3	$k(H-O-M)$	de Δr_{15} a Δr_{20}		
k_4	$k(M-O-M)$	de Δr_{21} a Δr_{26}		
k_5	$k(O-M-O)$	de Δr_{27} a Δr_{32}		
k_6	$k(O'-M-O)$	de Δr_{33} a Δr_{38}		
Constantes de Força de Interação		Coordenadas Internas Correspondentes		
k_7	$k(O-H/O-H)$	$\Delta r_{01}/\Delta r_{02}$	$\Delta r_{02}/\Delta r_{04}$	$\Delta r_{01}/\Delta r_{08}$
k_8	$k(O-M/M-O)$	$\Delta r_{05}/\Delta r_{10}$	$\Delta r_{06}/\Delta r_{08}$	$\Delta r_{07}/\Delta r_{08}$
k_9	$k(O-M/M-O)$	$\Delta r_{08}/\Delta r_{09}$	$\Delta r_{09}/\Delta r_{10}$	$\Delta r_{08}/\Delta r_{10}$
		$\Delta r_{05}/\Delta r_{06}$	$\Delta r_{06}/\Delta r_{07}$	$\Delta r_{06}/\Delta r_{07}$
k_{10}	$k(O-M/M-O)$	$\Delta r_{05}/\Delta r_{08}$	$\Delta r_{06}/\Delta r_{09}$	$\Delta r_{07}/\Delta r_{10}$
k_{11}	$k(M-O/O-M)$	$\Delta r_{07}/\Delta r_{11}$	$\Delta r_{07}/\Delta r_{12}$	$\Delta r_{11}/\Delta r_{12}$
		$\Delta r_{10}/\Delta r_{13}$	$\Delta r_{10}/\Delta r_{14}$	$\Delta r_{13}/\Delta r_{14}$
k_{12}	$k(M-O/M-O-M)$	$\Delta r_{10}/\Delta r_{29}$	$\Delta r_{09}/\Delta r_{27}$	$\Delta r_{08}/\Delta r_{29}$
		$\Delta r_{07}/\Delta r_{31}$	$\Delta r_{06}/\Delta r_{30}$	$\Delta r_{05}/\Delta r_{32}$
k_{13}	$k(M-O/O-M-O)$	$\Delta r_{07}/\Delta r_{26}$	$\Delta r_{10}/\Delta r_{23}$	$\Delta r_{11}/\Delta r_{25}$
		$\Delta r_{12}/\Delta r_{24}$	$\Delta r_{13}/\Delta r_{22}$	$\Delta r_{14}/\Delta r_{21}$
k_{14}	$k(M-O/M-O-M)$	$\Delta r_{05}/\Delta r_{30}$	$\Delta r_{05}/\Delta r_{31}$	$\Delta r_{06}/\Delta r_{31}$
		$\Delta r_{06}/\Delta r_{32}$	$\Delta r_{07}/\Delta r_{30}$	$\Delta r_{07}/\Delta r_{32}$
		$\Delta r_{08}/\Delta r_{27}$	$\Delta r_{08}/\Delta r_{28}$	$\Delta r_{09}/\Delta r_{28}$

Tabela 7 - Continuação

• k_{15} $k(M-O/O-M-O)$

$\Delta r_{07}/\Delta r_{24}$ $\Delta r_{07}/\Delta r_{25}$ $\Delta r_{10}/\Delta r_{21}$

$\Delta r_{10}/\Delta r_{22}$ $\Delta r_{11}/\Delta r_{24}$ $\Delta r_{11}/\Delta r_{26}$

$\Delta r_{12}/\Delta r_{25}$ $\Delta r_{12}/\Delta r_{26}$ $\Delta r_{19}/\Delta r_{21}$

$\Delta r_{19}/\Delta r_{25}$ $\Delta r_{14}/\Delta r_{22}$ $\Delta r_{14}/\Delta r_{23}$

k_{16} $k(M-O-M/M-O-M)$

$\Delta r_{21}/\Delta r_{22}$ $\Delta r_{21}/\Delta r_{29}$ $\Delta r_{22}/\Delta r_{29}$

$\Delta r_{24}/\Delta r_{25}$ $\Delta r_{24}/\Delta r_{26}$ $\Delta r_{25}/\Delta r_{26}$

k_{17} $k(M-O-M/M-O-M)$

$\Delta r_{27}/\Delta r_{28}$ $\Delta r_{27}/\Delta r_{29}$ $\Delta r_{28}/\Delta r_{29}$

$\Delta r_{30}/\Delta r_{31}$ $\Delta r_{30}/\Delta r_{32}$ $\Delta r_{31}/\Delta r_{32}$

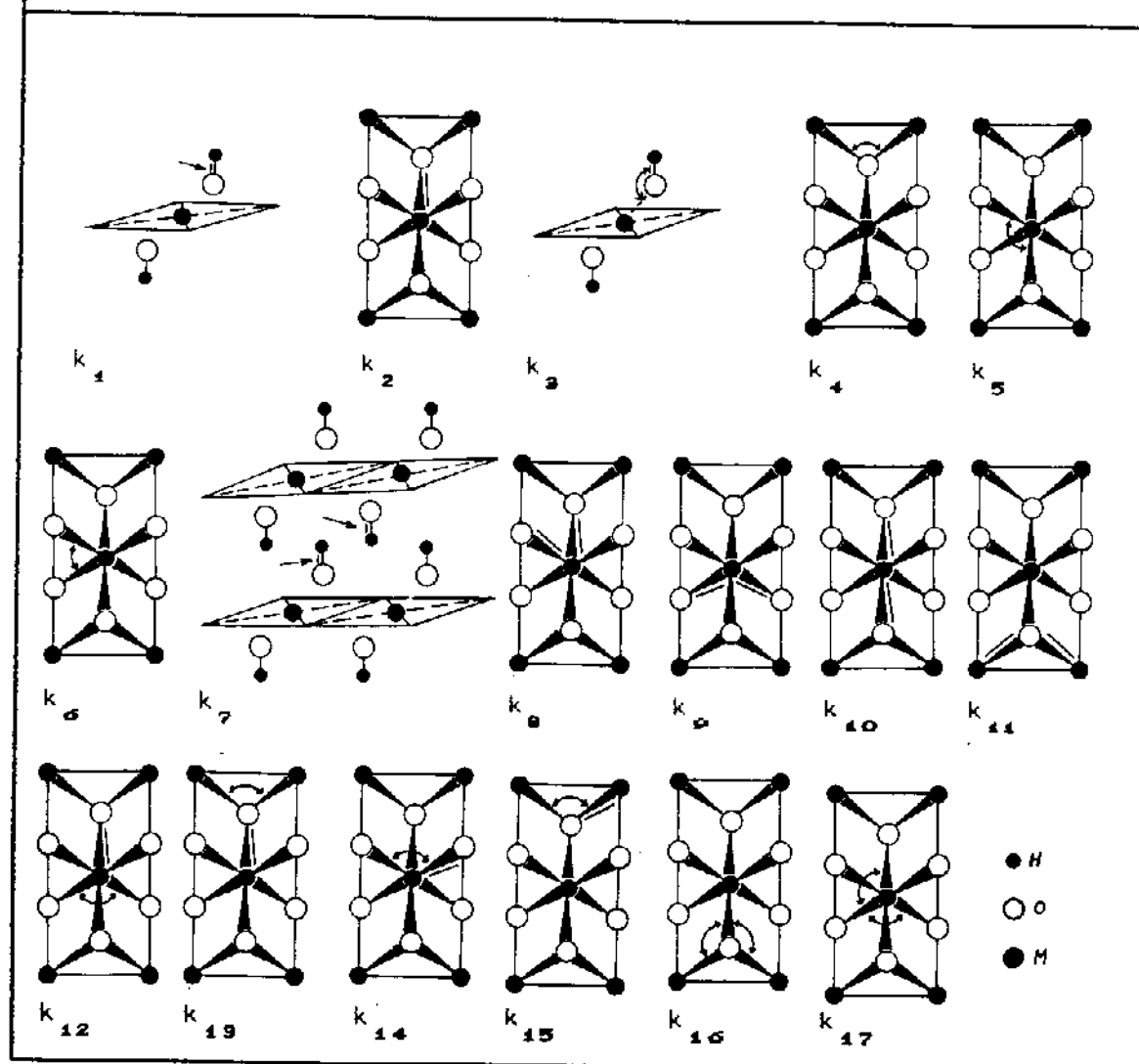


Tabela 8 - Elementos das Matrizes G_{op}^{ce} e F_{op}^{ce}

i, j	$G_{i, j}$	$F_{i, j}$
Espécie A _{1g}		
1,1	$(\mu_H + \mu_O)1/2$	$ak_2 + bk_3 + c(k_4 + k_5) + ck_6 + 2ak_8 + 2a(k_9 + k_{11}) + ak_{10} - d(k_{12} + k_{13}) - 2d(k_{14} + k_{15}) + 2c(k_{16} + k_{17})$
1,2	$(\mu_H - \mu_O)1/2$	$-ak_2 - bk_3 - c(k_4 + k_5) - ck_6 - 2ak_8 - 2a(k_9 + k_{11}) - ak_{10} + d(k_{12} + k_{13}) + 2d(k_{14} + k_{15}) - 2c(k_{16} + k_{17})$
2,2	$(\mu_H + \mu_O)1/2$	$2,0k_1 + ak_2 + bk_3 + c(k_4 + k_5) + ck_6 + 4,0k_7 + 2ak_8 + 2a(k_9 + k_{11}) + ak_{10} - d(k_{12} + k_{13}) - 2d(k_{14} + k_{15}) + 2c(k_{16} + k_{17})$
Espécie E _g		
3,3	$(\mu_H + \mu_O)1/2$	$ek_2 + fk_3 + g(k_4 + k_5) + gk_6 - ek_8 - e(k_9 + k_{11}) + ek_{10} + h(k_{12} + k_{13}) - h(k_{14} + k_{15}) - g(k_{16} + k_{17})$
3,4	$(\mu_H - \mu_O)1/2$	$-ek_2 - ik_3 - g(k_4 + k_5) - gk_6 + ek_8 + e(k_9 + k_{11}) - ek_{10} - h(k_{12} + k_{13}) + h(k_{14} + k_{15}) + g(k_{16} + k_{17})$
4,4	$(\mu_H + \mu_O)1/2$	$ek_2 + jk_3 + g(k_4 + k_5) + gk_6 - gk_8 - g(k_9 + k_{11}) + ek_{10} + h(k_{12} + k_{13}) - h(k_{14} + k_{15}) - g(k_{16} + k_{17})$

Tabela 8 - Continuação

Espécie A_{2u}	
5,5 (μ_M)	$4ak_2 + 4bk_3 + 4c(k_4 + k_5) - 8ak_8$ $+ 8a(k_9 + k_{11}) - 4ak_{10} - 4d(k_{12} + k_{13})$ $- 8d(k_{14} + k_{15}) + 8c(k_{16} + k_{17})$
5,6 0	$- 2ak_2 - 2bk_3 - 2c(k_4 + k_5) + 4ak_8$ $- 4a(k_9 + k_{11}) + 2ak_{10} + 2d(k_{12} + k_{13})$ $+ 4d(k_{14} + k_{15}) - 4c(k_{16} + k_{17})$
5,7 0	$2ak_2 + 2bk_3 + 2c(k_4 + k_5) - 4ak_8$ $+ 4a(k_9 + k_{11}) - 2ak_{10} - 2d(k_{12} + k_{13})$ $- 4d(k_{14} + k_{15}) + 4c(k_{16} + k_{17})$
6,6 $(\mu_H + \mu_O)1/2$	$ak_2 + bk_3 + c(k_4 + k_5) + ck_6 - 2ak_8$ $+ 2a(k_9 + k_{11}) - ak_{10} - d(k_{12} + k_{13})$ $- 2d(k_{14} + k_{15}) + 2c(k_{16} + k_{17})$
6,7 $(\mu_H - \mu_O)1/2$	$- ak_2 - bk_3 - c(k_4 + k_5) + 2ak_8$ $- 2a(k_9 + k_{11}) + ak_{10} + d(k_{12} + k_{13})$ $+ 2d(k_{14} + k_{15}) - 2c(k_{16} + k_{17})$
7,7 $(\mu_H + \mu_O)1/2$	$2k_1 + ak_2 + bk_3 + c(k_4 + k_5) - 4,0k_7$ $- 2ak_8 + 2a(k_9 + k_{11}) - ak_{10}$ $- d(k_{12} + k_{13}) - 2d(k_{14} + k_{15})$ $+ 2c(k_{16} + k_{17})$

Tabela 8 - Continuação

Espécie E_u		
8,8	(μ_M)	$4ek_2 + 4fk_3 + 4g(k_4 + k_5) + 4lk_6 + 4ek_8$ $- 4e(k_9 + k_{11}) - 4ek_{10} + 4h(k_{12} + k_{13})$ $- 4h(k_{14} + k_{15}) - 4g(k_{16} + k_{17})$
8,9	0	$- 2ek_2 - 2fk_3 - 2g(k_4 + k_5) - 2lk_6 - 2ek_8$ $+ 2e(k_9 + k_{11}) + 2ak_{10} - 2h(k_{12} + k_{13})$ $+ 2h(k_{14} + k_{15}) + 2g(k_{16} + k_{17})$
8,10	0	$2ek_2 + mk_3 + 2g(k_4 + k_5) + 2lk_6 + 2ek_8$ $- 2e(k_9 + k_{11}) - 2ek_{10} + 2h(k_{12} + k_{13})$ $- 2h(k_{14} + k_{15}) - 2g(k_{16} + k_{17})$
9,9	$(\mu_H + \mu_O)1/2$	$ek_2 + fk_3 + g(k_4 + k_5) + lk_6 + ek_8$ $- e(k_9 + k_{11}) - ek_{10} + h(k_{12} + k_{13})$ $- h(k_{14} + k_{15}) - g(k_{16} + k_{17})$
9,10	$(\mu_H - \mu_O)1/2$	$ek_2 - ik_3 - g(k_4 + k_5) - lk_6 - ek_8$ $+ e(k_9 + k_{11}) + ek_{10} - h(k_{12} + k_{13})$ $+ h(k_{14} + k_{15}) + g(k_{16} + k_{17})$
10,10	$(\mu_H + \mu_O)1/2$	$ek_2 + jk_3 + g(k_4 + k_5) + lk_6 + ek_8$ $- e(k_9 + k_{11}) - ek_{10} + h(k_{12} + k_{13})$ $- h(k_{14} + k_{15}) - g(k_{16} + k_{17})$

μ representa o recíproco da massa do átomo. $\mu_H = 0,992236$;

$\mu_D = 0,496499$; $\mu_O = 0,0625023$; $\mu_{Mg} = 0,041144$; $\mu_{Ni} = 0,017033$.

$Ni(OH)_2$: $a = 0,35979$; $b = 0,63468$; $c = 1,90854$; $d = 1,65732$;

$e = 0,57010$; $f = 0,10014$; $g = 0,75604$; $h = 1,31305$;

$i = 0,83490$; $j = 6,96104$; $l = 1,28968$; $m = 1,66978$.

$Mg(OH)_2$: $a = 0,37510$; $b = 0,53693$; $c = 1,92869$; $d = 1,70111$;

$e = 0,56245$; $f = 0,08952$; $g = 0,72301$; $h = 1,27540$;

$i = 0,83957$; $j = 7,87418$; $l = 1,31264$; $m = 1,67915$.

ombros. Discutiremos em detalhe a atribuição de cada banda nos parágrafos seguintes.

Os espectros apresentados nas Figuras 4, 5 e 6 mostram respectivamente a banda fina e intensa observada em 3698 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 3635 cm^{-1} no $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e 3632 cm^{-1} no $\text{Co}(\text{OH})_2$. Estas bandas foram facilmente atribuídas ao estiramento O-H, que pertence a espécie de simetria A_{2u} .

A Figura 7 apresenta o espectro do $\text{Mg}(\text{OD})_2$, com a deuteração o estiramento O-H do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, deslocou-se para 2725 cm^{-1} . A razão isotópica H/D dos números de onda observados, $3698/2725 = 1,357$ tem uma boa concordância com a esperada 1.374 para o movimento do estiramento O-H puro (Tabela 4). Verificamos que o valor é muito próximo da razão isotópica do sistema semelhante LiOH/LiOD ($3679/2713 = 1,356$) estudado por Hase e Yoshida [79]. Trabalhos realizados anteriormente mostram que, em geral, a regra isotópica do produto utilizando um modelo harmônico funciona razoavelmente bem para sistemas sólidos cristalinos, melhor que a razão isotópica de um movimento puro [75,79-82]. A partir das regras isotópicas do produto, esperamos para a segunda banda de simetria A_{2u} , cujo modo vibracional é descrito para o movimento translacional do grupo O-H uma razão de 1.022.

As Figuras de 8 a 11 mostram respectivamente, os espectros no infravermelho dos compostos $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OD})_2$ na região compreendida entre $700 - 200\text{ cm}^{-1}$. No espectro do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Figura 8), podemos observar uma banda larga em 462 cm^{-1} acompanhada de mais três bandas em 625 , 562 , 368 cm^{-1} . No espectro do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Figura 9), e do $\text{Co}(\text{OH})_2$ (Figura 10) observamos três bandas em 549 , 451 , 348 cm^{-1} e em 492 , 451 , 309 cm^{-1} , respectivamente. A banda característica em 462 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$, corresponde a observada em 549 cm^{-1} no $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e em 492 cm^{-1} no $\text{Co}(\text{OH})_2$, baseando-se nas larguras das bandas. É delicado relacionar diretamente as demais por analogia, devido à semelhança nas formas, larguras e intensidades das bandas de um mesmo composto. O espectro do $\text{Mg}(\text{OD})_2$ nesta região, é apresentado na Figura 11, comparando com a Figura 8 verificamos que as posições das bandas do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, são afetadas com a deuteração. Podemos observar no espectro do $\text{Mg}(\text{OD})_2$ (Figura 11) uma banda larga e

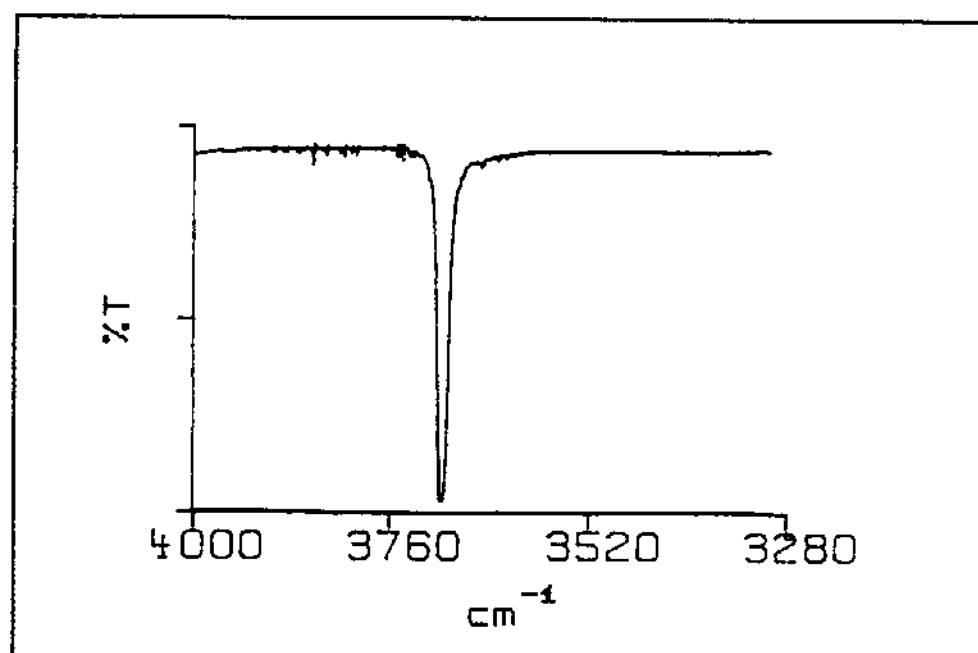


Figura 4 - Espectro no Infravermelho (4000-3280 cm⁻¹) do Mg(OH)₂

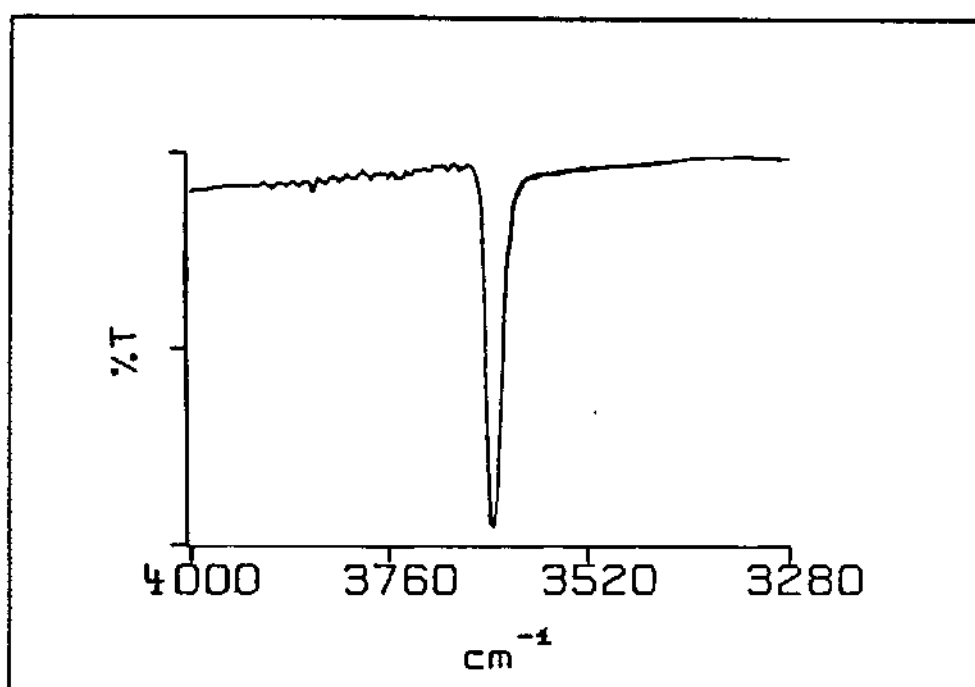


Figura 5 - Espectro no Infravermelho (4000-3280 cm⁻¹) do Ni(OH)₂

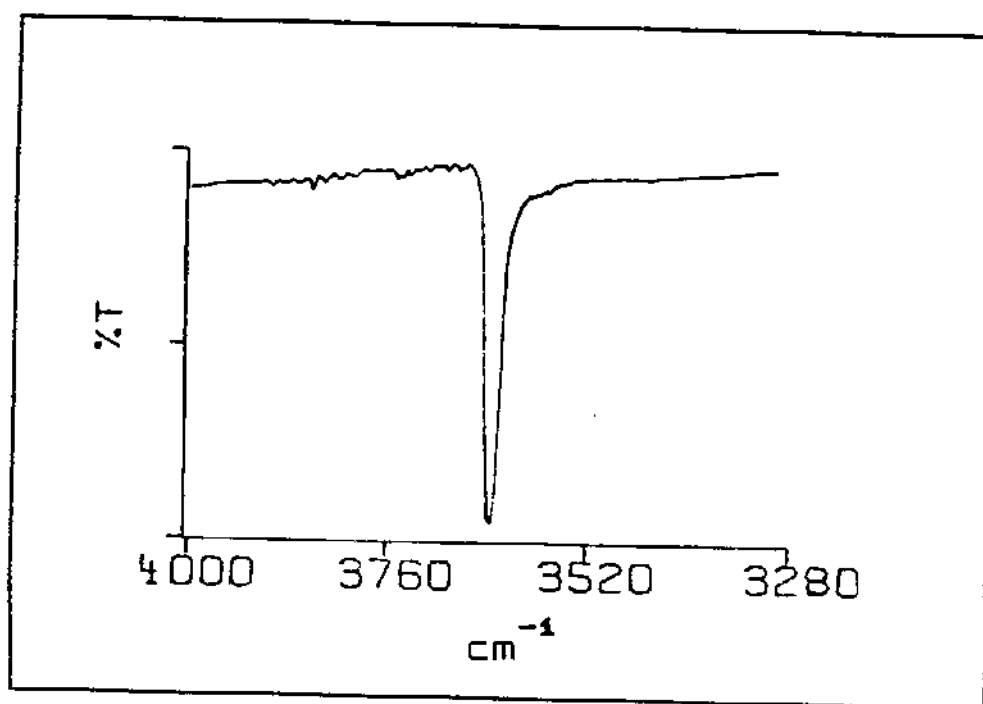


Figura 6 - Espectro no Infravermelho (4000-3280 cm⁻¹) do Co(OH)₂

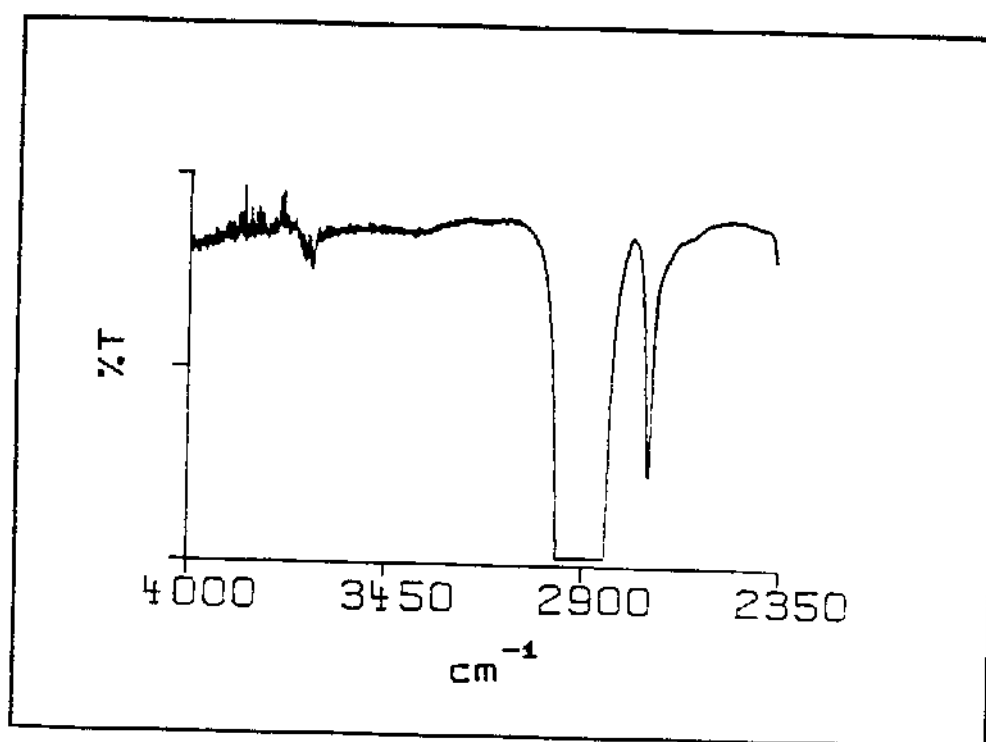


Figura 7 - Espectro no infravermelho ($4000\text{--}2350\text{ cm}^{-1}$) do $\text{Mg}(\text{OD})_2$

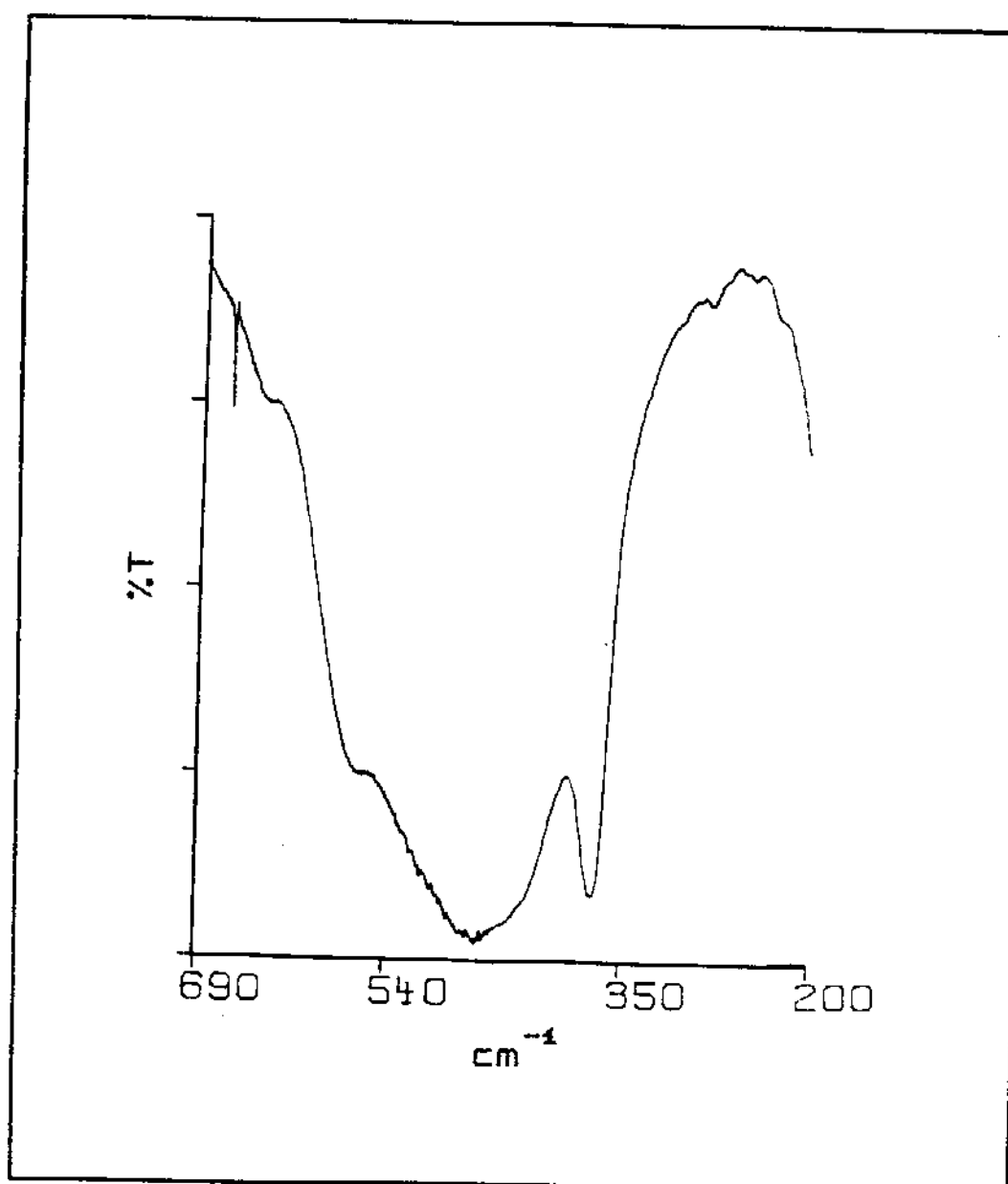


Figura 8 - Espectro no infravermelho ($690 - 200 \text{ cm}^{-1}$) do $\text{Mg}(\text{OH})_2$

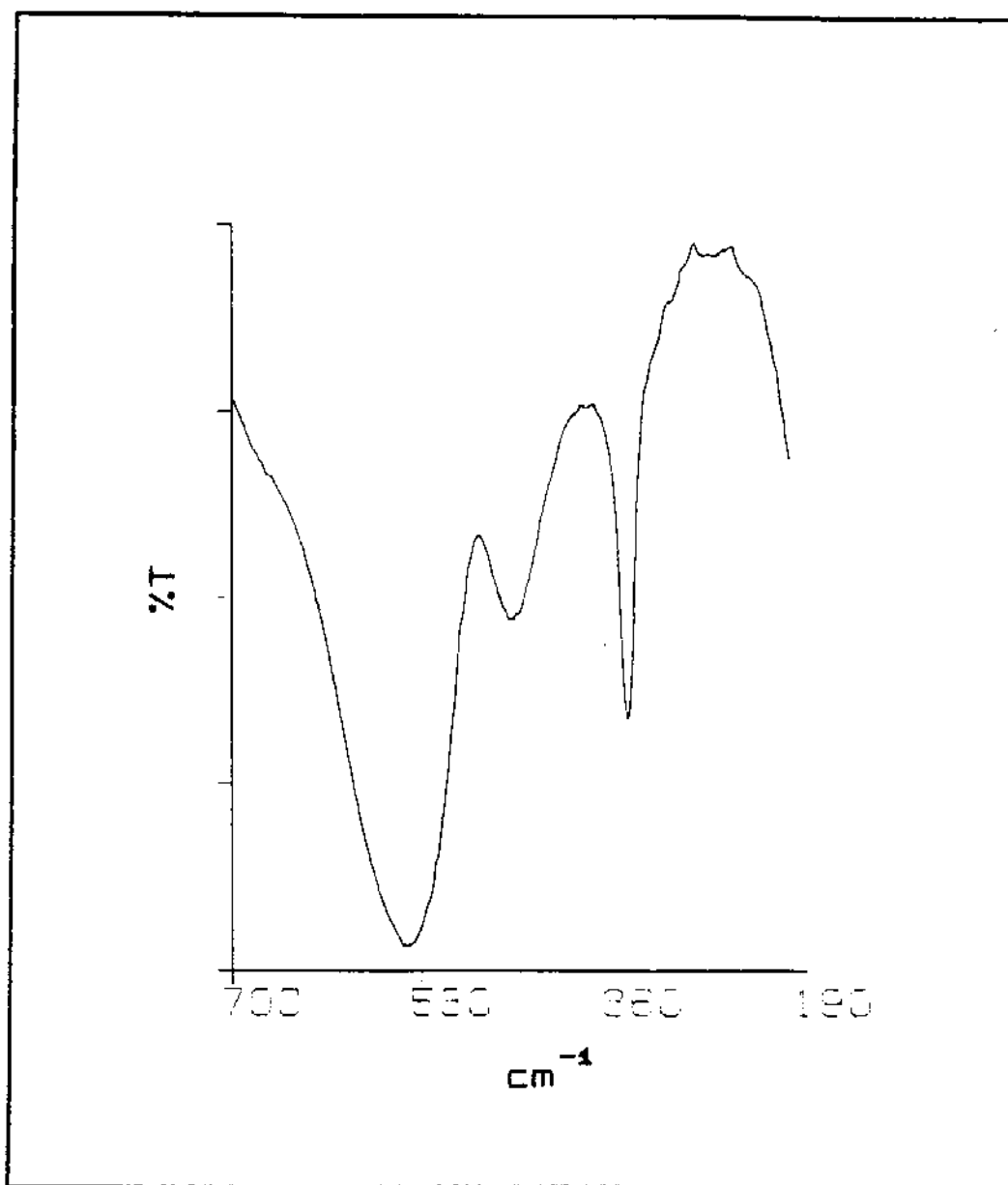


Figura 9 - Espectro no infravermelho ($700\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) do Ni(OH)_2

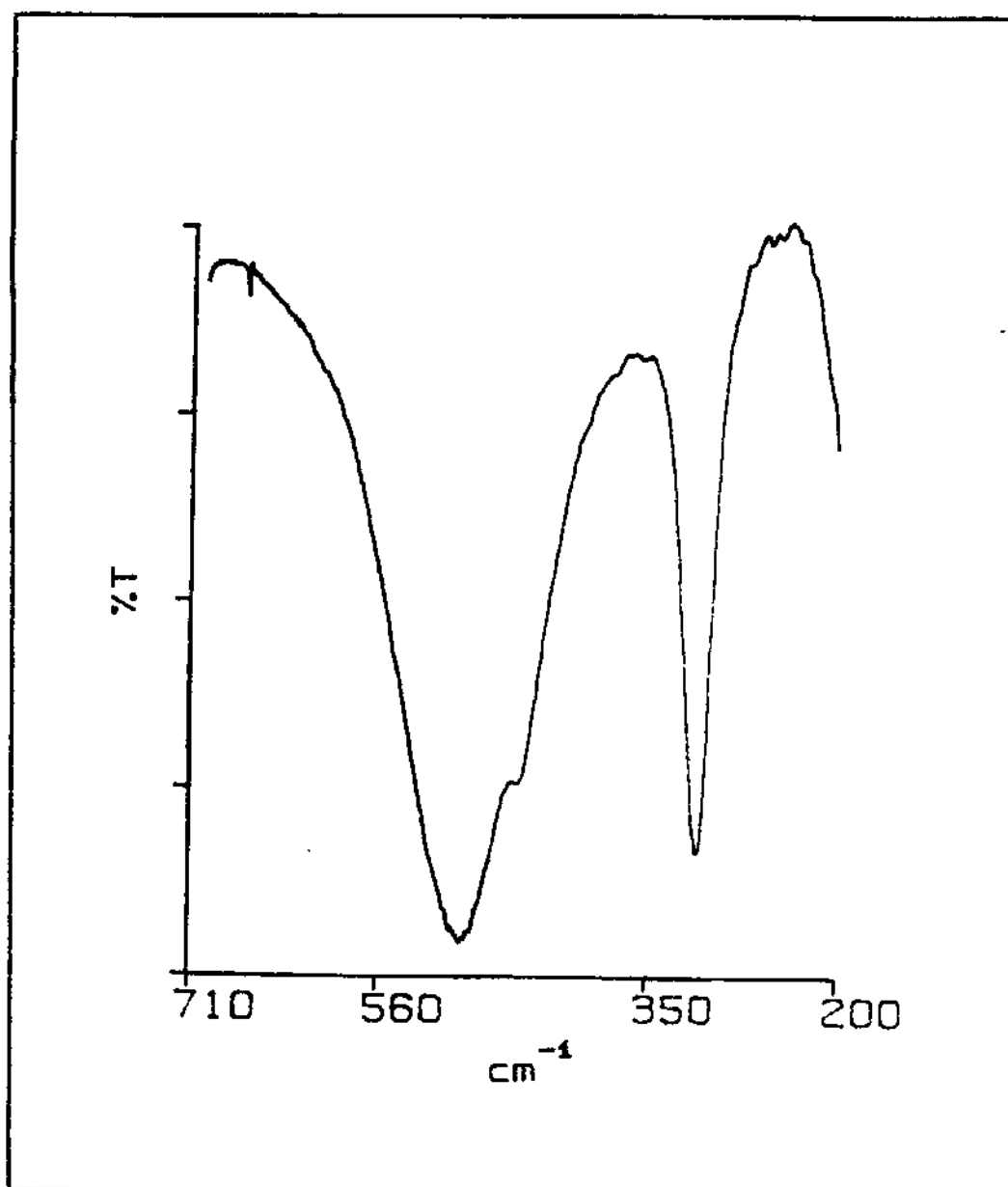


Figura 10 - Espectro no infravermelho ($710\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) do Co(OH)_2

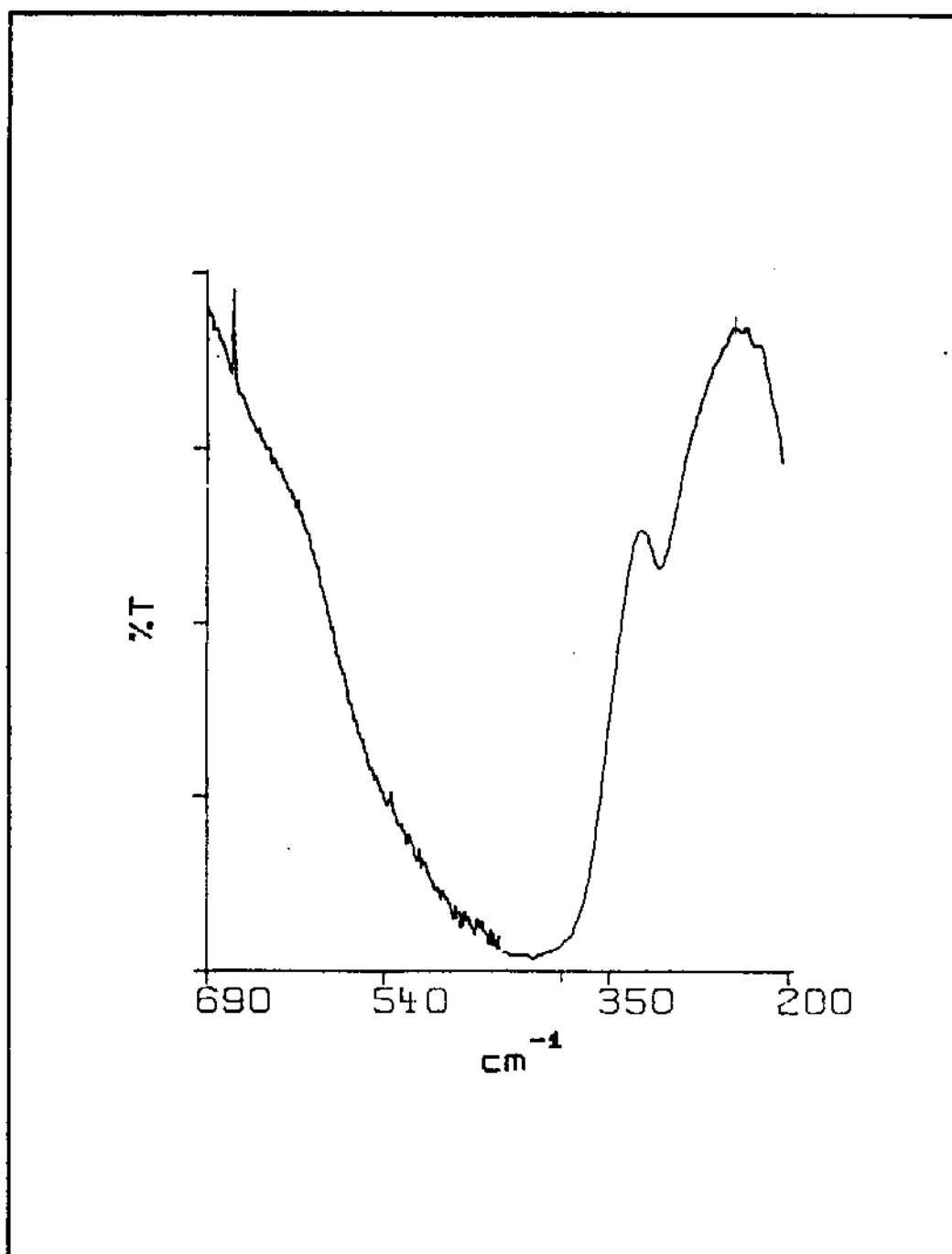


Figura 11 - Espectro no infravermelho ($690\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) do $\text{Mg}(\text{OD})_2$

totalmente assimétrica em torno de 395 cm^{-1} e outra relativamente fina em torno de 305 cm^{-1} .

A banda larga característica em 462 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é observada no $\text{Mg}(\text{OD})_2$ em 395 cm^{-1} , a razão isotópica H/D é $462/395 = 1,170$, este valor é alto para atribuímos ao modo translacional do grupo O-H. Posto que, o resultado da razão isotópica H/D de 1,170 é intermediário entre o esperado para o movimento translacional e rotacional do grupo O-H puro (Tabela 4), atribuímos esta banda, espécie de simetria E_u .

Comparando a banda posicionada em 305 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OD})_2$, com as observadas em 625, 562 e 368 no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ verificamos razão isotópica H/D de 2,049, 1,843, 1,206, respectivamente. Esses resultados não são próximos do esperado para a segunda banda da espécie A_{2u} , de 1,022. Por outro lado, verificamos na Tabela 4 que para os modos vibracionais acoplados, a razão isotópica H/D teórica para a espécie E_u é de 1,390, portanto, para a segunda banda, espera-se uma razão isotópica de aproximadamente 1,188 ($1,390 = 1,188 \times 1,170$). Este valor é próximo do encontrado para a banda em 368 cm^{-1} (1,206). Portanto esta banda e sua correspondente em 305 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OD})_2$ podem ser atribuídas a espécie de simetria E_u . O resultado da razão isotópica nos mostra a existência de acoplamento dos modos rotacional e translacional do grupo O-H de simetria E_u .

Resta, ainda, atribuir no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ as duas bandas observadas em 625 e 562 cm^{-1} , uma delas deverá ser atribuída ao movimento translacional do grupo O-H de simetria A_{2u} , onde o efeito isotópico H/D é esperado com a razão de aproximadamente 1,022. Considerando a posição destas bandas, podemos prever no espectro do $\text{Mg}(\text{OD})_2$ uma banda em torno de 607 cm^{-1} correspondendo à em 625 cm^{-1} $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ou uma em 546 cm^{-1} correspondendo à em 562 cm^{-1} . Observando o espectro do $\text{Mg}(\text{OD})_2$ (Figura 11) verificamos que a banda característica em 395 cm^{-1} , mostra-se larga e assimétrica, sugerindo a presença de um ombro em torno de 540 cm^{-1} . Portanto, é razoável atribuir a banda em 562 cm^{-1} ao modo translacional do grupo O-H da espécie de simetria A_{2u} .

Utilizando os dados espectrais observados nos $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{OH})_2$, que discutiremos com maiores detalhes no próximo

capítulo, verificamos que as bandas observadas em 562 e 348 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ podem ser correlacionadas às observadas em 451 e 348 cm^{-1} , no $\text{Ni}(\text{OH})_2$, respectivamente. Estas bandas correspondem no $\text{Co}(\text{OH})_2$ às observadas em 451 e 309 cm^{-1} , respectivamente.

Aplicando a técnica computacional de deconvolução de bandas experimentais, nas bandas observadas na região de vibração externa do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$, o contorno do espectro, cuja função de apodização é Happ-Genzel, reproduziu satisfatoriamente as três bandas observadas, ajustando a assimetria das bandas largas com componentes adicionais. A deconvolução das bandas espectrais foram realizados usando um programa FIT [83], cujos dados foram lidos em pontos x,y através de uma mesa digitadora.

O resultado da deconvolução das bandas do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, é apresentado na Figura 12. Como pode ser visto nesta figura, o contorno no espectro foi reconstituído usando as componentes principais posicionadas em 650, 565, 462 e 367 cm^{-1} , juntamente com as componentes necessárias para o ajuste da assimetria das bandas em 447 e 393 cm^{-1} . O resultado da deconvolução das bandas do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é apresentado na Figura 13. Por esta figura podemos verificar que, o contorno das bandas também foi reproduzido utilizando três componentes posicionadas em: 550, 450 e 348 cm^{-1} , juntamente com as componentes adicionais em 606 e 379 cm^{-1} , necessárias para reproduzir a assimetria das bandas. Em geral, os números de onda das componentes principais obtidas, mostram valores com uma boa concordância com os observados experimentalmente.

Como pode ser visto na Figura 14, o resultado da deconvolução das bandas do $\text{Mg}(\text{OD})_2$ nesta região mostra que o contorno no espectro também foi reconstituído usando componentes principais posicionadas em: 650, 538, 393 e 304 cm^{-1} juntamente com as componentes em 445 e 273 cm^{-1} para o ajuste da assimetria. A banda característica observada no $\text{Mg}(\text{OD})_2$ em 395 cm^{-1} foi reconstituída através de duas componentes: 538, 393 cm^{-1} . A análise do deslocamento isotópico H/D das componentes discriminadas no processo de deconvolução, para a componente em 565 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$, e sua correspondente em 538

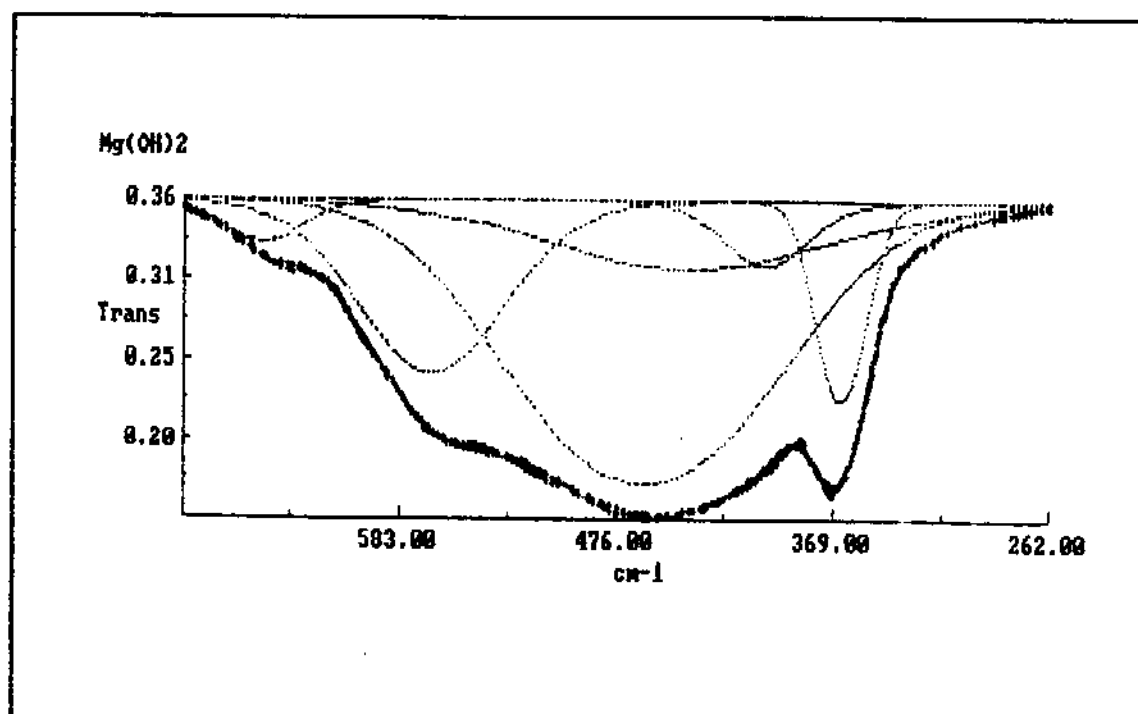


Figura 12 - Deconvolução do espectro no infravermelho
(690-262 cm^{-1}) do Mg(OH)_2

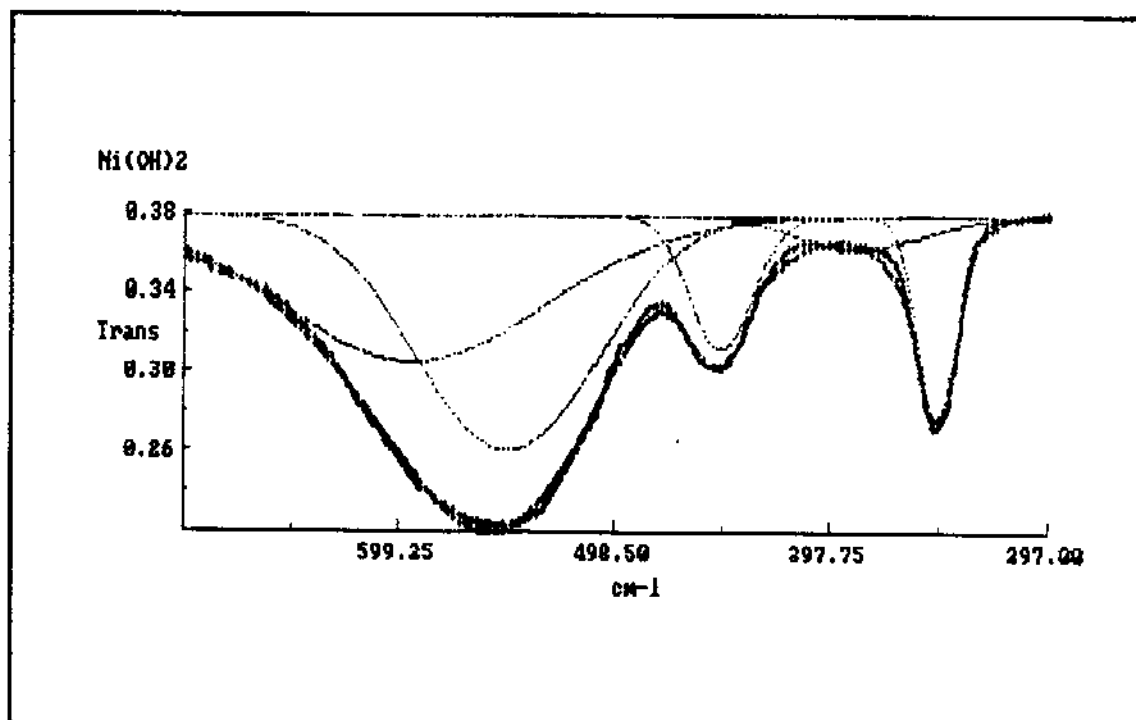


Figura 13 - Deconvolução do espectro no infravermelho
(700-297 cm^{-1}) do Ni(OH)_2

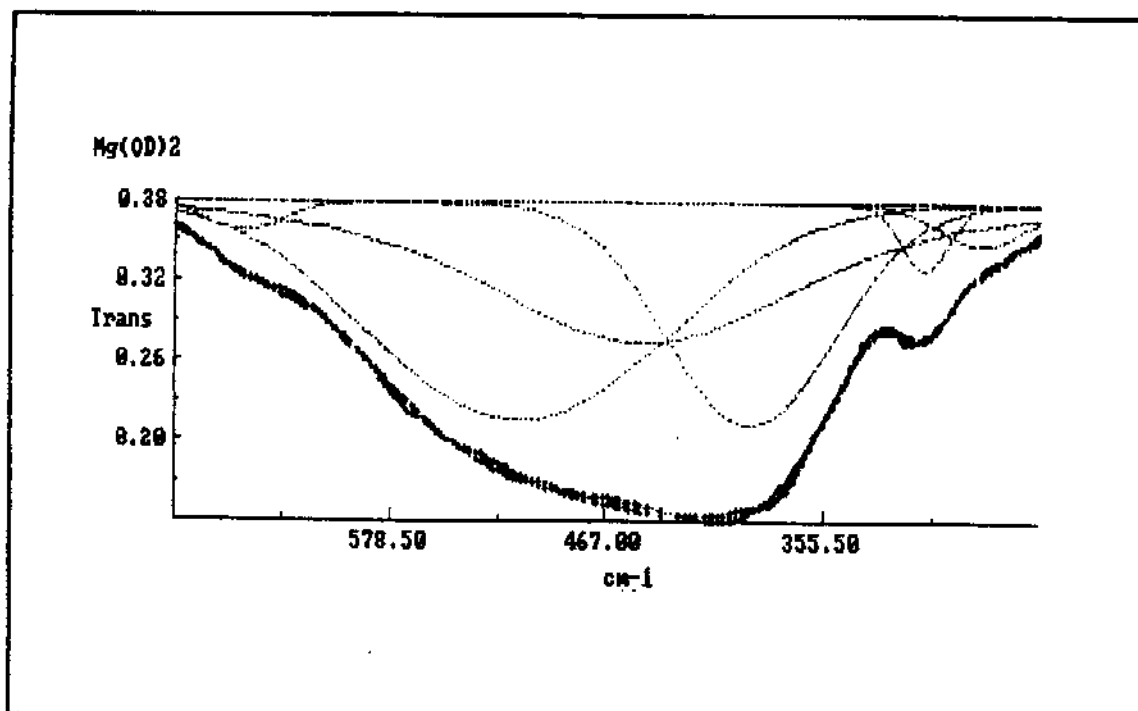


Figura 14 - Deconvolução do espectro no infravermelho
(690-243 cm^{-1}) do Mg(OD)_2

cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OD})_2$, mostra razão isotópica de 1,050, este valor sugere a atribuição ao modo translacional do grupo O-H de simetria A_{2u} , uma vez que está próximo do esperado (1,022).

Os resultados obtidos com programa FIT dos compostos descritos encontram-se na Tabela 9. A forma de cada banda foi ajustada utilizando um produto das funções Cauchy e Gauss. De maneira geral, as componentes apresentaram uma tendência à forma gaussiana significativa.

A Figura 15 mostra o espectro Raman do $\text{Mg}(\text{OD})_2$ na região de 4000 a 500 cm^{-1} , onde podemos observar o estiramento O-D em 2698 cm^{-1} . Até o momento não foram observadas bandas na região de baixo número de onda. Já nos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$ os estiramentos O-H de simetria A_{1g} foram observados em 3651 e 3573 cm^{-1} , respectivamente. As Figuras 16 e 17 mostram os espectros Raman do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, onde podemos verificar que estiramento O-H de simetria A_{1g} é observado em 3581 cm^{-1} (Figura 16), e na região de vibração externa, enquanto esperava-se três bandas fundamentais, observou-se apenas duas em, 449 e 315 cm^{-1} (Figura 17). É interessante destacar que estas bandas apresentaram a mesma intensidade relativa. A análise do espectro Raman do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ na região de vibração externa não pode ser discutida nesta tese, pois falta dados suficientes, porém os cálculos de análise de coordenadas normais que discutiremos com maiores detalhes pela frente, indicam a possibilidade de atribuírmos as bandas em 449 e 315 cm^{-1} , às espécies de simetria A_{1g} e E_g , respectivamente.

Os valores dos números de onda (cm^{-1}) e intensidades relativas observados nos espectros no infravermelho e Raman dos compostos discutidos, juntamente com os números de onda dos estiramentos O-H e O-D dos $\text{Mg}(\text{OH},\text{D})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH},\text{D})_2$, encontram-se na Tabela 10, e na Tabela 11 o resultado experimental proveniente da razão isotópica H/D observado no $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}(\text{OD})_2$.

Comparando os dados apresentados na Tabela 10 com os da Tabela 2 podemos observar que na região de baixo número de onda dos estudos relatados na literatura, somente o trabalho de Buchanan e colaboradores [17], a posição

Tabela 9 - Resultado Final da Deconvolução das Bandas Experimentais dos Mg(OH)_2 , Mg(OD)_2 e Ni(OH)_2

Composto	Posição das Componentes	H_w	Forma
Mg(OH)_2	650	40	0,1672
	565	81	0,4076
	462	132	0,1743
	367	26	0,2982
	447	151	0,5083
	393	66	0,1959
Mg(OD)_2	650	53	0,0524
	538	159	0,1626
	393	93	0,4701
	304	29	0,1038
	445	167	0,3764
	273	56	0,1325

Tabela 9 - Continuação

Composto	Posição das Componentes	H_v	Forma
$Ni(OH)_2$	550	91	0,2381
	450	34	0,4826
	348	20	0,3115
	606	130	0,6405
	379	65	0,3118

Posição das componentes em cm^{-1}

Área T = área em transmitância

Forma = a razão da forma Cauchy/Gauss

1,0 para Cauchy pura

0,0 para Gauss pura

H_v = largura à meia-altura em cm^{-1}

Resolvido com uma função produto Cauchy Gauss

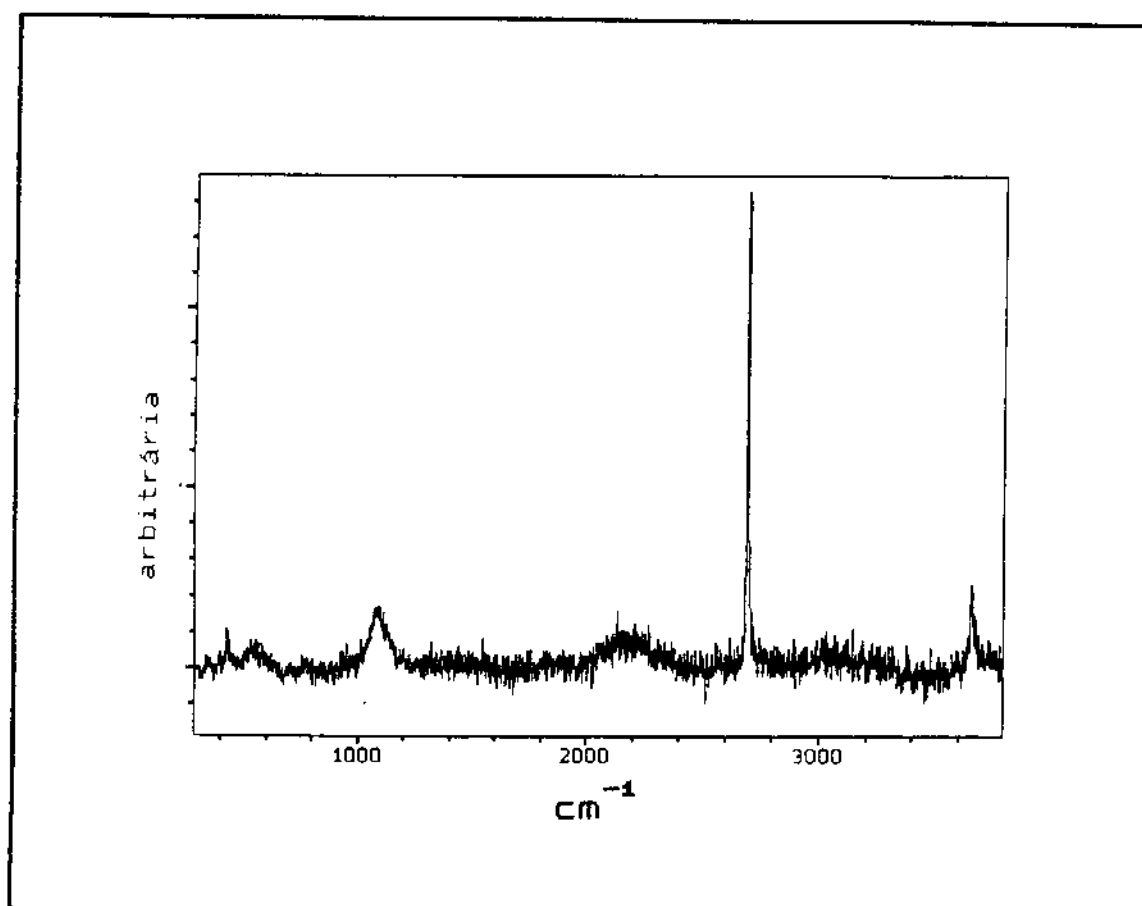


Figura 15 - Espectro Raman ($4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) do $\text{Mg}(\text{OD})_2$

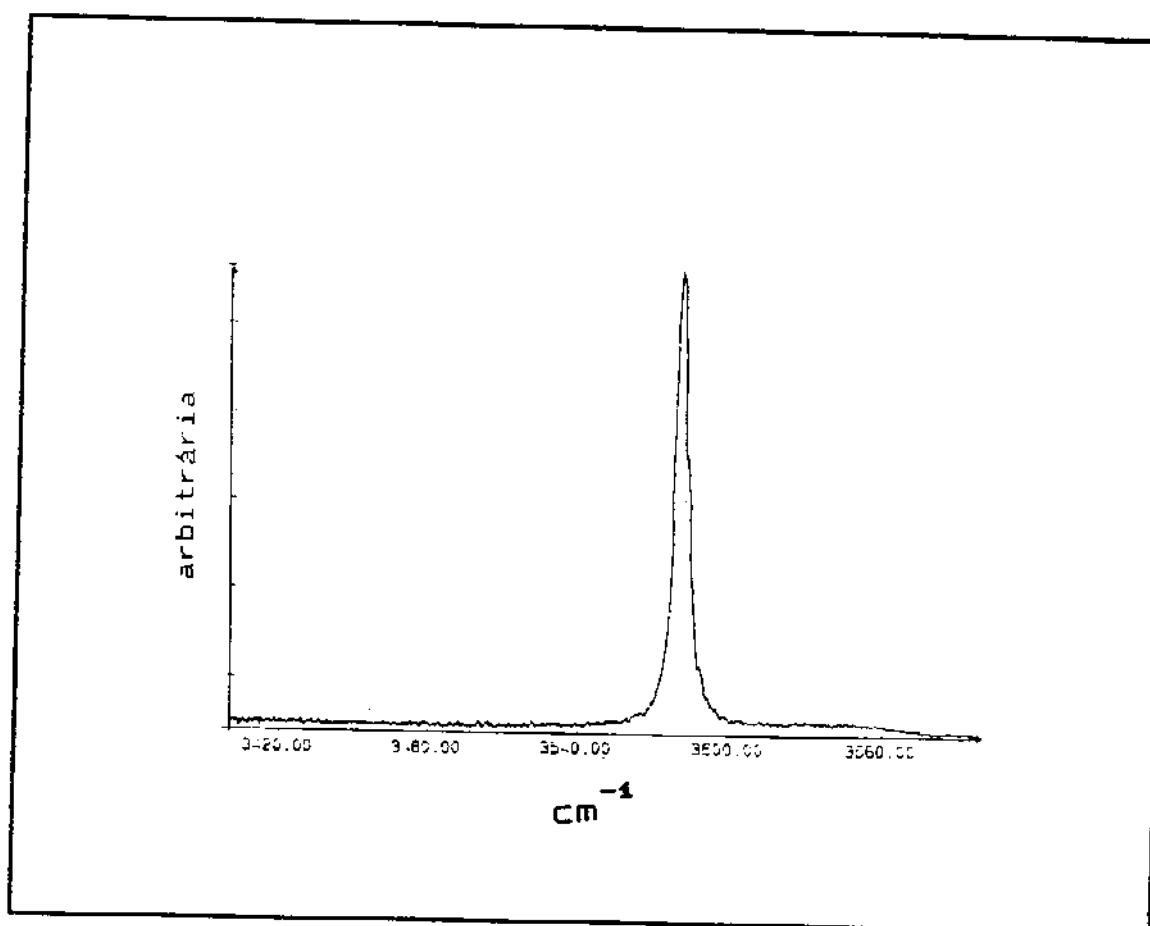


Figura 16 - Espectro Raman ($3660\text{--}3420\text{ cm}^{-1}$) do Ni(OH)_2

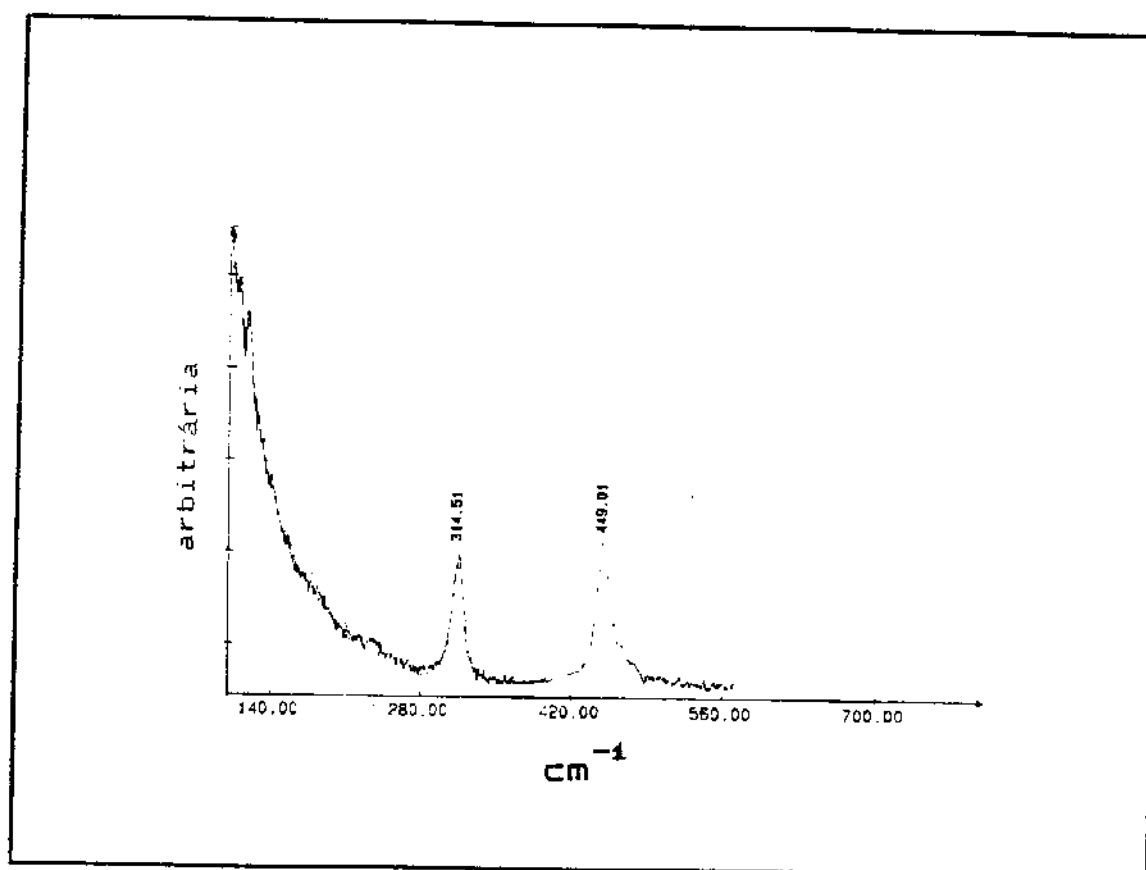


Figura 17 - Espectro Raman ($700\text{--}140 \text{ cm}^{-1}$) do Ni(OH)_2

Tabela 10 - Dados Espectrais Observados nos $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OD})_2$, $\text{Mg}(\text{OH,D})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH,D})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$

$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OD})_2$	$\text{Mg}(\text{OH,D})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH,D})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	
3698 MF		3677 MF	3635 MF	3630 MF	3632 MF	A_{2u}
3651*			3581* MF		3573*	A_{1g}
	2725 MF	2712 F		2666 F		A_{2u}
	2698*					A_{1g}
625 + (?)						
562 m	540 m.om		451 m		451 m	A_{2u}
			449* m			A_{1g}
462 F,l	395 F		549 F.l		492 F	E_u
368 F	305 +		348 F		309 F	E_u
			315* m			E_g

MF = muito forte, F = forte, m = média, f = fraca, l = larga,
om = ombro, * = dados Raman.

Tabela 11 - Razões Isotópicas H/D Experimentais $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}(\text{OD})_2$

$\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}} = R_{\text{H/D}}$	Descrição aproximada do modo de vibração	Espécie de Simetria
$3698/2725 = 1,357$	$\nu(\text{O-H})$	A_{2u}
$562/540 = 1,041$	$T(\text{O-H})$	A_{2u}
$1,357 \times 1,041 = 1,413$		A_{2u}
$462/395 = 1,170$	$T(\text{O-H}) + R(\text{O-H})$	E_u
$368/305 = 1,207$	$T(\text{O-H}) + R(\text{O-H})$	E_u
$1,170 \times 1,20 = 1,412$		E_u

ν = Estiramento

T = Vibração translacional

R = Vibração rotacional

das bandas do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ têm razoável concordância com os valores observados por nós. Por outro lado, as atribuições não são concordantes.

Embora muitos dos estudos realizados anteriormente utilizaram-se o efeito isotópico H/D para atribuir as bandas de vibrações de rede, nenhum deles consideraram o acoplamento entre os modos rotacional e translacional do O-H de simetria E_u .

Comparando o número de onda do estiramento O-H das espécies A_{1g} e A_{2u} do LiOH [79], verificamos que se posicionam em 3663 e 3679 cm^{-1} , respectivamente, a magnitude de separação observada é de 16 cm^{-1} . Nos $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OD})_2$, o estiramento O-H da espécie A_{1g} se posicionam em 3651, 3581, 3573 e 2698 cm^{-1} e da espécie A_{2u} em 3698, 3635, 3632 e 2725 cm^{-1} , respectivamente, também não ocorrem em números de onda próximos. Mostrando uma magnitude de separação de: 47, 54, 59 e 27 cm^{-1} , respectivamente.

O resultado da comparação dos números de onda do estiramento O-H das espécies A_{1g} e A_{2u} mostra que a regra de exclusão mútua Raman-infravermelho, devido a existência do centro de simetria, é fortemente obedecida. As expressivas diferenças nas posições das bandas das espécies A_{1g} e A_{2u} indicam a existência de um forte efeito do campo cristalino originado das interações entre os sítios O-H.

É bem estabelecido que o efeito do campo cristalino também pode ser observado nos espectros vibracionais dos compostos parcialmente deuterados, denominados cristais mistos [84-86]. Nos $\text{M}(\text{OH},\text{D})_2$ este efeito pode se manifestar através do deslocamento do número de onda dos estiramentos O-H e O-D, quando comparados, respectivamente, com os $\nu(\text{O-H})$ do $\text{M}(\text{OH})_2$ e $\nu(\text{O-D})$ do $\text{M}(\text{OD})_2$. A fim de investigar este efeito, os espectros no infravermelho dos $\text{Mg}(\text{OH},\text{D})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH},\text{D})_2$ foram medidos. Regiões de bandas observadas nos espectros desses compostos encontram-se nas Figuras 18 a 21.

Na Figura 18 é apresentado o espectro do $\text{Mg}(\text{OH},\text{D})_2$ cerca de 50% deuterado, na região de 4000 a 2430 cm^{-1} , na Figura 19 os estiramentos O-H e O-D são comparados com os do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OD})_2$. Na Figura 19 e Tabela 10, verificamos que o estiramento O-H e o O-D no $\text{Mg}(\text{OH},\text{D})_2$ posicionam-se em 3677 e 2712 cm^{-1} ,

respectivamente, ambos mostrando deslocamentos para número de onda mais baixo, quando comparados, com $\nu(\text{O-H})$ do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (3698 cm^{-1}) e $\nu(\text{O-D})$ do $\text{Mg}(\text{OD})_2$ (2725 cm^{-1}), respectivamente. Este deslocamento origina-se das interações entre os sítios O-H e O-D. No $\text{Mg}(\text{OH,D})_2$ podemos inicialmente prevê interações do tipo: O-H/O-D, ou O-D/O-D e O-H/O-H. Os valores dos números de onda dos estiramentos O-H (3677 cm^{-1}) e O-D (2712 cm^{-1}) no $\text{Mg}(\text{OH,D})_2$, apresentam uma correspondência entre a média dos estiramentos O-H das espécies A_{1g} e A_{2u} ($(3651 + 3698) / 2 = 3675$) do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e a média dos estiramentos O-D das espécies A_{1g} e A_{2u} ($(2725 + 2698) / 2 = 2712$) do $\text{Mg}(\text{OD})_2$, respectivamente.

Como pode ser visto na Figura 20 e Tabela 10, no $\text{Ni}(\text{OH,D})_2$ também se observa o deslocamento do estiramento O-H para número de onda mais baixo, quando comparado com do $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Na Figura 21 encontra-se o espectro do $\text{Ni}(\text{OH,D})_2$ na região de 4000 a 800 cm^{-1} onde podemos observar a presença de D_2O . Os métodos utilizados para retirá-lo não obtivemos sucesso, de forma que a presença desta impureza na rede cristalina do $\text{Ni}(\text{OH,D})_2$ comprometeu a análise dos dados experimentais deste composto.

Comparando o número de onda do estiramento O-H da espécie A_{2u} , verificamos que se posicionam em 3698 , 3635 e 3632 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$, respectivamente, não ocorrem portanto em número de onda próximo. Verificamos em relação ao $\text{Mg}(\text{OH})_2$, um deslocamento de 63 cm^{-1} no $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e de 66 cm^{-1} no $\text{Co}(\text{OH})_2$. Com veremos adiante, a análise de coordenadas normais, evidenciou que o íon metálico praticamente não contribui para o modo vibracional interno. Por isso este deslocamento é explicável pela natureza das ligações químicas, ou pelo acoplamento mecânico.

O primeiro investigador a interpretar este fato foi Krishnamurti [47], correlacionando o número de onda do estiramento O-H dos MOH e $\text{M}(\text{OH})_2$ com a distância entre os dois oxigênios da cela de Bravais. Segundo o autor, para sistema O-H...O, quando a a distância O..O diminui, a distância H-O aumenta, consequentemente o estiramento O-H desloca para número de onda mais baixo. Esta interpretação mostrou-se adequada aos LiOH, NaOH e KOH, já os $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mostrou-se uma tendência contrária.

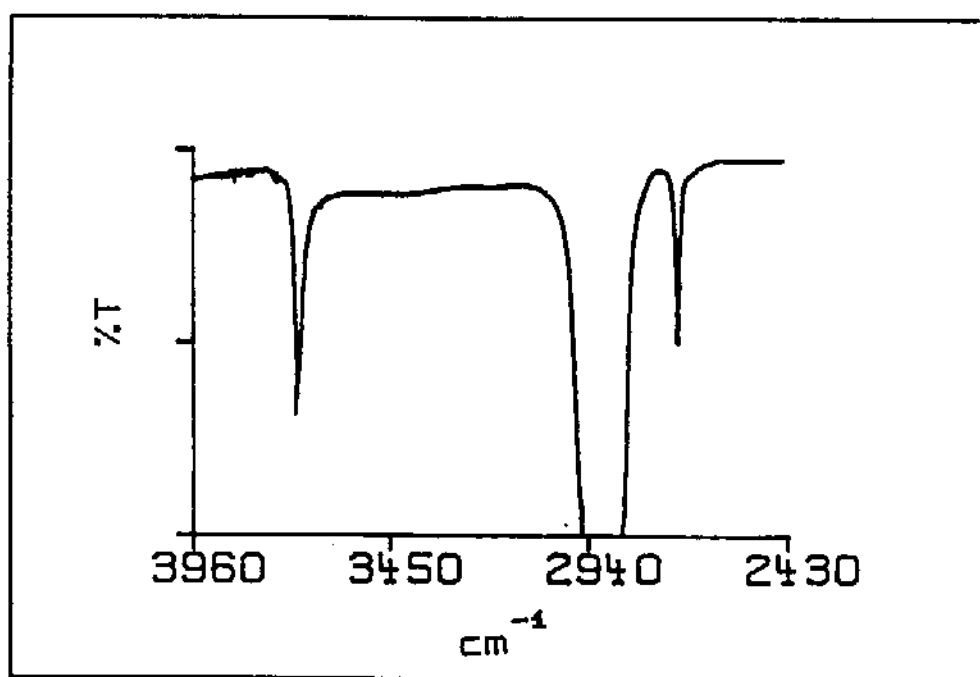


Figura 18 - Espectro no Infravermelho ($4000\text{--}2430\text{ cm}^{-1}$) do $\text{Mg}(\text{OH,D})_2$

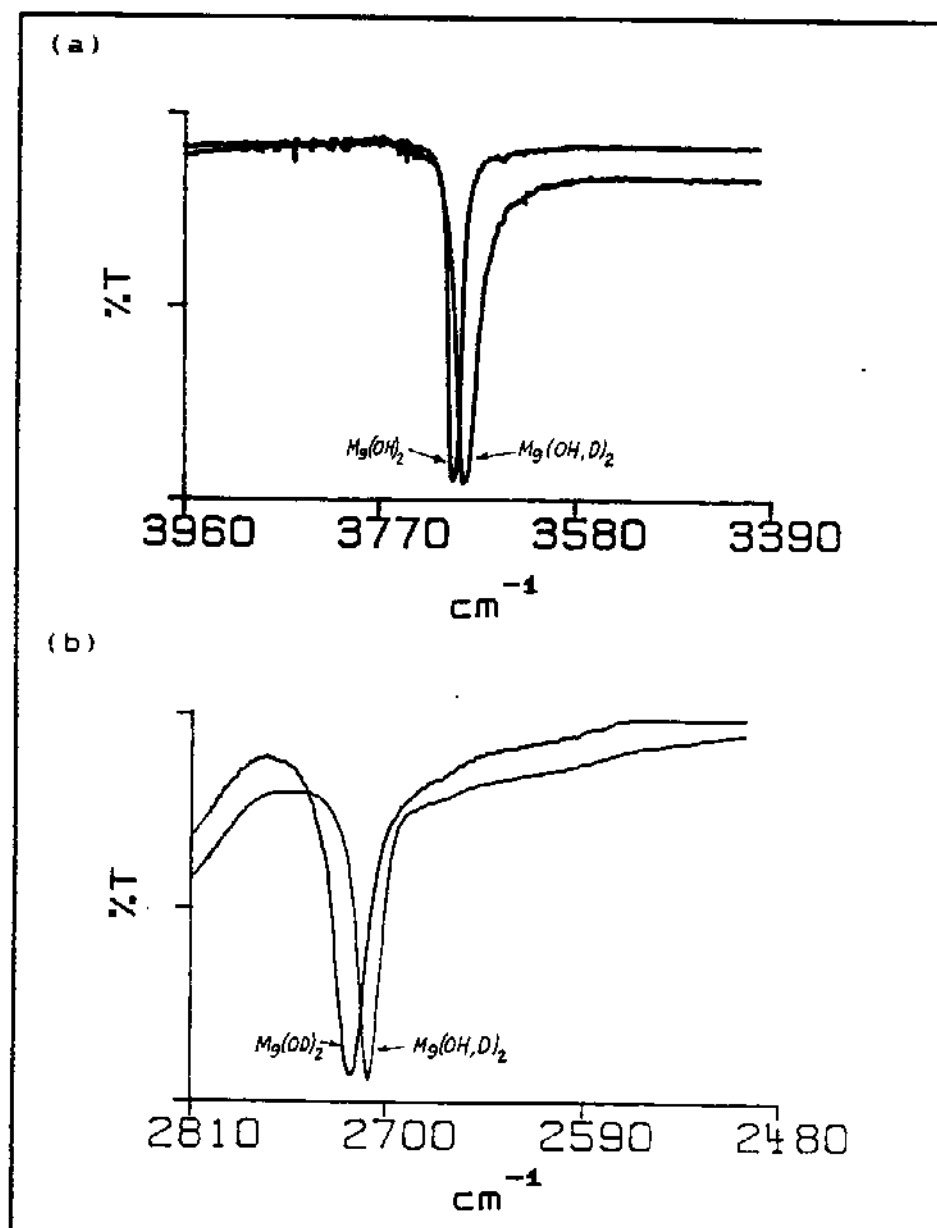


Figura 19 - Espectro no Infravermelho do $\text{Mg}(\text{OH},\text{D})_2$ comparado

(a) - Com o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (3960-3390 cm^{-1})

(b) - Com o $\text{Mg}(\text{OD})_2$ (2810-2480 cm^{-1})

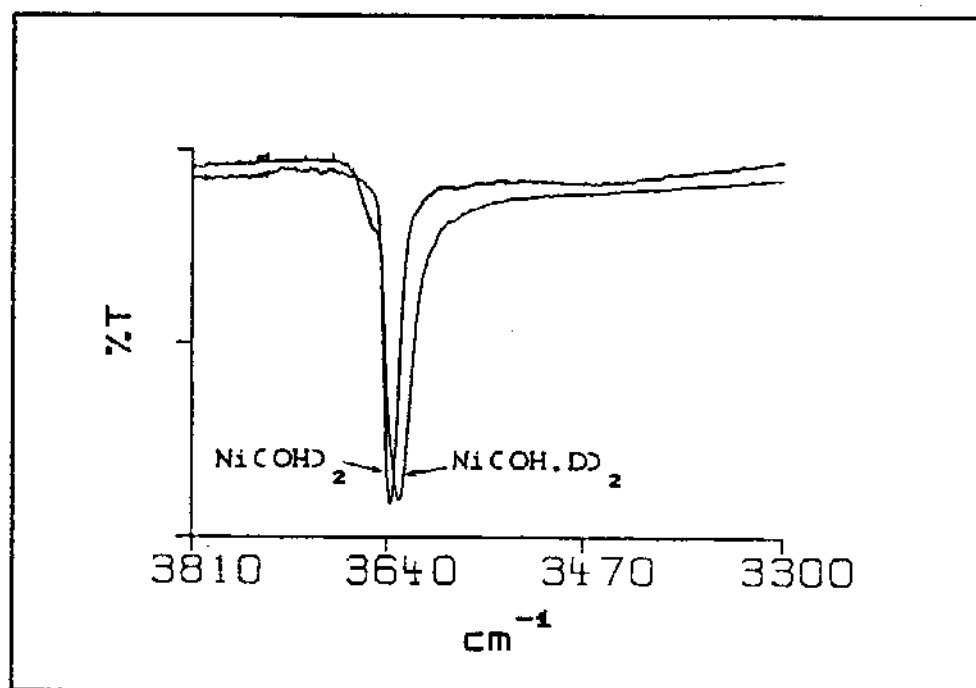


Figura 20 - Espectro no Infravermelho (4000-3300 cm^{-1}) do Ni(OH,D)_2 comparado com o Ni(OH)_2

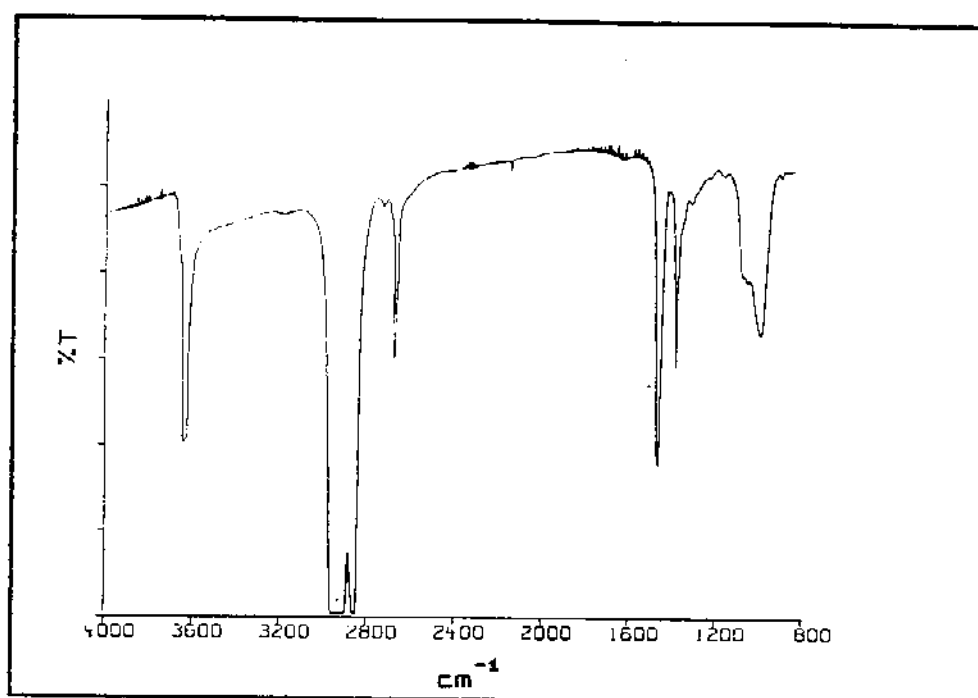


Figura 21 - Espectro no Infravermelho ($4000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$) do Ni(OH.D)_2

deslocamento observado no $\nu(\text{O-H})$ dos hidróxidos metálicos bivalentes através das distâncias M-O e $\text{O}\cdots\text{O}$ e concluíram, que o $\nu(\text{O-H})$ desloca para número de onda mais baixo quando a distância entre duas camadas de oxigênios diminui e o peso atômico do cátion aumenta. A Figura 22 mostra os resultados descritos por estes investigadores.

Podemos verificar na Tabela 12 as distâncias entre os oxigênios e os dados cristalográfico e espectrais dos hidróxidos por nós estudados bem como, os dos LiOH [79,87] e Ca(OH)_2 [14,17] e na Figura 23 encontra-se ilustrada as distâncias $\text{O}\cdots\text{O}$ utilizada na Tabela 12. Nesta tabela, $d_3(\text{O}\cdots\text{O})$ corresponde à distância $\text{O}\cdots\text{O}$ correlacionada por Krishnamurti [47] e $d_4(\text{O}\cdots\text{O})$ a correlacionada por Brindley e Kao [67]. Por esta tabela podemos verificar que os parâmetros de rede a e c não apresentam uma relação regular com o número de onda do estiramento O-H . Analisando a variação do número de onda do estiramento O-H com as distâncias $d_1(\text{O}\cdots\text{O})$, $d_2(\text{O}\cdots\text{O})$, $d_3(\text{O}\cdots\text{O})$ e $d_4(\text{O}\cdots\text{O})$, verificamos que somente $d_4(\text{O}\cdots\text{O})$ mostra um comportamento regular.

Neste contexto, analisando os resultados dos estudos da variação do número de onda do estiramento O-H do Mg(OH)_2 em função da temperatura [63] e da pressão [69], verificamos que no primeiro estudo o estiramento O-H desloca para número de onda mais alto com o aumento de temperatura e no segundo desloca para número de onda mais baixo com o aumento da pressão, o que fortalece a interpretação da variação do número de onda do estiramento O-H em função das distâncias $\text{O}\cdots\text{O}$. As relações empíricas entre o número de onda do estiramento O-H e distância entre os átomos para sistemas $\text{O-H}\cdots\text{O}$ [88-92], apresentam algumas limitações na sua validade, tais como: acoplamentos das bandas, efeito do campo cristalino e geometria da ligação de hidrogénio [88], este fato, nos permite esperar nos nossos compostos, onde se observa o efeito do campo cristalino oriundo das interações entre os sítios O-H , um comportamento irregular da variação de $d_3(\text{O}\cdots\text{O})$ com o número de onda do do estiramento O-H .

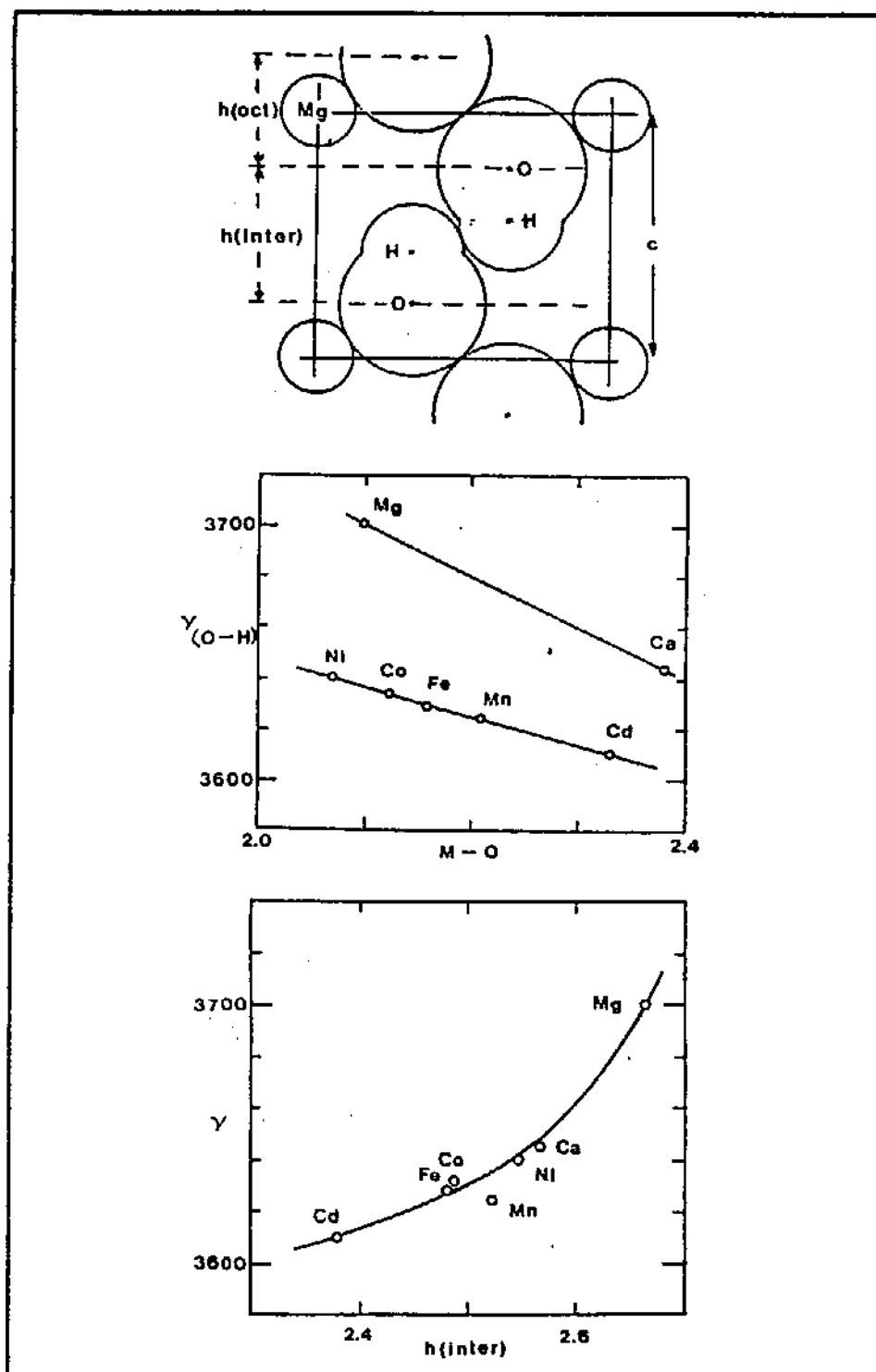


Figura 22 - Correlações do Estiramento O-H com $d(M-O)$ e h_{inter} descrito por Brindley e Kao [67].

Tabela 12 - Dados Espectrais e Cristalográficos dos $M(OH)_2$

Compostos:	$Mg(OH)_2$	$LiOH$	$Ca(OH)_2$	$Ni(OH)_2$	$Co(OH)_2$
$\nu(O-H)-A_{1g} (cm^{-1})$	3651	3663	3616	3581	3573
$\nu(O-H)-A_{2u} (cm^{-1})$	3698	3679	3644	3635	3632
Média* (cm^{-1})	3677	3671	3630	3608	3603
a ($^{\circ}$)	3,147	3,556	3,584	3,117	3,173
c ($^{\circ}$)	4,769	4,343	4,896	4,595	4,640
$d_1(O..O) (A^{\circ})$	2,776	3,05	3,080	2,707	2,743
$d_2(O..O) (A^{\circ})$	2,098	1,697	2,282	2,022	2,153
$d_3(O..O) (A^{\circ})$	3,230	3,61	3,334	3,140	3,089
$d_4(O..O) (A^{\circ})$	2,671	2,646	2,615	2,573	2,487

* Média $\nu(O-H) (A_{1g} + A_{2u})$

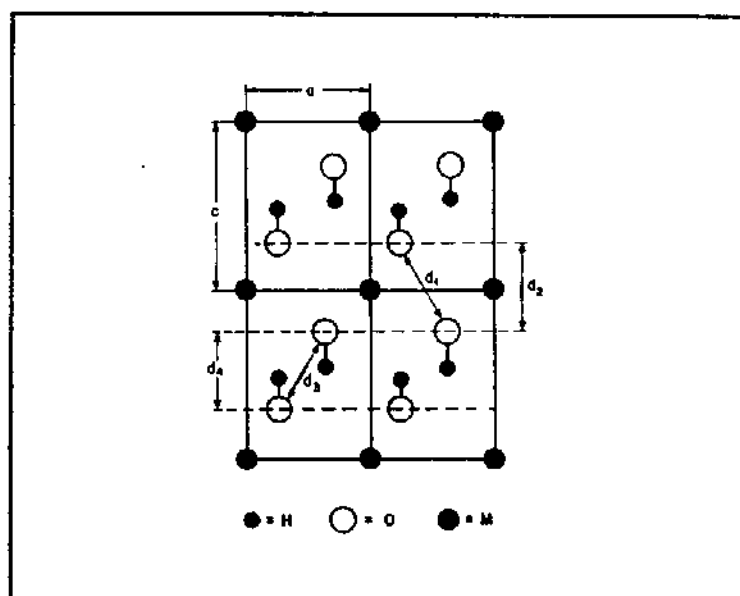


Figura 23 - Distâncias O..O nos $M(OH)_2$

Os gráficos da variação do número de onda do estiramento O-H (A_{1g} , A_{2u} e média: $A_{1g} + A_{2u}$) em função da distância $d_4(O..O)$ (Tabela 16), dos hidróxidos metálicos bivalentes, encontram-se na Figura 24, onde podemos observar um comportamento bem regular da variação do número de onda do estiramento O-H de simetria A_{1g} , A_{2u} e a média em função da distância O..O ($d_4(O..O)$).

Os Resultados da análise de coordenadas normais encontram-se no conjunto de Tabela de 13 a 17. Paralelamente às discussões, daremos alguns dados para a interpretação dos resultados obtidos. Os valores dos números de onda de cada modo normal foram inicialmente calculados por tentativa, utilizando valores de constantes de força de compostos sólidos semelhantes. A constante de estiramento Mg-O foi transferida a partir do $MgCO_3$ [93], e do estiramento Ni-O do estudo para o NiO [94], as constantes, H-O, H-O-M, M-O-M e O-M-O, foram consideradas baseando-se no valores do NaOH [95]. Usando este conjunto, as constantes de força foram ajustadas pelo método do mínimo quadrado, de forma que os números de onda calculados reproduzissem os fundamentais observados. Os números de onda calculados e observados para os $Mg(OH)_2$, $Mg(OD)_2$ e $Ni(OH)_2$, juntamente com os calculados com correção da anarmonicidade [96] são apresentados na Tabela 13, as constantes de força usadas nos cálculos encontram-se na Tabela 14. Pela tabela 13, podemos verificar que quando a relação empírica para a correção da anarmonicidade ($k_{O-D} = 1,026k_{O-H}$) [96] é aplicada nas constantes de força k_1 e k_3 do $Mg(OD)_2$, os números de onda calculados reproduzem de maneira mais correta os observados experimentalmente.

Uma descrição aproximada de um modo normal pode ser dada com base nos elementos da matriz L_{CS} , que representa a matriz transformação entre coordenada cartesiana simetrizada (CS) em coordenada normal (Q):

$$CS = L_{CS} Q \quad (11)$$

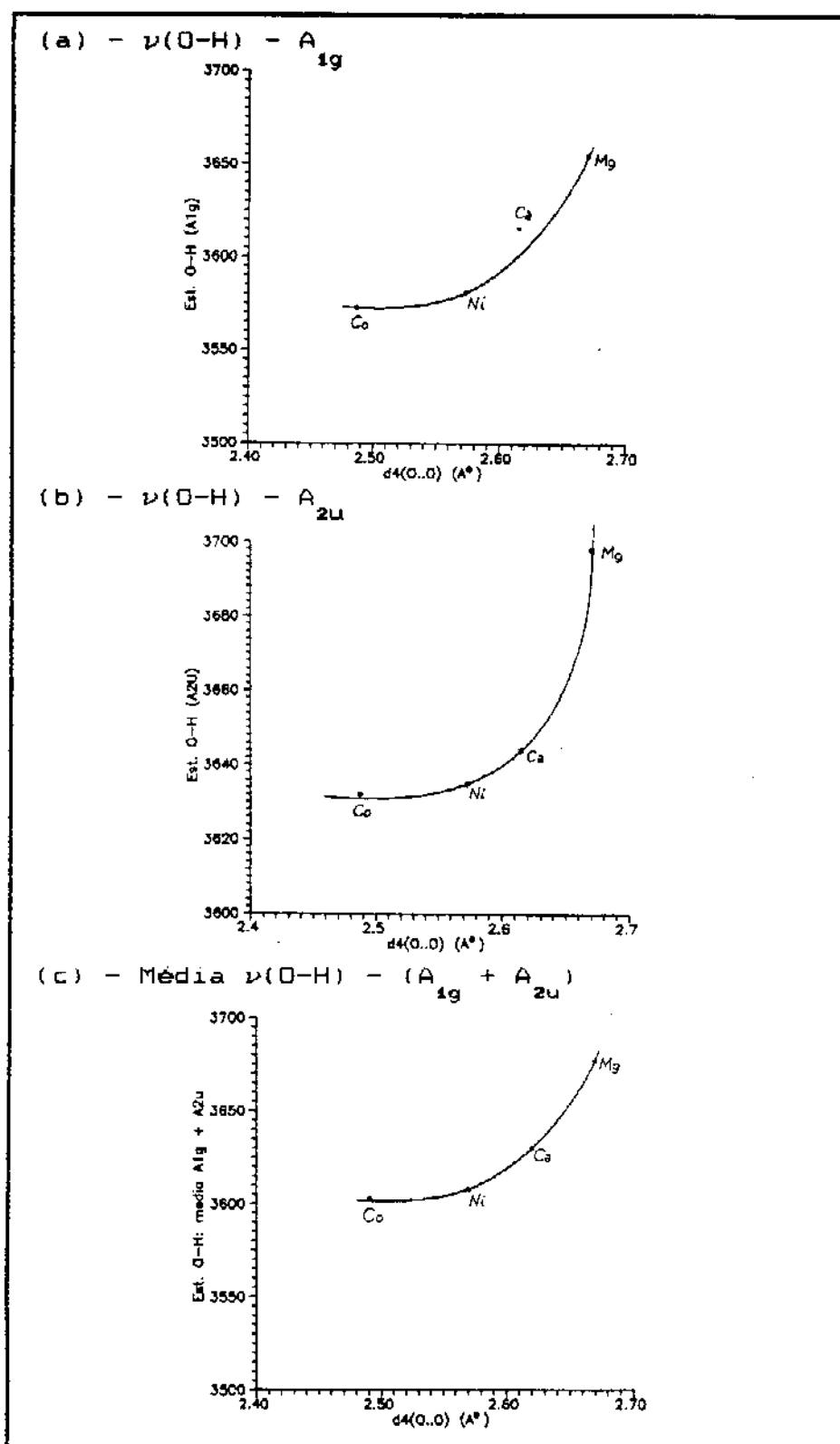


Figura 24 - Variação dos números de onda dos Estiramentos O-H em função da distância O...O (d_4)

Utilizando os elementos da matriz L_{CS}^{-1} ,

$$Q = L_{CS}^{-1} CS \quad (12)$$

podemos obter informação do deslocamento de cada átomo em uma dada vibração. Os elementos da matriz L_{CS}^{-1} dos $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$ são apresentados na Tabela 15, onde podemos verificar a participação de cada coordenada cartesiana simetrizada (CS) em uma dada coordenada normal (Q).

Outra descrição aproximada, pode ser dada a partir da matriz distribuição da energia potencial associada as constantes de força para cada vibração, representada pela equação:

$$(PEF)_{ij} = (JAC)_{ij} k_j \lambda_i \times 200 \quad (13)$$

onde $(JAC)_{ij}$ é a matriz jacobiana $\partial \lambda_i / \partial k_j$. Os elementos da matriz distribuição da energia potencial associada as constantes de força de cada modo normal de vibração dos $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$ encontram-se na Tabela 16, onde podemos verificar qual constante de força contribui na energia potencial de cada modo normal de vibração.

Dos resultados referentes à vibração interna, dois merecem uma discussão especial: primeiro verificamos na Tabela 15 que a coordenada cartesiana simetrizada relacionada ao estiramento O-H (CS_{07}), domina fortemente a coordenada normal que vibra em 3699 cm^{-1} (Q^{3699}) no $Mg(OH)_2$ e a que vibra em 3636 cm^{-1} (Q^{3636}) no $Ni(OH)_2$, podemos observar também, que a coordenada cartesiana simetrizada (CS_{05}), relacionada ao deslocamento do ion metálico, não participa deste modo normal de vibração. Segundo, verificamos na Tabela 16 que apenas as constantes de força k_1 e k_7 contribuem para este modo normal.

Para definirmos com melhor certeza o efeito de massa do ion metálico em cada vibração normal do $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$, realizamos a análise de coordenadas normais substituindo μ_{Ni} por μ_{Mg} na matriz energia cinética do $Mg(OH)_2$ e vice-versa, os resultados dos números de onda calculados, a partir desta simulação encontram-se na Tabela 17. Pela Tabela 17, verificamos que os números de onda do estiramento O-H do $Mg(OH)_2$ e

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ não se modificam ao substituir a μ_{Ni} pela μ_{Mg} na matriz $G_{\text{op}}^{\text{ca}}$ do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e vice-versa, confirmando que o íon metálico não participa deste modo normal de vibração. Experimentalmente este fato foi confirmado anteriormente para o LiOH e $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ usando ^6Li e ^7Li [76,79].

Analisando a interação entre os sítios O-H, através da constante de interação $k_7(\text{O-H/O-H})$, verificamos que, assumindo o valor $k_7(\text{O-H/O-H}) = 0$, não foi reproduzido a diferença entre os números de onda dos estiramentos O-H A_{1g} e A_{2u} , de forma que, esta diferença é uma contribuição da energia potencial, através da constante de interação $K_7(\text{O-H/O-H})$.

Resolvendo a equação secular de um modelo para vibração dos dois estiramentos O-H equivalentes:

$$\begin{vmatrix} \mu_1 & 0 \\ 0 & \mu_2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} k_{\text{O-H}} & k_{\text{O-H/O-H}} \\ k_{\text{O-H/O-H}} & k_{\text{O-H}} \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (14)$$

$$\begin{vmatrix} \mu_1 k_{\text{O-H}} - \lambda & \mu_1 k_{\text{O-H/O-H}} \\ \mu_2 k_{\text{O-H/O-H}} & \mu_2 k_{\text{O-H}} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

temos:

$$\lambda_{\pm} = \frac{(\mu_1 + \mu_2) k_{\text{O-H}} \pm \sqrt{(\mu_1 - \mu_2)^2 k_{\text{O-H}}^2 + 4\mu_1 \mu_2 k_{\text{O-H/O-H}}^2}}{2} \quad (16)$$

considerando, $k_{\text{O-H/O-H}} = a k_{\text{O-H}}$ e sendo $k_{\text{O-H}} > 0$,

$$\lambda_{\pm} = (\mu_1 + \mu_2)k_{O-H} \pm \frac{\sqrt{(\mu_1 - \mu_2)^2 + 4\mu_1\mu_2 a^2}}{2} k_{O-H} \quad (17)$$

Resolvendo para o $M(OH)_2$ e $M(OD)_2$, $\mu_1 = \mu_2 = \mu_{O-H}$
 Para o $M(OH)_2$ temos,

$$\lambda_S^{OH} = \mu k_{O-H} (1 + a) \quad (18)$$

$$\lambda_A^{OH} = \mu k_{O-H} (1 - a)$$

$$\mu = \mu_{OH} = 1/m_O + 1/m_H = 17/16 \quad (19)$$

Para o $M(OD)_2$,

$$\mu = \mu_{OH} = 1/m_O + 1/m_D = 9/16 \quad (20)$$

$$\mu_{OD} = (9/17)\mu_{OH} = b\mu_{OH} = b\mu \quad (21)$$

onde $b = 9/17$

$$\begin{aligned} \lambda_S^{OD} &= \mu_{OD} k_{O-H} (1 + a) = b\mu k_{O-H} (1 + a) \\ \lambda_A^{OD} &= \mu_{OD} k_{O-H} (1 - a) = b\mu k_{O-H} (1 - a) \end{aligned} \quad (22)$$

Expressando as equações (18) e (22) em números de onda, $\tilde{\nu}$

$$\begin{aligned}
\tilde{\nu}_S^{\text{OH}} &= \tilde{\nu}_O^{\text{OH}} \sqrt{1+a} \\
\tilde{\nu}_A^{\text{OH}} &= \tilde{\nu}_O^{\text{OH}} \sqrt{1-a} \\
\tilde{\nu}_S^{\text{OD}} &= \tilde{\nu}_O^{\text{OH}} \sqrt{b(1+a)} \\
\tilde{\nu}_A^{\text{OD}} &= \tilde{\nu}_O^{\text{OH}} \sqrt{b(1-a)}
\end{aligned} \tag{23}$$

onde $\tilde{\nu}_O = \sqrt{1/2\pi c}$.

Resolvendo para um modelo dos dois estiramentos não equivalentes, ou seja: para o $M(\text{OH}, D)_2$ $\mu_1 = \mu = \mu_{\text{OH}}$ e $\mu_2 = \mu_{\text{OD}} = b\mu_{\text{OH}} = b\mu$ temos:

$$\lambda_{\pm} = (1+b)\mu k_{\text{O-H}} \pm \sqrt{(1-b)^2 + 4ba^2} \mu k_{\text{O-H}} \tag{24}$$

$$\lambda_{\pm} = \mu k_{\text{O-H}} \left[1/2 \{ (1+b) \pm \sqrt{(1-b)^2 + 4ba^2} \} \right] \tag{25}$$

$$\lambda_{\text{OH}} = \mu k_{\text{O-H}} \left[1/2 \{ (1+b) + \sqrt{(1-b)^2 + 4ba^2} \} \right] \tag{26}$$

$$\lambda_{\text{OD}} = \mu k_{\text{O-H}} \left[1/2 \{ (1+b) - \sqrt{(1-b)^2 + 4ba^2} \} \right] \tag{27}$$

Expressando em números de onda,

$$\begin{aligned}
\tilde{\nu}^{\text{OH}} &= \tilde{\nu}_O^{\text{OH}} \sqrt{(1+b) + \sqrt{(1-b)^2 + 4ba^2}} \\
\tilde{\nu}^{\text{OD}} &= \tilde{\nu}_O^{\text{OD}} \sqrt{(1+b) - \sqrt{(1-b)^2 + 4ba^2}}
\end{aligned} \tag{28}$$

Peelas equações (23) e (28) podemos verificar a variação do número de onda do estiramento O-H e do O-D dos $M(OH)_2$ e $M(OD)_2$ (equação 23) e do estiramento O-H e O-D do $M(OH,D)_2$ (equação 28), em função de a ($a = k_{O-H/O-H} / k_{O-H}$). A Figura 25, mostra graficamente a variação do número de onda do estiramento O-H e O-D dos $M(OH)_2$, $M(OD)_2$ e $M(OH,D)_2$ em função de a , no intervalo $-1 \leq a \leq 1$. Quando $a = 0$, ou seja, $k_{O-H/O-H} = 0$, os dois íons O-H, não estão interagindo, e $\tilde{\nu}_A^{OH} = \tilde{\nu}_S^{OH} = \tilde{\nu}_A^{OH}$ e $\tilde{\nu}_A^{OD} = \tilde{\nu}_S^{OD} = \tilde{\nu}_A^{OD}$; $a < 0$, ou seja, $k_{O-H/O-H} < 0$, $\tilde{\nu}_A^{OH} < \tilde{\nu}_S^{OH}$ e $\tilde{\nu}_A^{OD} < \tilde{\nu}_S^{OD}$; $a > 0$, ou seja $k_{O-H/O-H} > 0$, $\tilde{\nu}_A^{OH} < \tilde{\nu}_S^{OH}$ e $\tilde{\nu}_A^{OD} < \tilde{\nu}_S^{OD}$.

Na região de vibração externa a diferença entre os números de onda observados e calculados para o $Mg(OD)_2$ também são significativas (Tabela 13). Movimentos do sítio O-H é esperado nas três bandas de vibração de rede, de forma que, estas bandas também devem apresentar o efeito da anarmonicidade. Utilizando a relação empírica para a correção da anarmonicidade verificamos que os números de onda calculado reproduz melhor o observado quando comparado com o calculado sem correção (Tabela 13). Nesta região os três modos vibracionais relacionados aos movimentos de rede: dois modos translacionais e um rotacional, podem sofrer efeitos de ligação química e de massa. Para as bandas da espécie de simetria E_u é esperado o acoplamento entre os modos translacional e rotacional. O efeito de massa dos modos vibracionais externos também foram analisados através dos dados da Tabela 17. Considerando o arranjo dos átomos no cristal, as coordenadas internas de estiramento da ligação M-O e de deformação angular M-O-M e O-M-O, podem ser descritas em termos do deslocamento dos átomos nas direções x,y,z. Assim, os movimentos translacionais M, O-H podem ser analisadas através das constantes de força de estiramento M-O (k_2) e de deformação M-O-M e O-M-O O'-M-O (k_4 , k_5 e k_6). Da mesma forma o movimento rotacional do grupo O-H pode ser analisado através da constante de força de deformação angular H-O-M (k_9).

O modo translacional de simetria A_{2u} , observado em 562 e 451 cm^{-1} , no $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$, respectivamente mostram deslocamento de aproximadamente 111 cm^{-1} . Os elementos da matriz L_{cb}^{-1} (Tabela 15), mostram que este modo tem forte influência

do movimento translacional do sítio do íon metálico, evidenciado pela predominância da coordenada cartesiana simetrizada, CS_{05} . Quando simulamos a μ_{Ni} e μ_{Mg} na matriz energia cinética do $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$, respectivamente, verificamos (Tabela 17), que os números de onda calculados de 457 cm^{-1} ($Mg(OH)_2$) e 559 cm^{-1} ($Ni(OH)_2$), reproduzem bem os cálculos originais, 454 cm^{-1} ($Ni(OH)_2$) e 563 cm^{-1} ($Mg(OH)_2$), respectivamente, evidenciando uma forte contribuição do movimento do íon metálico neste modo normal. Observando as posições das bandas, verificamos que se posicionam em número de onda mais baixo no $Ni(OH)_2$ quando comparado com o $Mg(OH)_2$.

Por outro lado, as bandas características em 462 cm^{-1} no $Mg(OH)_2$ e 549 cm^{-1} no $Ni(OH)_2$, mostram uma tendência contrária. Estas bandas são de simetria E_u e estão acopladas às bandas posicionadas em 368 e 348 cm^{-1} respectivamente, evidenciado pela razão isotópica H/D nos $Mg(OH)_2/Mg(OD)_2$. Como pode ser visto na Tabela 13, para os dois modos normais de simetria E_u , observa-se uma contribuição significativas de CS_{09} e CS_{10} .

As bandas observadas em 368 no $Mg(OH)_2$ e 348 cm^{-1} no $Ni(OH)_2$, mostram deslocamento de apenas 20 cm^{-1} , ou seja, encontram-se em número de onda razoavelmente próximo, este deslocamento é pequeno quando comparado com os das demais bandas de vibração externa. A distribuição de energia potencial para constante de força (Tabela 16) evidencia que tais bandas apresentam uma forte contribuição da constante de força $k_2(M-O)$. Comparando o valor da constante de estiramento M-O do $Ni(OH)_2$ com o do $Mg(OH)_2$, podemos verificar que a ligação Ni-O é ligeiramente mais forte que a Mg-O. Este efeito deveria influenciar nestas bandas deslocando-as para número de onda mais alto no $Ni(OH)_2$ quando comparado com o $Mg(OH)_2$. Por outro lado, podemos observar pelas Tabela 15 e 17, que estas banda apresentam um efeito de massa expressivo, este efeito também predomina nestas bandas de forma que é observada em número de onda mais baixo no $Ni(OH)_2$ quando comparado com o $Mg(OH)_2$.

Tabela 13 - Números de Onda (cm^{-1}) Calculados e Observados

Mg(OH)_2		Mg(OD)_2			Espécie
Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Calc.*	
3698	3699	2725	2695	2729	A_{2u}
3651	3651	2698	2662	2697	A_{1g}
562	563	540	556	556	A_{2u}
	451		437	438	A_{1g}
462	466	395	440	441	E_u
	435		364	367	E_g
368	364	305	277	281	E_u
	281		238	239	E_g
Ni(OH)_2		Ni(OD)_2			Especie
Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Calc.*	
3635	3635		2649	2683	A_{2u}
3581	3582		2611	2645	A_{1g}
451	454		445	446	A_{2u}
449	447		436	436	A_{1g}
549	547		449	452	E_u
	545		440	443	E_g
348	350		304	306	E_u
315	318				
* calculado com correção da anarmonicidade.					

Tabela 14 - Constantes de Força (md/Å°)

Constantes de Força	Mg(OH) ₂	Ni(OH) ₂
k_1 (O-H)	7,540	7,270
k_2 (M-O)	0,630	0,720
k_3 (H-O-M)	0,030	0,056
k_4 (M-O-M) + k_5 (O-M-O)	0,160	0,160
k_6 (O'-M-O)	0,080	0,080
k_7 (O-H/O-H)	0,100	0,110
k_8 (O-M/M-O)	0,050	0,040
k_9 (O-M/M-O) + k_{11} (M-O/O-M)	0,270	0,210
k_{10} (O-M/M-O)	0,170	0,190
k_{12} (M-O/M-O-M) + k_{13} (M-O/O-M-O)	0,000*	0,000*
k_{14} (M-O/M-O-M) + k_{15} (M-O/O-M-O)	0,000*	0,000*
k_{16} (M-O-M/M-O-M) + k_{17} (O-M-O/O-M-O)	0,000*	0,000*

* Determinada nos cálculos refinados

Tabela 15 - Elementos da Matriz L_{CS}^{-1} dos $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$

$Mg(OH)_2$	CS_{05}	CS_{06}	CS_{07}	CS_{08}	CS_{09}	CS_{10}
Q^{3699}	0,01	0,01	1,38			
Q^{568}	3,76	-1,88	1,65			
Q^{466}				2,56	-1,28	2,14
Q^{364}				-2,76	1,38	-0,28
$Ni(OH)_2$	CS_{05}	CS_{06}	CS_{07}	CS_{08}	CS_{09}	CS_{10}
Q^{3636}	0,01	-0,01	1,38			
Q^{454}	4,64	-2,32	2,04			
Q^{547}				1,34	-0,67	1,91
Q^{350}				4,44	-2,22	1,56

Tabela 16 - Elementos da Matriz Distribuição de Energia Potencial para Constante de Força do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$

$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Q ³⁶⁹⁹	Q ⁵⁶³	Q ⁴⁶⁶	Q ³⁶⁴
$k_1 (\text{H-O})$	99	...	...	...
$k_2 (\text{M-O})$	...	36	50	50
$k_3 (\text{H-O-M})$	...	2	50	50
$k_4 (\text{M-O-M}) + k_5 (\text{O-M-O})$	...	46	16	16
$k_6 (\text{O-M-O})$	...	...	15	15
$k_7 (\text{O-H/O-H})$	1	...	...	...
$k_8 (\text{O-M/M-O})$	...	-6	4	4
$k_9 (\text{O-M/M-O}) + k_{11} (\text{M-O/O-M})$	...	31	-21	-21
$k_{10} (\text{O-M/M-O})$	...	-10	-13	-13

Tabela 16 - Continuação

$\text{Ni}(\text{OH})_2$	Q^{3636}	Q^{454}	Q^{547}	Q^{350}
$k_1 (\text{O}-\text{H})$	98	...	...	...
$k_2 (\text{M}-\text{O})$	...	40	10	86
$k_3 (\text{H}-\text{O}-\text{M})$	...	5	90	10
$k_4 (\text{M}-\text{O}-\text{M}) + k_5 (\text{O}-\text{M}-\text{O})$	...	46	3	25
$k_6 (\text{O}^- - \text{M}-\text{O})$	...	...	3	22
$k_7 (\text{O}-\text{H}/\text{O}-\text{H})$	2	...	...	...
$k_8 (\text{O}-\text{M}/\text{M}/\text{O})$	...	-4	1	5
$k_9 (\text{O}-\text{M}/\text{M}-\text{O}) + k_{11} (\text{M}-\text{O}/\text{O}-\text{M})$	...	23	-3	-25
$k_{10} (\text{O}-\text{M}/\text{M}-\text{O})$	...	-10	-3	-23

Tabela 17 - Números de Onda (cm^{-1})
 Cálculos Originais: 2 e 4; Cálculos Simulados 1 e 3.

Mg(OH)_2		Ni(OH)_2		
Calc. 1	Calc. 2	Calc. 3	Calc. 4	
3699	3699	3636	3636	A_{2u}
457	563	559	454	A_{2u}
439	466	564	547	E_u
313	364	418	350	E_u

Cálculo 1 - Utilizando a matriz G_{op}^{cs} do Mg(OH)_2

Cálculo 2 - Utilizando a matriz G_{op}^{cs} do Ni(OH)_2

Cálculo 3 - Utilizando a matriz G_{op}^{cs} do Ni(OH)_2

Cálculo 4 - Utilizando a matriz G_{op}^{cs} do Mg(OH)_2

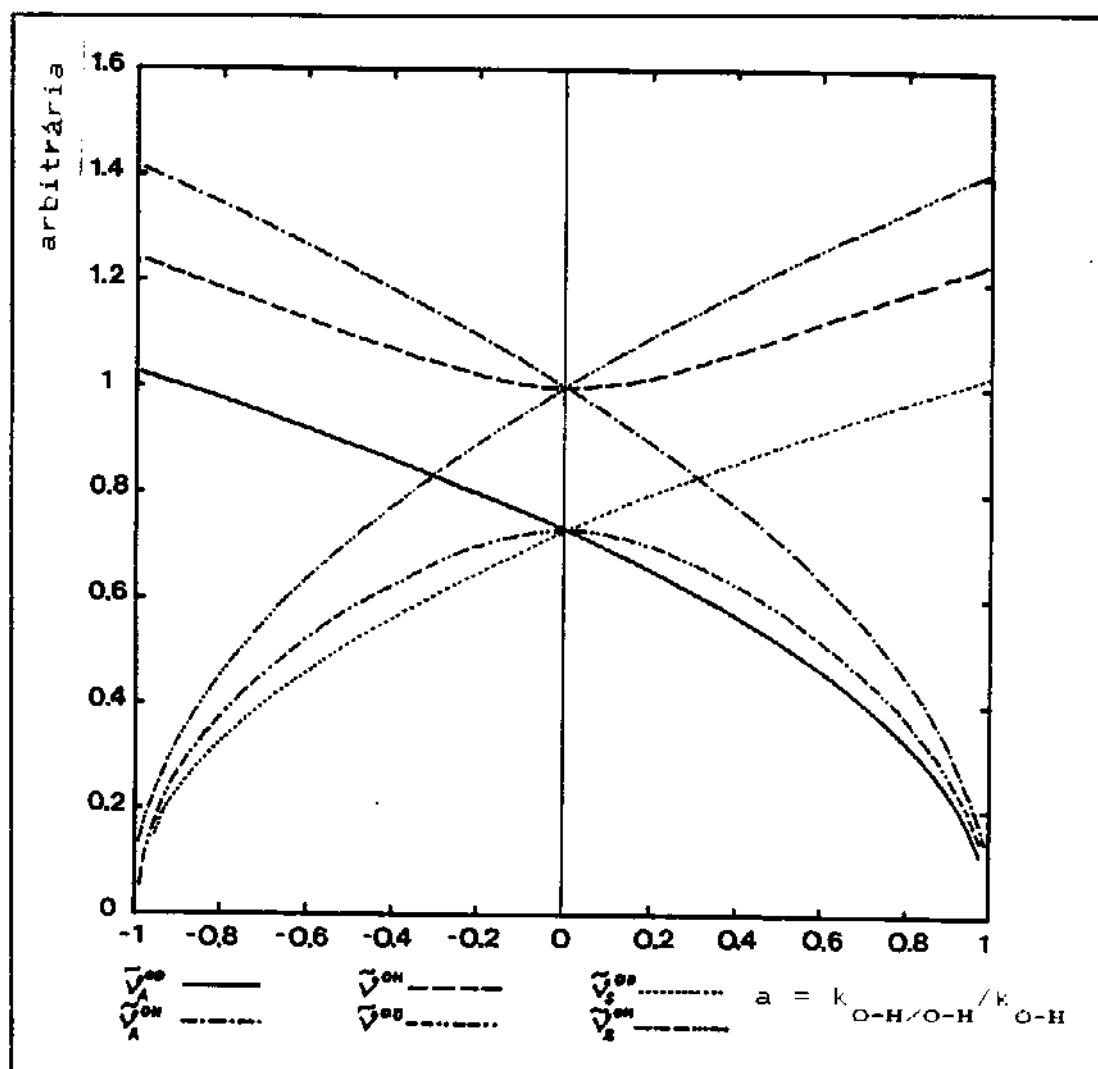
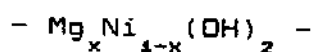


Figura 25 - Variação do número de onda do estiramento O-H e O-D nos $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OD})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH,D})_2$ em função de $a = k_{\text{O-H/O-H}} / k_{\text{O-H}}$

Ao realizar análise de coordenadas normais, dois tipos de campo de força foram inicialmente aplicados. O primeiro, um modelo iônico, foi construído a partir de interações entre os átomos no cristal $M(OH)_2$, este campo foi abandonado pelas dificuldades técnicas de ajustar os números de onda calculados aos observados. O segundo campo, corresponde ao acima apresentado e discutido. Neste campo, foi utilizado um modelo de ligação covalente que facilmente ajustou os estiramentos O-H das espécies A_{1g} e A_{2u} com apenas dois termos, que foram interpretados. Por outro lado, as vibrações de rede consistindo de movimentos de sítios, mostrou ao ajustar um campo de força covalente ao representar ligações iônicas, a necessidade de sete termos, conseqüentemente sua interpretação tornou-se mais complexa. De maneira geral os valores numéricos das constantes de força utilizadas nas vibrações de rede do $Mg(OH)_2$ são menores que as do $Ni(OH)_2$, em concordância com a eletronegatividade do Mg e Ni. Correlacionando a constante de interação entre os sítios O-H, $k_7(O-H/O-H)$, do campo de força utilizado com o conjunto de constantes de força de repulsão e atração: $f(H..H)$, $f(O..O)$ e $f(H..O)$, do modelo iônico; os cálculos nos permitiu verificar que as constantes de força repulsivas $f(H..H)$ e $f(O..O)$, não contribuem para o modo vibracional do estiramento O-H, de forma que, $k_7(O-H/O-H)$ representa no modelo iônico a constante de força $f(H..O)$. Este resultado abre perspectiva para diferenciar ligação de hidrogênio de hidroxidos dos sistemas $O-H...O$.

COMPORTAMENTO DOS ESPECTROS INFRAVERMELHO DAS SOLUÇÕES SÓLIDAS



4.1 - Considerações Gerais

Antes de discutirmos os dados observados nos espectros no infravermelho dos $\text{Mg}_x \text{Ni}_{1-x} (\text{OH})_2$, faremos um breve relato do comportamento espectral de soluções sólidas descritos na literatura.

O interesse pela análise do comportamento espectral (Raman e infravermelho) de soluções sólidas é muito grande. Nos trabalhos descritos na literatura, observa-se claramente um vasto número de estudos de soluções sólidas constituídas de sítios monoatômicos. O trabalho pioneiro visando uma interpretação do espectro vibracional para este tipo de sistema foi realizado por Matossi em 1951 [97], onde, as vibrações ópticas do $\text{Na}_x \text{K}_{1-x} \text{Cl}$ foram analisadas usando um modelo de cadeia linear do tipo ...XZYXZYXZ..., onde X = Na, Y = K e Z = Cl. Um resumo de vários modelos propostos e comportamentos espectrais é descrito por Chang e Mitra [98]. Estes autores, dividem os aspectos espectrais em dois grupos: comportamento de um modo e de dois modos. Para o tipo de um modo, o número de bandas é igual e a posição intermediária a dos compostos puros. Em geral, o número de onda varia proporcionalmente com a composição dos seus componentes, a largura na meia-altura das bandas são relativamente maiores quando comparados com a dos puros, sugerindo que a banda observada pode consistir de um conjunto de bandas próximas que se superpõem. Em soluções sólidas do tipo de dois modos, o número de bandas observadas não é igual ao dos seus compostos puros. Nos espectros observa-se o desdobramento das bandas, cujas intensidades relativas, formas e posições são indicações das proporções dos componentes. Os autores também descrevem soluções sólidas

constituídas de sítios monoatômicos, em que se observa o comportamento do tipo de um modo em determinado intervalo de composição e do tipo de dois modo em outro.

O primeiro estudo de soluções sólidas constituídas de sítios poliatômicos foi realizado por Raju em 1945 [99], que estudou o espectro Raman dos $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NO}_3$, observando que o número de bandas de vibrações internas do íon NO_3^- é igual, e as posições intermediárias entre as dos NaNO_3 e KNO_3 . A literatura descreve muitos estudos de soluções sólidas constituídas de sítios poliatômicos, as de interesse em mineralogia [100-105] apresentam um comportamento que merece ser mencionado. Um exemplo deste tipo de sistema é apresentado na Figura 26, que mostra o espectro no infravermelho na região do estiramento O-H do $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (talcos sintéticos), com substituição parcial de Mg por Ni, este sistema foi estudado por Wilkins e Ito [103]. No espectro podemos observar o desdobramento das bandas do estiramento O-H, os autores atribuíram as quatro bandas observadas, aos estiramentos O-H vibrando em sítios 3Mg^{+2} , $2\text{Mg}^{+2}\text{Ni}^{+2}$, $\text{Mg}^{+2}2\text{Ni}^{+2}$ e 3Ni^{+2} .

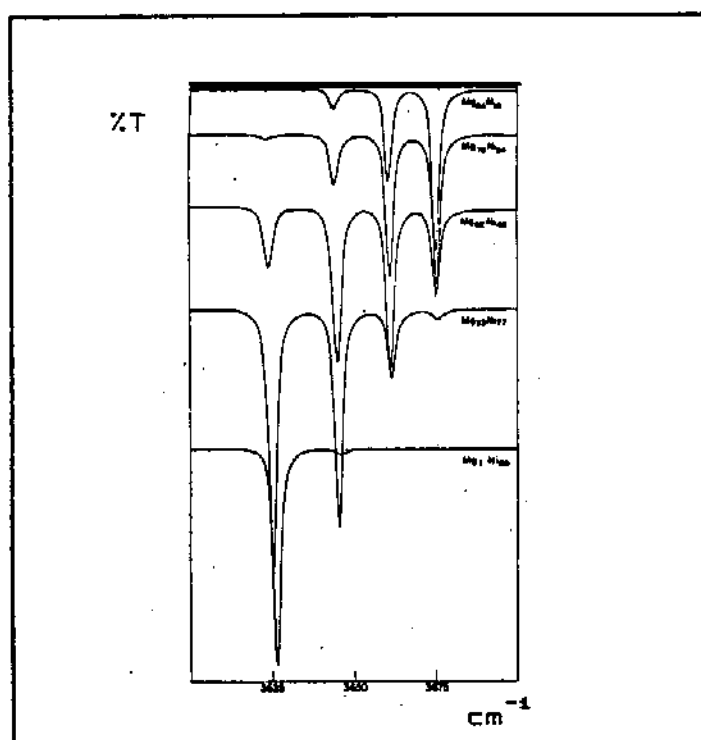


Figura 26 - Estiramento O-H de Talcos Sintéticos MgNi (Ref.103)

Do nosso conhecimento, apesar de muitos estudos de sistemas poliatômicos tenham sido realizados, existem poucos com uma análise vibracional detalhada. Em particular, existem poucos sobre a natureza do espectro no infravermelho de compostos $M_x^{II}M_{1-x}^{II}(\text{OH})_2$ [16,59,70]. A Figura 27 mostra o espectro no infravermelho na região entre 4000 a 400 cm^{-1} do $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{OH})_2$, descrito por Houalla e colaboradores [59], segundo os autores, os espectros A e B são de soluções sólidas com 68% e 84% de Ni, respectivamente, o espectro C do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, podemos verificar que o estiramento O-H dos $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{OH})_2$ foram observados em números de onda iguais ao do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, os autores nada comentaram a cerca das bandas de vibração externa.

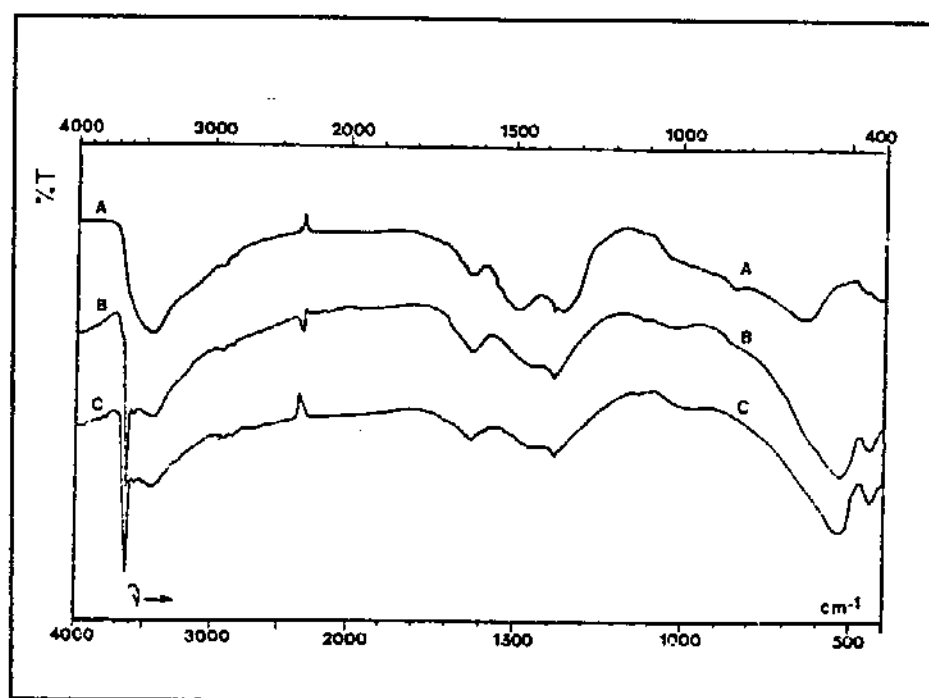


Figura 27 - Espectro no Infravermelho do $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{OH})_2$ e do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Ref. 59)

Paikina e colaboradores [16], utilizaram as intensidades relativas das bandas observadas nos espectros no infravermelho ao estudar as mudanças estruturais do $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ durante a termólise à vácuo. Os mesmos autores [70] estudaram o $\text{CdCo}_{1-x}(\text{OH})_2$, também através dos espectros no infravermelho na

região de 4000 a 400 cm^{-1} e por difratometria de raios-X, bem como a mistura mecânica $\text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{Co}(\text{OH})_2$ observando bandas, cujos números de onda nas soluções sólidas são intermediários, e na mistura semelhantes aos dos hidróxidos puros.

4.2 - Resultados Experimentais e Discussão

Os espectros no infravermelho dos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ e de uma mistura mecânica de $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$ foram obtidos na região de números de onda compreendida entre 4000 a 40 cm^{-1} . Os valores dos números de onda e intensidades relativas das bandas observadas encontram-se na Tabela 18. A partir dos dados obtidos foram construídos gráficos da variação dos números de onda dos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ com a fração molar do Mg. Os gráficos, bem como, as regiões das bandas observadas em alguns compostos estão ilustrados no conjunto de Figuras de 28 a 39. Os resultados da análise vibracional dos dois casos extremos: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$, serão utilizados como referência para discutirmos os dados espectrais observados nas soluções sólidas.

Na Figura 28 são apresentados os espectros no infravermelho na região de 4000 a 400 cm^{-1} de uma mistura mecânica $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$, uma solução sólida $\text{Mg}_{0,60}\text{Ni}_{0,40}(\text{OH})_2$ e dos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$, para que possam ser comparados. Nesta Figura e na Tabela 18, podemos observar que o espectro de $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$ na aparência simplesmente corresponde a superposição dos espectros dos dois hidróxidos puros. Por outro lado, o espectro da solução sólida $\text{Mg}_{0,60}\text{Ni}_{0,40}(\text{OH})_2$ é muito semelhante com os dos hidróxidos puros. Espectros de $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$ comparados com os $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ são apresentados na Figura 29. Pela Tabela 18 verificamos que em todos os compostos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ foi observado uma única banda de estiramento O-H, cujo número de onda é intermediário entre o dos hidróxidos puros, apresentando sempre um deslocamento para número de onda mais alto com o aumento da fração molar de Mg. A Figura 30 mostra a banda de estiramento O-H observada no $\text{Mg}_{0,13}\text{Ni}_{0,87}(\text{OH})_2$ comparada com o estiramento O-H dos hidróxidos puros. As bandas de vibração externa dos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$, somente as correspondentes as observadas em 462 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e em 549 cm^{-1}

Tabela 1B - Números de onda (cm^{-1}) e intensidades relativas dos
 $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ a $0,00 \leq x \leq 1,00$ e de uma mistura
mecânica $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$

	A_{2u}	A_{2u}	E_u	E_u
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	3698 MF	562 m	462 F,1	368 F
$\text{Mg}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}(\text{OH})_2$	3696 MF	~533 m,om	484 F,1	367 F
$\text{Mg}_{0,82}\text{Ni}_{0,18}(\text{OH})_2$	3693 MF	~530 m,om	487 F,1	367 F
$\text{Mg}_{0,63}\text{Ni}_{0,37}(\text{OH})_2$	3686 MF	(?)	493 F,1	367 F
$\text{Mg}_{0,60}\text{Ni}_{0,40}(\text{OH})_2$	3685 MF	(?)	495 F,1	366 F
$\text{Mg}_{0,51}\text{Ni}_{0,49}(\text{OH})_2$	3681 MF	(?)	506 F,1	365 F
$\text{Mg}_{0,44}\text{Ni}_{0,56}(\text{OH})_2$	3672 MF	(?)	508 F,1	353 F
$\text{Mg}_{0,39}\text{Ni}_{0,61}(\text{OH})_2$	3665 MF	(?)	512 F,1	353 F
$\text{Mg}_{0,36}\text{Ni}_{0,64}(\text{OH})_2$	3662 MF	(?)	509 F,1	349 F
$\text{Mg}_{0,26}\text{Ni}_{0,74}(\text{OH})_2$	3652 MF	481 m,om	517 F,1	348 F
$\text{Mg}_{0,13}\text{Ni}_{0,87}(\text{OH})_2$	3644 MF	472 m,	523 F,1	347 F
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	3635 MF	451 m	549 F,1	348 F
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$	3698 MF		547 F,1	368 F
	3637 MF		457 F,1	347 F

1 = banda larga, MF = muito forte, F = forte,
m = média, om = ombro

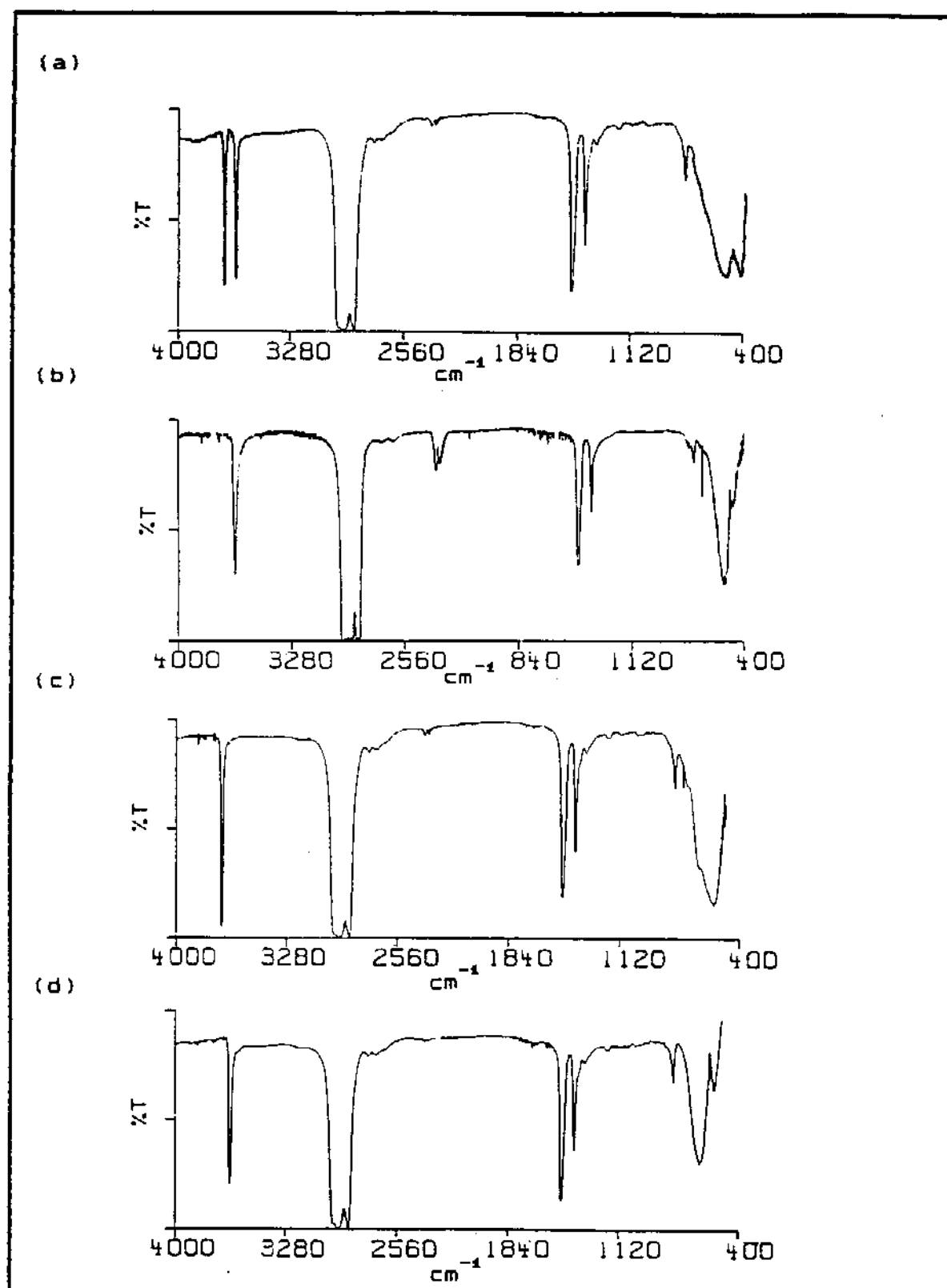


Figura 28 - Espectros no infravermelho (4000 - 400 cm^{-1}) de:
 (a) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$ (b) $\text{Mg}_{0,60}\text{Ni}_{0,40}(\text{OH})_2$ (c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$
 (d) $\text{Ni}(\text{OH})_2$

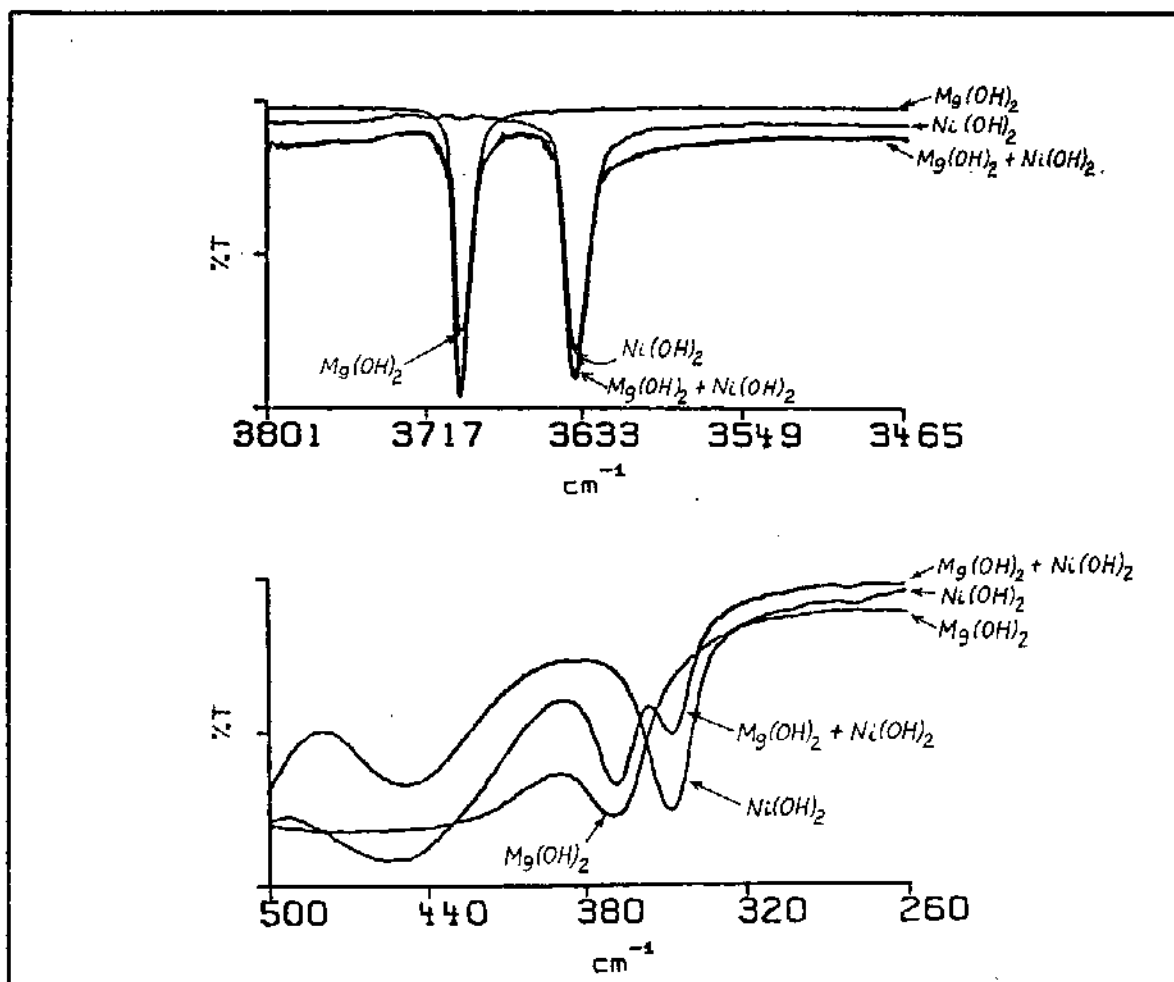


Figura 29 - Espectros no infravermelho de uma mistura $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$ comparado com os hidróxidos puros

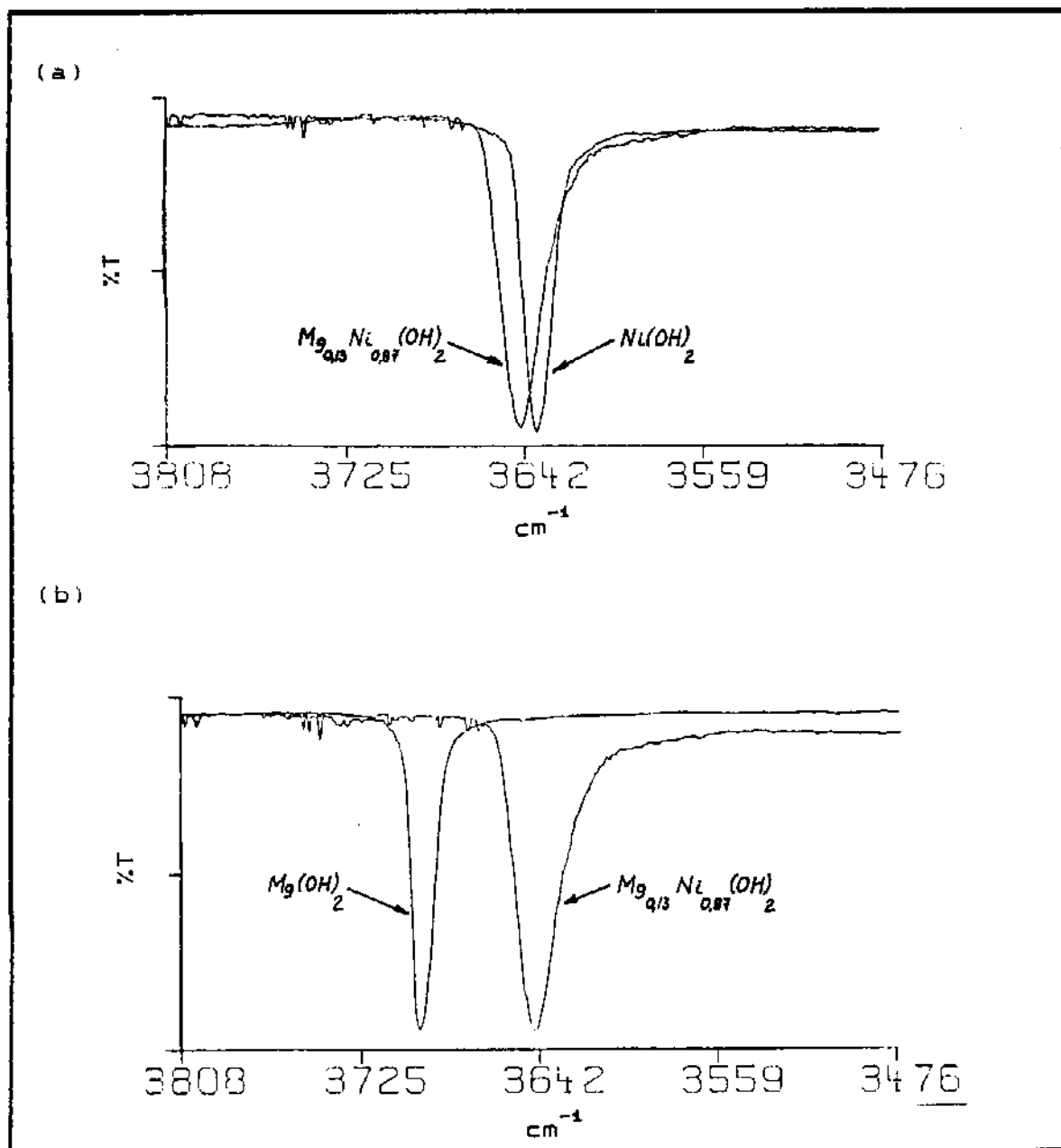


Figura 30 - Espectros no infravermelho (3800 - 3470 cm^{-1}) do $Mg_{0.13}Ni_{0.87}(OH)_2$ comparado com os puros
 (a) - $Ni(OH)_2$, (b) - $Mg(OH)_2$

no $\text{Ni}(\text{OH})_2$, mostram comportamento semelhante ao estiramento O-H, ou seja, o número de onda também é intermediário entre o dos hidróxidos puros, o deslocamento do número de onda com o aumento da fração molar de Mg porém, mostra uma tendência contrária. As bandas dos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ correspondentes às posicionadas em 562 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e 451 cm^{-1} no $\text{Ni}(\text{OH})_2$, não puderam ser definidas em todas as soluções sólidas, tendo em vista que, as bandas largas em 462 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e 451 cm^{-1} no $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se posicionam em números de onda intermediários aos valores 562 cm^{-1} ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e 451 cm^{-1} ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). Como pode ser visto na Tabela 18, as bandas de número de onda mais baixo, são observadas totalmente separadas das bandas largas na região de 570 a 450 cm^{-1} , suas posições não são muito sensíveis quando o Ni é introduzido na rede cristalina do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e vice-versa. Esta invariância nos auxiliou a atribuir esta banda em 348 cm^{-1} no $\text{Ni}(\text{OH})_2$, como uma banda fundamental da espécie E_u , onde sua correspondente em 368 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi atribuída no capítulo anterior através do efeito isotópico H/D.

Comparando o número de onda do estiramento O-H, de duas soluções sólidas onde teor de Mg (x_{Mg}) de uma é próximo ao teor de Ni (x_{Ni}) da outra, com o número de onda do estiramento O-H dos hidróxidos puros, verificamos que a banda observada em 3644 e 3635 cm^{-1} no $\text{Mg}_{0,13}\text{Ni}_{0,87}(\text{OH})_2$ ($x_{\text{Mg}} \cong 0,13$) e $\text{Ni}(\text{OH})_2$, respectivamente, mostram deslocamento de 9 cm^{-1} , a observada em 3698 e 3695 cm^{-1} no $\text{Mg}_{0,88}\text{Ni}_{0,12}(\text{OH})_2$ ($x_{\text{Ni}} \cong 0,12$) e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, respectivamente, mostram deslocamento de apenas 3 cm^{-1} . A banda observada em 3685 e 3665 cm^{-1} no $\text{Mg}_{0,60}\text{Ni}_{0,40}(\text{OH})_2$ ($x_{\text{Mg}} \cong 0,60$) e $\text{Mg}_{0,39}\text{Ni}_{0,61}(\text{OH})_2$ ($x_{\text{Ni}} \cong 0,61$), respectivamente, quando comparado com os hidróxidos de Mg e Ni respectivamente, mostram deslocamento de 13 e 35 cm^{-1} . Comparando o estiramento O-H do $\text{Mg}_{0,61}\text{Ni}_{0,39}(\text{OH})_2$ ($x_{\text{Mg}} \cong x_{\text{Ni}}$) em 3681 cm^{-1} com a do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em 3698 cm^{-1} e o do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em 3635 cm^{-1} verificamos deslocamento de 17 e 46 cm^{-1} respectivamente. O resultado mostra que, soluções sólidas cujo teor de Mg de uma é próximo do teor de Ni da outra, mostram deslocamento do número de onda do estiramento O-H diferente, quando comparado com o dos hidróxidos puros. A Figura 31 mostra o gráfico da variação do número de onda do estiramento O-H dos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ em função do teor de Mg ajustada em duas retas que se interceptam a $x \cong 0,60$.

Conforme foi mencionado brevemente no capítulo introdutório, os difratogramas de raios-X de pó destes compostos sugerem, através da posição e intensidade dos picos, que o arranjo estrutural não foi alterado e que os $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$, possuem um retículo cristalino cujas dimensões devem ser intermediárias às dos hidróxidos puros. Em uma nota do comportamento do difratograma de raio-X de pó dos $Co_xNi_{1-x}(OH)_2$ realizado por Natta e Rejna em 1926 [106], estes autores descrevem que as soluções sólidas estudadas apresentaram parâmetros estruturais a e c intermediários aos dos hidroxidos puros. Em 1928 Natta e Passerini [18] em um estudo mais detalhado, voltaram a investigar os difratogramas de raio-X de pó dos $Co_xNi_{1-x}(OH)_2$, $Ca_xCd_{1-x}(OH)_2$, $Cd_xNi_{1-x}(OH)_2$, $Cd_xMn_{1-x}(OH)_2$, $Co_xMg_{1-x}(OH)_2$, $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$, $Ca_xMg_{1-x}(OH)_2$, $Mg_xZn_{1-x}(OH)_2$, $Ni_xZn_{1-x}(OH)_2$. Os parâmetros estruturais dos $Co_xNi_{1-x}(OH)_2$, descritos por estes autores encontram-se na Tabela 19, onde pode ser observado para este sistema, uma relação regular do parâmetro a com a composição dos compostos puros, por outro lado, o parâmetro c mostra um comportamento irregular.

Tabela 19 - Parâmetros Estruturais do $Co_xNi_{1-x}(OH)_2$ (Ref.18)

Composto	a (Å)	c (Å)
$Co(OH)_2$	3,19	4,657
$Co_{0,80}Ni_{0,20}(OH)_2$	3,16	4,645
$Co_{0,65}Ni_{0,35}(OH)_2$	3,15	4,646
$Co_{0,50}Ni_{0,50}(OH)_2$	3,13	4,632
$Co_{0,30}Ni_{0,70}(OH)_2$	3,11	4,634
$Ni(OH)_2$	3,07	4,605

No capítulo anterior, para os $M(OH)_2$, foi verificado um comportamento regular da variação do número de onda do estiramento O-H com a distância entre duas camadas de oxigênios (d_4 (O..O)). Utilizando o gráfico da Figura 24 (b), determinamos d_4 (O..O) dos $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 20.

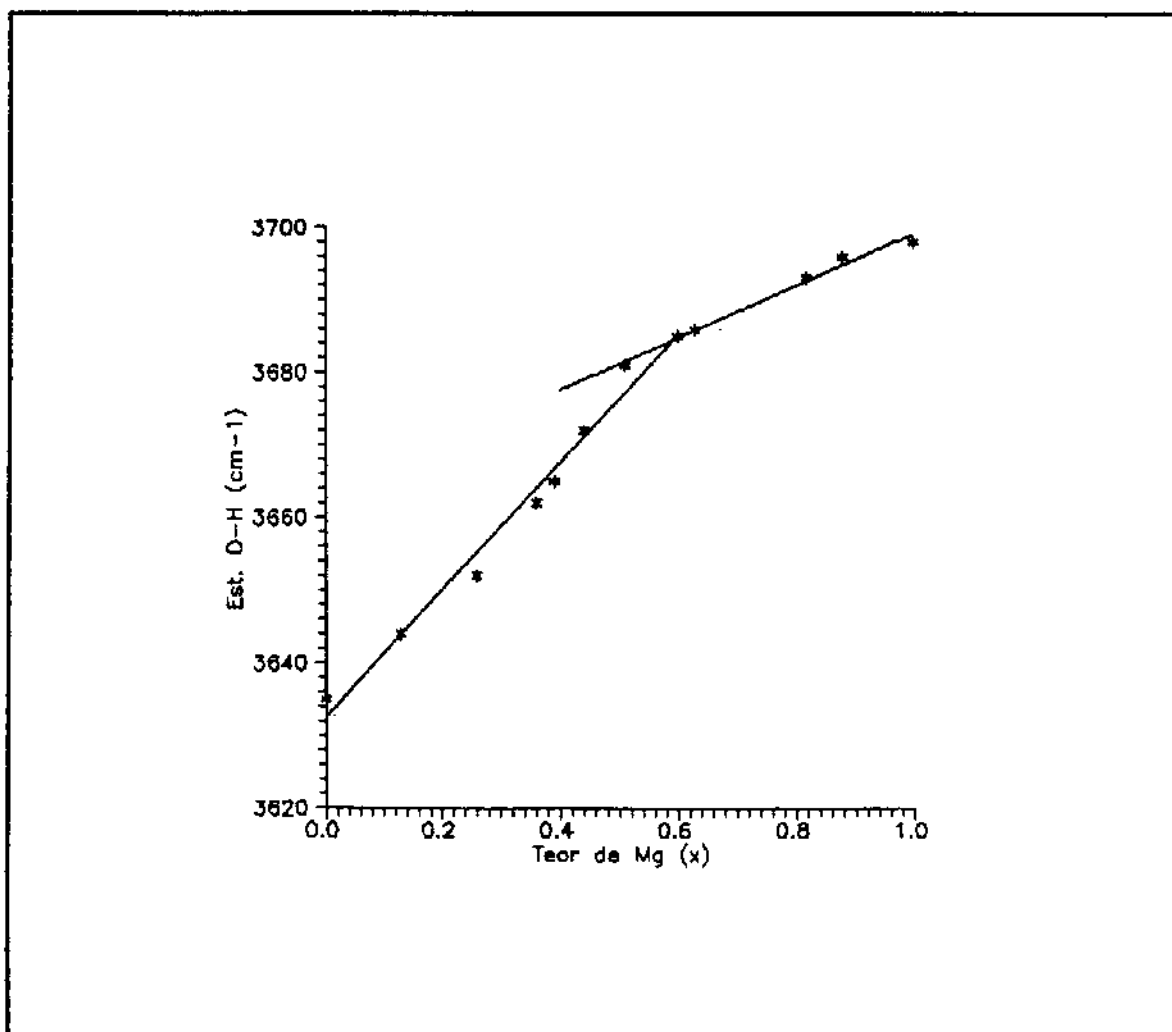


Figura 31 - Gráfico da variação do número de onda do estiramento O-H ($3700 - 3620 \text{ cm}^{-1}$) dos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ em função do teor de Mg

Tabela 20 - Distâncias entre duas camadas de oxigênios
 $(d_4(O..O))$ ($\text{\AA}$) dos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$, lidos a
partir do gráfico apresentado na Fig. 24 (b).

Composto	$d_4(O..O)$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	2,671 (Exp.)
$\text{Mg}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}(\text{OH})_2$	2,670
$\text{Mg}_{0,92}\text{Ni}_{0,08}(\text{OH})_2$	2,670
$\text{Mg}_{0,83}\text{Ni}_{0,17}(\text{OH})_2$	2,668
$\text{Mg}_{0,66}\text{Ni}_{0,34}(\text{OH})_2$	2,668
$\text{Mg}_{0,51}\text{Ni}_{0,49}(\text{OH})_2$	2,665
$\text{Mg}_{0,44}\text{Ni}_{0,56}(\text{OH})_2$	2,659
$\text{Mg}_{0,39}\text{Ni}_{0,61}(\text{OH})_2$	2,651
$\text{Mg}_{0,36}\text{Ni}_{0,64}(\text{OH})_2$	2,648
$\text{Mg}_{0,26}\text{Ni}_{0,74}(\text{OH})_2$	2,633
$\text{Mg}_{0,13}\text{Ni}_{0,87}(\text{OH})_2$	2,615
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	2,573 (Exp.)

Para a análise das três bandas relacionadas com movimentos de rede, dois de translação e um de rotação, dois aspectos são relevantes: primeiro, para o modo translacional de simetria A_{2u} , a análise de coordenadas normais dos hidróxidos puros, evidenciaram através dos elementos das matrizes L_{CS}^{-1} (Tabela 15), a predominância da coordenada cartesiana simetrizada relativa ao movimento do íon metálico (CS_{05}); segundo, para os modos rotacional do sítio O-H e translacional dos sítios M, O-H da espécie de simetria E_u , o deslocamento isotópico H/D das bandas fundamentais dos $Mg(OH)_2/Mg(OD)_2$ e a análise de coordenadas normais dos $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$, evidenciaram que estes modos estão acoplados entre si. Os espectros na região de vibração externa, dos $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$ a $x \cong 0,88, 0,51$ e $0,13$ são apresentados nas Figuras de 32 a 34 e nas Figuras 35 e 36 os espectros dos $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$ a $x \cong 0,51$ e $0,13$ são comparados com os puros.

Analisando inicialmente as bandas do movimento translacional de simetria A_{2u} , correspondentes as observadas em 562 cm^{-1} no $Mg(OH)_2$ e em 451 cm^{-1} no $Ni(OH)_2$. Nos $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$ estas bandas, só puderam ser determinadas em soluções sólidas diluídas, tendo em vista que a $x \cong 0,63, 0,60, 0,51, 0,44, 0,39, 0,36$, tais bandas estão superpostas as largas que se posicionam em 549 cm^{-1} no $Mg(OH)_2$ e em 451 cm^{-1} no $Ni(OH)_2$. O gráfico da variação do número de onda em função do teor de Mg para as bandas determinadas é apresentado na Figura 37, os resultados sugerem uma tendência a um comportamento regular do número de onda com o teor de Mg. Como foi mostrado, as bandas largas que se posicionam em 549 cm^{-1} no $Mg(OH)_2$ e em 451 cm^{-1} no $Ni(OH)_2$ atribuídas a espécie de simetria E_u , foram ajustadas pelo método computacional de deconvolução de bandas experimentais pelo programa FIT (Figuras 12 e 13 e Tabela 9) utilizando componentes adicionais, necessárias para o ajuste da assimetria destas bandas, de forma que, o método computacional, não nos auxiliaria a localizar a posição da banda de simetria A_{2u} .

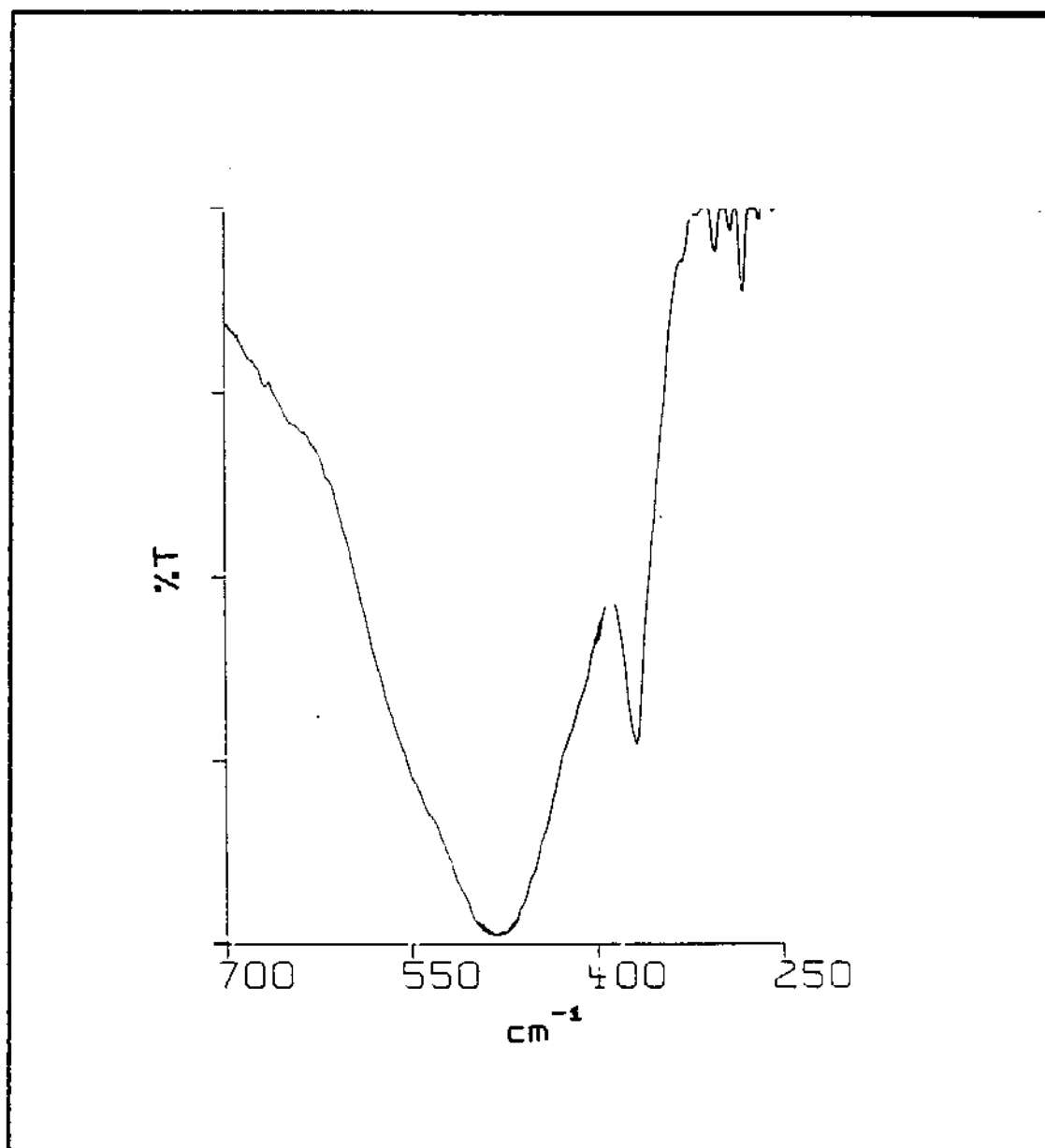


Figura 32 - Espectro no infravermelho (700 - 250 cm⁻¹)
do Mg_{0,89}Ni_{0,12}(OH)₂

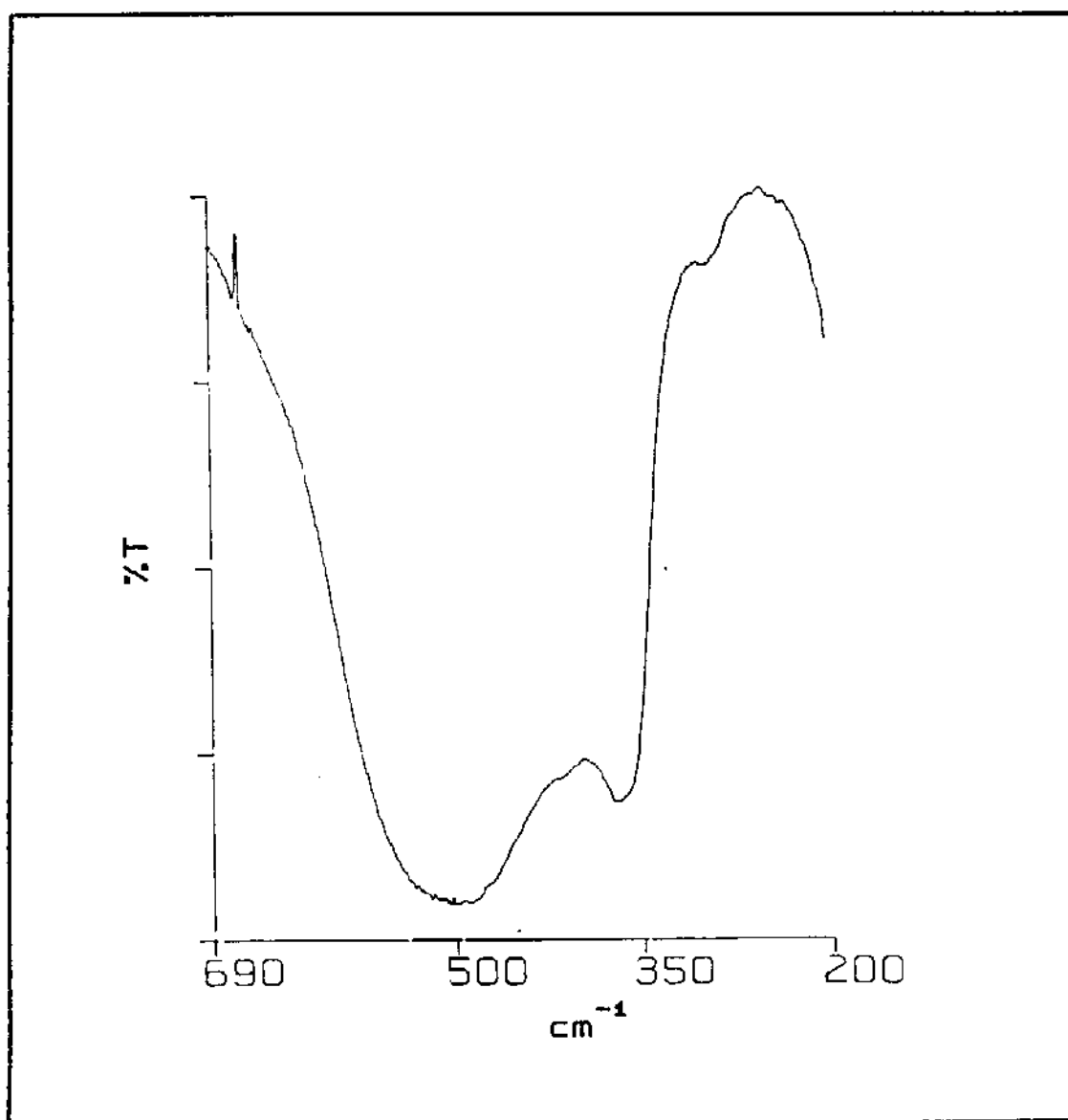


Figura 33 - Espectro no infravermelho (690 - 200 cm^{-1})
do $\text{Mg}_{0,51}\text{Ni}_{0,49}(\text{OH})_2$

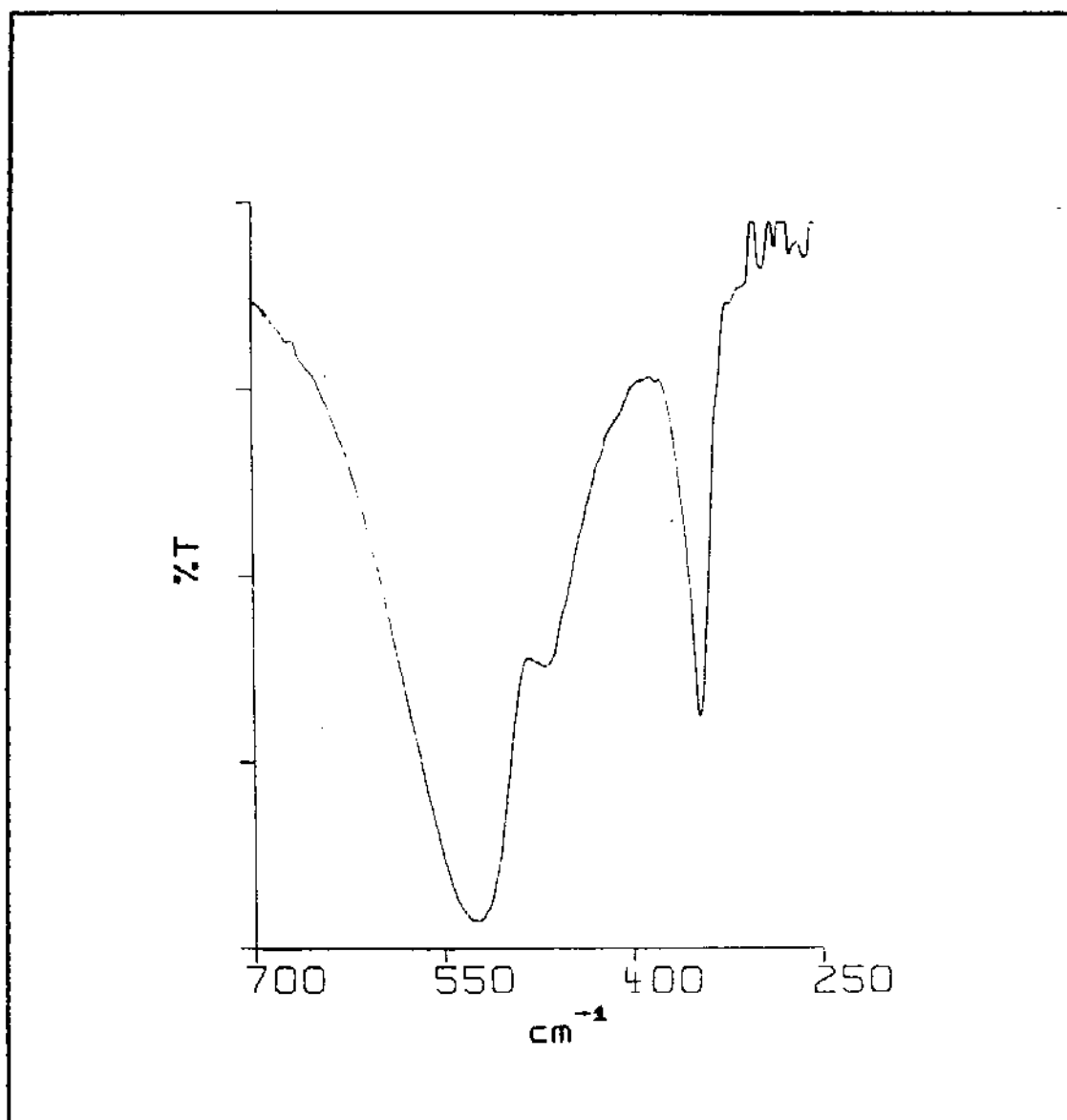


Figura 34 - Espectro no infravermelho (700 - 250 cm^{-1})
do $\text{Mg}_{0.13}\text{Ni}_{0.87}(\text{OH})_2$

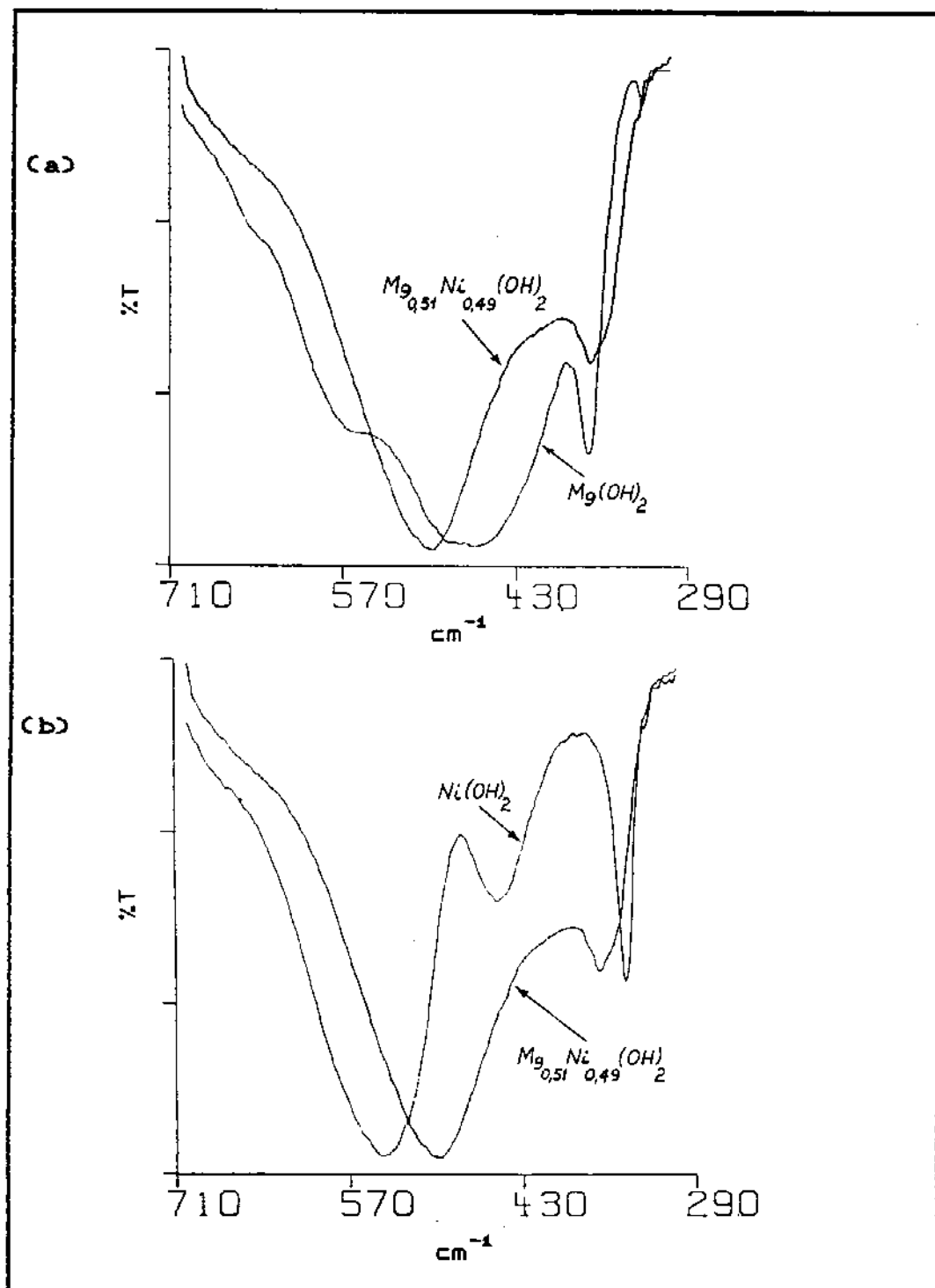


Figura 35 - Espectros no infravermelho ($710 - 290 \text{ cm}^{-1}$)
do $\text{Mg}_{0.51}\text{Ni}_{0.49}(\text{OH})_2$ comparado com
(a) - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (b) - $\text{Ni}(\text{OH})_2$

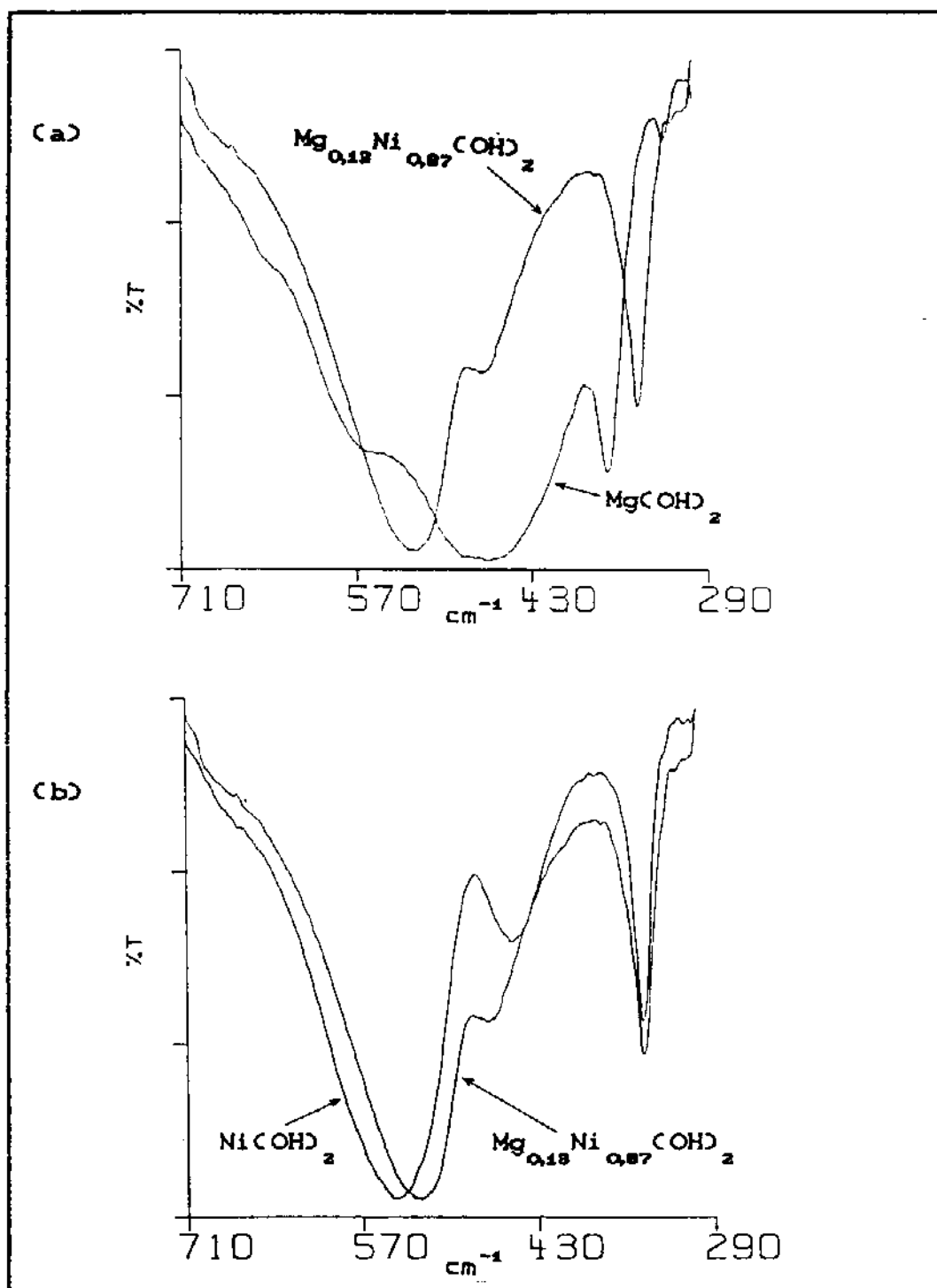


Figura 36 - Espectros no infravermelho ($710 - 290 \text{ cm}^{-1}$)
do $\text{Mg}_{0.13}\text{Ni}_{0.87}(\text{OH})_2$ comparado com
(a) - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (b) - $\text{Ni}(\text{OH})_2$

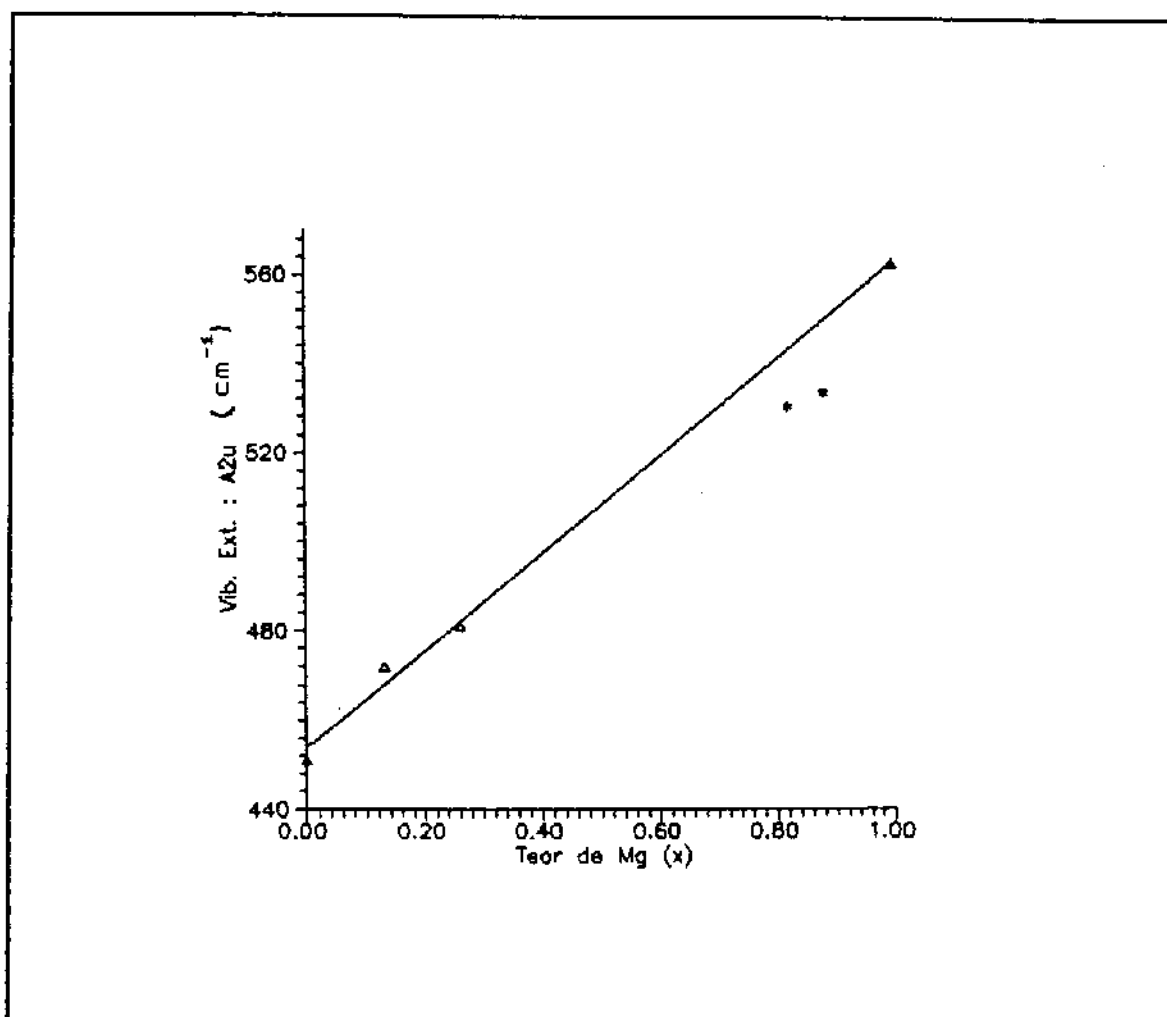


Figura 37 - Gráfico da variação do número de onda (570 - 440 cm⁻¹) da Vibração Externa (A_{2u}) dos Mg_xNi_{1-x}(OH)₂ em função do teor de Mg (x) (*) bandas com incerteza na sua posição.

A banda característica em 462 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e 549 cm^{-1} no $\text{Ni}(\text{OH})_2$, são de simetria E_u e estão acopladas às observadas em 368 e 348 cm^{-1} , respectivamente. Na Figura 38 são apresentados os gráficos da variação do número de onda das bandas de simetria E_u em função do teor de Mg, onde podemos observar que as duas bandas mostram um comportamento bem regular. Analisando as bandas dos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ correspondentes às observadas em 462 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e 549 cm^{-1} no $\text{Ni}(\text{OH})_2$, verificamos que se posicionam, sempre em números de onda intermediários aos dos hidróxidos puros. Comparando os números de onda das bandas em 462 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e 549 cm^{-1} no $\text{Ni}(\text{OH})_2$ com suas correspondentes nos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$, verificamos que a $x_{\text{Mg}} \cong 0,51$ observa-se o mesmo deslocamento de $\cong 44\text{ cm}^{-1}$ em relação aos hidróxidos puros, a $x_{\text{Mg}} \cong 0,13$ e $x_{\text{Ni}} \cong 0,12$ encontram-se deslocadas em relação aos hidróxidos de Mg e Ni, respectivamente, de $\cong 63\text{ cm}^{-1}$; da mesma forma, a $x_{\text{Mg}} \cong 0,39$ e $x_{\text{Ni}} \cong 0,40$ encontram-se deslocadas de $\cong 52\text{ cm}^{-1}$ em relação aos hidróxidos de Mg e Ni, respectivamente.

Analisando as bandas dos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ correspondentes às observadas em 368 e 348 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$, respectivamente, verificamos que em soluções sólidas diluídas o número de onda é muito próximo dos valores dos hidróxidos puros, atingindo um valor de 553 cm^{-1} a $x_{\text{Mg}} \cong 0,40$, esta banda mostra um deslocamento de $15,5\text{ cm}^{-1}$ em relação aos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ respectivamente. Por outro lado, a banda observada em 347 cm^{-1} no $\text{Mg}_{0,13}\text{Ni}_{0,87}(\text{OH})_2$, posiciona em número de onda mais baixo à observada em 348 cm^{-1} no $\text{Mg}(\text{OH})_2$, este mesmo comportamento foi verificado na banda correspondente da mistura mecânica $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$.

Outro aspecto interessante no comportamento espectral dos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ é ilustrado na Figura 39 que mostra os espectros de duas soluções sólidas $\text{Mg}_{0,36}\text{Ni}_{0,64}(\text{OH})_2$ e de duas $\text{Mg}_{0,43}\text{Ni}_{0,57}(\text{OH})_2$, para cada composto, as duas soluções sólidas foram preparadas separadamente, utilizando as mesmas condições experimentais, estes resultados são importantes pois mostram a possibilidade de reproduzir os dados experimentais.

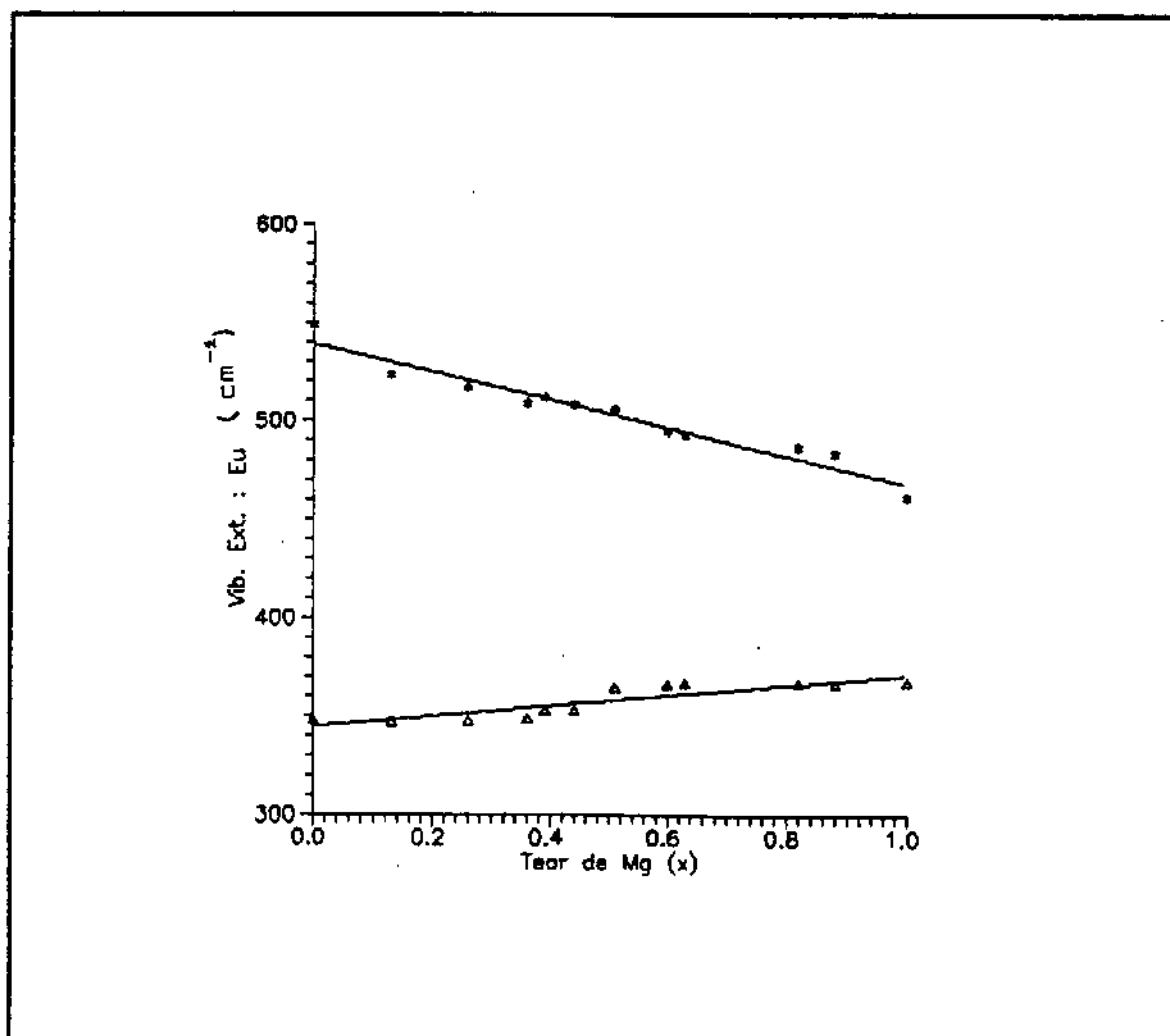


Figura 3B - Gráfico da variação dos números de onda (600 - 300 cm⁻¹) das Vibrações Externas (E_u) dos Mg_xNi_{1-x}(OH)₂ em função do teor de Mg (x)

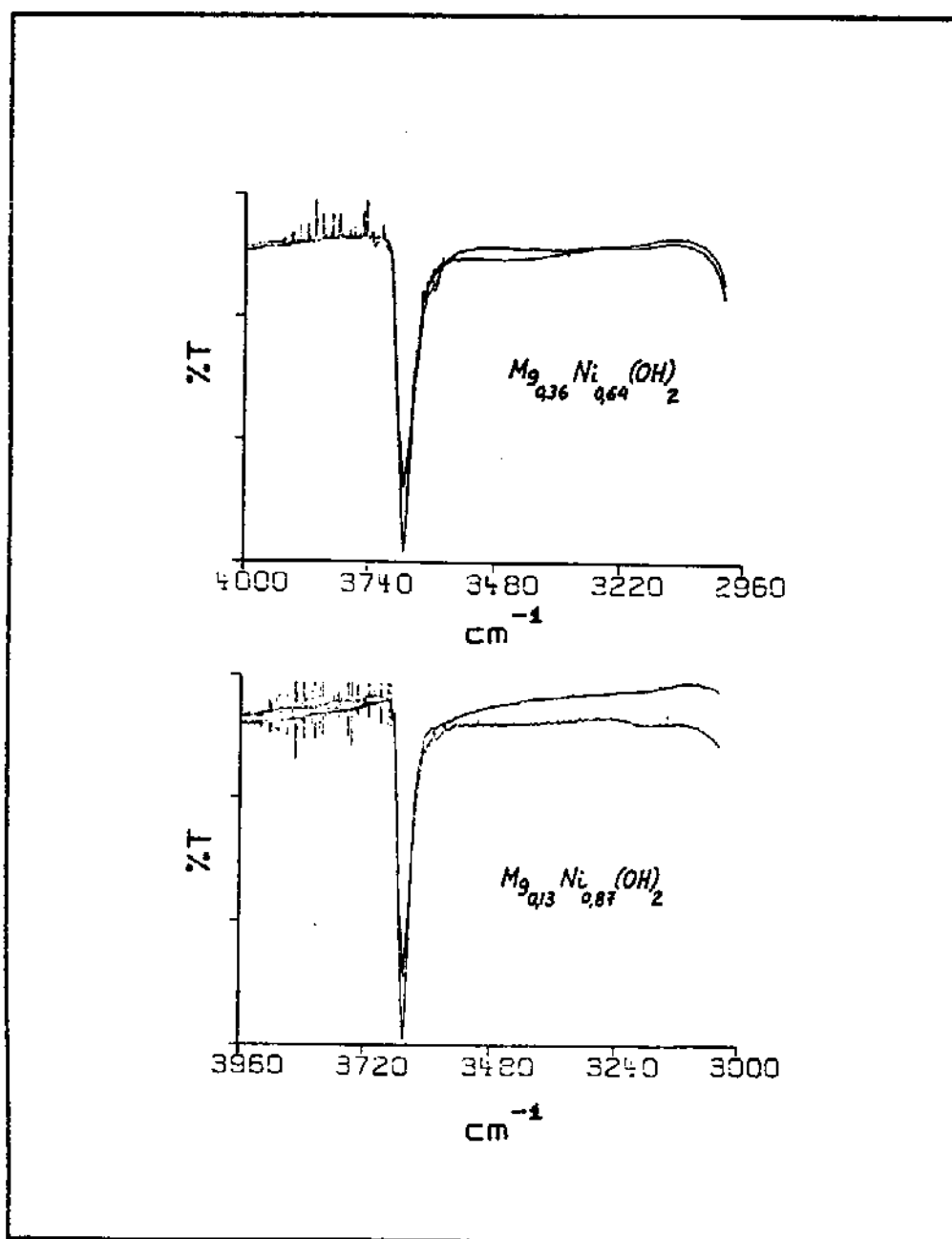


Figura 39 - Espectros no infravermelho do estiramento O-H de duas soluções sólidas $\text{Mg}_{0.96} \text{Ni}_{0.04} (\text{OH})_2$ e duas $\text{Mg}_{0.93} \text{Ni}_{0.07} (\text{OH})_2$ mostrando a reprodutibilidade dos dados

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Os resultados da análise vibracional dos hidróxidos de magnésio e níquel, aqui apresentados e discutidos quando comparados com os anteriormente descritos na literatura, mostram uma melhoria na interpretação dos dados, tendo em vista que muitos aspectos de controvérsia na análise vibracional desses compostos foram esclarecidos, dentre tais aspectos destaca-se: o entendimento do deslocamento dos números de onda do estiramento O-H nos $M(OH)_2$ e a diferença entre os números de onda dos estiramentos O-H das espécies A_{1g} e A_{2u} , as atribuições e os efeitos de ligação química e de massa das vibrações de rede.

Embora sejam compostos difíceis de sintetizar com alto grau de pureza e sob a forma cristalina hexagonal, o controle das condições experimentais, aliado ao controle de absorção de CO_2 e de oxidação, através de vidraria Schlenk e de linha de vácuo, nos permitiu obter os compostos com alto grau de pureza e sob a forma cristalina hexagonal. No que diz respeito aos compostos $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$ a formação da mistura aquosa dos sais de Ni^{++} e Mg^{++} com um alto grau de homogeneidade assegurou a formação de soluções sólidas uniformes. Utilizando as mesmas condições experimentais nas sínteses foi possível obter soluções sólidas. $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$ iguais.

No decorrer das discussões dos resultados ficou evidente a importância de investigar o deslocamento da vibração interna no campo de força cristalino através do espectro no infravermelho do $Mg(OH,D)_2$. Os cálculos das regras isotópicas H/D aplicada ao $Mg(OH)_2/Mg(OD)_2$ mostraram, mais uma vez, que a regra isotópica do produto utilizando um modelo harmônico funciona razoavelmente bem para sistemas sólido cristalino. Estes cálculos, também foram importantes nas discussões do acoplamento cinemático dos modos rotacionais e translacionais de simetria E_u .

No que se refere a análise de coordenadas normais dos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$, conforme foi discutido como conclusão parcial no capítulo três, o campo de força aplicado, um modelo de ligação covalente ajustou os estiramentos O-H das espécies A_{1g} e A_{2u} com dois termos: $K_1(\text{H-O})$ e $K_7(\text{H-O/H-O})$, onde experimentalmente a magnitude de separação entre os números de onda do estiramento O-H A_{1g} e A_{2u} indicou que a interação entre os sítios O-H é efetiva. Por outro lado, as vibrações de rede, consistindo de movimentos de sítios iônicos foi necessário no mínimo sete termos para ajustar um campo de força covalente ao representar ligações iônicas.

A interpretação dos dados espectrais das soluções sólidas, $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$, ficou vinculada à dos hidróxidos puros. Utilizando os dados da variação do número de onda do estiramentos O-H com a distâncias entre duas camadas de oxigênios dos $\text{M}(\text{OH})_2$, foi possível determinar as distâncias entre duas camadas de oxigênios dos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$. O gráfico da variação do número de onda do estiramento O-H em função do teor de Mg, foi ajustada utilizando duas retas. Por outro lado, as vibrações externas as bandas de simetria E_u mostram um comportamento regular da variação do número de onda em função do teor de Mg (x) e as de simetria A_{2u} , os resultados sugerem um comportamento também regular. As bandas de vibração externa podem sofrer efeitos de ligação química e de massa, de forma que, correlações do número de onda com distâncias entre os átomos, raios iônicos e massa do ion metálico dos $\text{M}(\text{OH})_2$ devem ser encorajadas, visando aplicá-las aos $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$.

A continuação do trabalho aqui apresentado lança novas perspectivas para o futuro desenvolvimento de uma metodologia de análise vibracional de soluções sólidas. Para isto consideramos importante como prosseguimento deste estudo, as seguintes sugestões de trabalho: análise vibracional de um maior número de hidróxidos metálicos bivalentes como por exemplo o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e $\text{Cd}(\text{OH})_2$, tendo em vista que uma compreensão mais detalhada dos efeitos de ligação química e de massa nas vibrações de rede serão obtida se mais hidróxidos metálicos bivalentes forem estudados. Estudos de soluções sólidas $\text{M}_x^{\text{II}}\text{M}_{1-x}^{\text{III}}(\text{OH})_2$ contendo outros metais como por exemplo $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$. Os parâmetros

cristalinos a e c dos $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$ também merecem ser investigados e comparados com os parâmetros dos hidróxidos puros.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - COOLEY, J. W. & TUKEY, J. W. *Math. Comput.*, 19: 297, 1965.
- 2 - FELLGETT, P. B. *J. Phys. Radium*, 19: 187, 1958.
- 3 - JACQUINOT, P. *17e Congres du GAMS, Paris*, 1954.
- 4 - DENNISON, D. M. *Rev. Mod. Phys.*, 3: 280-285, 1931.
- 5 - WILSON, E. B.; DECIUS, J. C. & CROSS, P. C. *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.
- 6 - MERLIN, A. & TEICHER, S. *Compt. Rend.*, 236: 1892-1894, 1953.
- 7 - BAGNO, O. & LONGUET, J. E.- *J. Chim. Phys.* 51: 434-438, 1954.
- 8 - LEVINA, S. A. *Doklady Akad. Nauk. Belores. S.S.R.* 4(7): 291-294, 1960. (CA-55:25570a).
- 9 - CHALYI, V. P. *Russ. Inorg. Chem.*, 8(2): 135 - 138, 1963.
- 10 - CHALYI, V. P. & Zorya, V. T. *Russ. Inorg. Chem.*, 9(11): 1369-1372, 1964.
- 11 - FIGLARZ, M. & BIHAN, S. C. *R. Acad. Sc. Paris*, 270(26)C: 2131, 1970.
 - FIGLARZ, M. & BIHAN, S. C. *R. Acad. Sc. Paris*, 272(C): 580-583, 1971.
- 12 - SAKASHITA, M. & SATO, N. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 46(7): 1983-1987, 1973.
- 13 - SUONINEN, E.; JUNTUNEN, T.; JUSLEN, H. & PESSA, M. *Acta Chem. Scand.*, 27(6): 2013-2019, 1973. (CA-80:7793w).
- 14 - OSWALD, H. R. & ASPER, R. *Preparation and Crystal Growth of Material with Layered Structures*, Lieth, R. M. A. (ed), 77-140, 1977.
- 15 - SCHOLDER, R. & WEBER, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 216: 159, 1933.
- 16 - PAIKINA, L. A.; RAKHOVSKAYA, S. M.; SAL'KOVA, L. I.; VERESHCHAGINA, L. A.; GVOZDYUKOVA, G. B. & ZAKHAROVA, O. K. *Inorg. Mat.*, 17 (10): 1348-1352, 1981.
- 17 - BUCHANAN, R. A.; CASPER, H. H. & MURPHY, J. J. *Appl. Opt.*, 2(11): 1147-1150, 1963.
- 18 - NATA, G. & PASSERINI, L. *Gazz. Chim. Ital.*, 58: 597-619, 1928.
- 19 - PACKTER, A.; & UPPALADINNI, S. C. *Cryst. Res. Technol.*, 19(1): 33-41, 1984. (CA-100:92142g).

- 20 - CHALYI, V. P. & SHOR, D. I. *Sov. Prog. Chem.*, 27: 7-11, 1961.
- 21 - HOUALLA, M.; TURLIER, P.; BARDET, R. F.; URBAIN, H. & TRAMBOUZE, Y. *Ann. Chim.*, 8: 175-180, 1973.
- 22 - COBLENTZ, W. W. *The Phys. Rev.*, 20: 252-258, 1905.
- 23 - PLYLER, E. K. *The Phys. Rev.*, 28: 284-290, 1926.
- 24 - RANDALL, H. M. & NIELSEN, H. H. *Phys. Rev.*, 31: 1131, 1928.
- 25 - TA, Y. *Acad. Sc. Compt. Rend.*, 211: 467-468, 1940.
- 26 - DUVAL, C. & LECOMTE, J. *Bull. Soc. Franc. Mineral.*, 66: 284-292, 1943.
DUVAL, C. & LECOMTE, J. *Bull. Soc. Chim.*, 8: 713-724, 1941.
- 27 - LOUISFERT, J. *J. Phys. Radium*, 8(8): 21-28, 1947.
- 28 - AMINOFF, G. *Z. Kristallogr.*, 41: 407-431, 1919.
AMINOFF, G. *Z. Kristallogr.*, 56: 506-509, 1921.
- 29 - BERNAL, J. D. & MEGAW, H. D. *Proc. Roy. Soc.*, 151A: 384-420, 1935.
- 30 - MARA, R. T. & SUTHERLAND, G. B. B. M. *J. Opt. Soc. Am.*, 43(11): 1100-1102, 1953.
- 31 - PETCH, H. E. & MEGAW, H. D. *J. Opt. Soc. Am.*, 44(9): 744-746, 1954.
- 32 - ELLEMAN, D. D. & WILLIAMS, D. *J. Chem. Phys.*, 25: 742, 1956.
- 33 - BUSING, W. R. & LEVY, H. A. *J. Chem. Phys.*, 26(3): 563-568, 1957.
- 34 - HEXTER, R. M. & DOWS, D. A. *J. Chem. Phys.*, 25(3): 504-509, 1956.
- 35 - MARA, T. R. & SUTHERLAND, G. B. B. M. *J. Opt. Soc. Am.*, 46: 464, 1956.
- 36 - BUSING, W. R. & MORGAN, H. W. *J. Chem. Phys.*, 28: 998-999, 1958.
- 37 - HEXTER, R. M. *J. Opt. Soc. Am.*, 48(11): 770-774, 1958.
- 38 - BENESI, H. A. *J. Chem. Phys.*, 30: 852, 1959.
- 39 - MITRA, S. S. *J. Chem. Phys.*, 39(11): 3031-3033, 1963.
- 40 - OEHLER, O. & GUNTARD, H. H. *J. Chem. Phys.*, 51(11): 4714-4719, 1969.
- 41 - PHILLIPS, B. A. & BUSING, W. R. *J. Phys. Chem.*, 61: 502, 1957.
- 42 - WICKERSHEIM, K. A. *J. Chem. Phys.*, 29: 1197, 1958.
- 43 - BUCHANAN, R. A. *J. Chem. Phys.*, 31(4): 870-874, 1959.

- 44 - WICKERSHEIM, K. A. *J. Chem. Phys.*, 31(4): 863-869, 1959.
- 45 - SNYDER, R. G.; KUMAMOTO, J. & IBERS, J. A. *J. Chem. Phys.*, 33(4): 1171-1177, 1960.
- 46 - HEXTER, R. M., *J. Chem. Phys.*, 34(3): 941-947, 1961.
- 47 - KRISHNAMURTI, D. *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 50(A): 223-253, 1959.
- 48 - CABANNES-OTT, C. *Ann. Chim.*, 5: 905-960, 1960.
- 49 - MITRA, S. S. *Sol. Stat. Phys.*, 13: 1-80, 1962.
- 50 - PADANYI, Z. V. *Sol. Stat. Comm.*, 8: 541-543, 1970.
- 51 - DAWSON, P. J. *Raman Spectrosc.*, 1: 359 - 364, 1973.
- 52 - DAWSON, P. *Sol. Stat. Comm.*, 10: 41-43, 1972.
- 53 - DAWSON, P.; HADFIELD, C. D. & WILKISON, G. R. *J. Phys. Chem. Sol.*, 34: 1217-1225, 1973.
- 54 - BHAGAVANTAM, S. & VENKATARAYUDU, T. *Proc. Indian Acad. Sci.*, 9(A): 224, 1939.
- 55 - BHAGAVANTAM, S. & VENKATARAYUDU, T. *Theory of Groups and its Application to Physical Problems*, Andhra University, Waltair, 1962.
- 56 - MITRA, S. S. *Z. Kristal.*, 116: 149-153, 1961.
- 57 - FATELEY, W. G.; DOLLISH, F. R.; McDEVITT, N. T. & BENTLEY, F. *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- 58 - MINKOVA, N.; KRUSTEVA, M. & NIKOLOV, G. *J. Mol. Struct.*, 115: 23-26, 1984.
- 59 - HOULLA, M.; PERRICHON, V. & TURLIER, P. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 284(c): 1-4, 1977.
- 60 - DEHELER, O. & GUNTARD, H. H. *J. Chem. Phys.*, 48(5): 2036-2045, 1968.
- 61 - ISHII, M.; SHIMONOUCHI, T. & NAKIRA, M. *Inorg. Chim. Acta*, 1: 387-392: 1967.
- 62 - PAMPUCH, R. & PTAK, W. *Ceramika*, 14: 7-36, 1970.
- 63 - FREUND, F. *Spectrochim. Acta*, 26(A): 195-205, 1970.
- 64 - RYSKIN, Y. I. & STAVITSKAYA, G. P. *Opt. Spectrosc.*, 50(2): 216-217, 1981.
- 65 - LUTZ, H. D.; ECKERS, W. & HAEUSELER, H. *J. Mol. Struct.*, 80: 221-224, 1982.
- 66 - TROKHIMETS, A. I. *J. Appl. Spectrosc.*, 39(3): 1059-1062, 1983.

- 67 - BRINDLEY, G. W. & KAO, C. C. *Phys. Chem. Miner.*, 10: 187-191, 1984.
- 68 - TSYGANENKO, A. A. *J. Struct. Chem.* 16(4): 536-540, 1975
- 69 - KRUGER, M. B.; WILLIAMS, G. & JEANLOZ, R. J. *Chem. Phys.*, 91(10): 5910-5915, 1989.
- 70 - PAIKINA, L. A.; RAKHOVSKAYA, S. M.; VERESHCHAGINA, L. A.; ZAKHAROVA, O. K. & GVOZDYUKOVA, G. B. *Inorg. Mat.*, 21(1): 56-59, 1985.
- 71 - HARTERT, E. & GLEMSER, O. *Naturwissenschaften*, 40: 199-200, 1953
- 72 - WELLS, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*, 3ed., Oxford-London 540-564, 1962.
- 73 - SZYTULA, A.; MURASIK, A. & BALANDA M. *Phys. Stat. sol. (b)*, 43: 125-128, 1971.
- 74 - TURRELL, G. *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press, London, 1972.
- 75 - DECIUS, J. C. & HEXTER, R. M. *Molecular Vibrations in Crystals* McGraw-Hill, New York, 1977.
- 76 - HASE, Y. *Análise Vibracional de Alguns sais de Lítio Monohidratado Utilizando-se Efeitos Isotópicos*, Campinas, Universidade Estadual de Campinas, (1984) Tese de Livre - Docência.
- 77 - SHIMANOUCHI, T.; TSUBOI, M. & MIYAZAWA, T. *J. Chem. phys.*, 35: 1597-1612, 1961.
- 78 - HASE, Y. *Programas para Análise de Coordenadas Normais*, Inst. Quím., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 1981.
- 79 - YOSHIDA, I. V. P. & HASE, Y. *Spectrosc. Let.*, 12(5):, 409-414, 1979.
HASE, Y. & YOSHIDA, I. V. P. *J. Mol. Struct.*, 56: 297- 299, 1979.
- 80 - HASE, Y. & YOSHIDA, I. V. P. *Chem. Phys. Let.*, 65(1): 46-49, 1979.
- 81 - HASE, Y. *Spectrosc. Let.*, 20(1): 37-44, 1987.
- 82 - HASE, Y. *Monatshefte für Chemie*, 119: 425-427, 1988.
- 83 - JONES & PITHA *Band Fit Optimization Program*, Revision 5.2 by JÚLIO C. D.L., Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1976.

- 84 - HROSTOWSKI, H. J. & PIMENTEL, G. C. *J. Chem. Phys.*, 19: 661-662, 1951.
- 85 - HIERBERT, G. L. & HORNIG, D. F. *J. Chem. Phys.*, 20: 918-919, 1952.
- 86 - JONES, H. L. *J. Chem. Phys.*, 22(2): 217-219, 1954.
- 87 - ERNST, T. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 20: 65, 1933.
- 88 - NAKAMOTO, K.; MARGOSHES, M. & RUNDLE, R. E. *J. Chem. Soc.*, 77: 6480-6486, 1955.
- 89 - PIMENTEL, G. C. & SEDERHOLM, C. H. *J. Chem. Phys.*, 24: 639, 1956.
- 90 - PIMENTEL, G. C., & McCLELLAN, A. L. *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, 1960.
- 91 - SCHROEDER, R. & LINPPINCOTT, E. R. *J. Chem. Phys.*, 61: 921-928, 1957.
- 92 - LINPPINCOTT, E. R. & SCHROEDER, R. *J. Chem. Phys.* 23(6): 1099-1106, 1955.
- 93 - YAMAMOTO, A.; SHIRO, Y. & MURATA, H. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 48(4): 1102-1106, 1975.
- 94 - NAKAGAWA, I.; TSUCHIDA, A. & SHIMANDUCHI, T. *J. Chem. Phys.*, 47(3): 982-989, 1967.
- 95 - KANESAKA, I.; TSUCHIDA, M. & KAWAI, K. *J. Raman Spectrosc.*, 13(3): 253-256, 1982.
- 96 - SHIMANDUCHI, T. & SUZUKI, I. *J. Chem. Phys.*, 42(1): 296-308, 1965.
- 97 - MATOSSI, F. *J. Chem. Phys.*, 19 (2): 161-163, 1951.
- 98 - CHANG, L. F. & MITRA, S. S. *Adv. Phys.*, 20 (85): 359-404, 1971.
- CHANG, L. F. & MITRA, S. S. *Phys. Rev.*, 172 (3): 924-933, 1968.
- 99 - RAJU, M. K. *Proc. Ind. Acad. Sci. (A)* 22: 150, 1945.
- 100 - STUBICAN, V. & RUSTUM, R. *Am. Miner.*, 46: 32-51, 1961.
- 101 - VEDDER, W. *Am. Miner.* 49: 736-768, 1964.
- 102 - BURNS, R. G. & STRENS, R. G. *Science*, 153: 890-892, 1966.
- 103 - WILKINS, R. W. T. & ITO, J. *Am. Miner.*, 52: 1649-1661, 1967.
- 104 - BRINDLEY, G. W.; BISH, D. L. & WAN, H.-M. *Am. Miner.* 64: 615-625, 1979.
- 105 - RESHETOV, V. A.; TUGUSHEV, R. E. & BURASHINIKOVA, M. M. *J.*

Appl. Chem. 61(12): 2415-2419, 1988.

106 - NATTA, G. & REJNA, A. R. *Acc. Lincei*, 4: 48, 1926.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E PUBLICAÇÕES

Participação em Congressos

- 9º Encontro Regional de Química - São Carlos SP
Apresentado o Trabalho: Estudo Vibracional Através de FT-IR dos Hidróxidos de Níquel e de Magnésio
Autores: Oliveira E. F. & Hase Y.
Local: Universidade de São Carlos - São Carlos SP
Data: 06 a 08 de Dezembro de 1990

- 14ª Reunião Anual da SBQ
Apresentando o Trabalho: Estudo Vibracional de Soluções Sólidas do Tipo $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$
Autores: Hase Y. & Oliveira E. F. de
Local: Caxambu - MG
Data: 15 a 18 Maio de 1991

- 15ª Reunião Anual da SBQ
Apresentando o Trabalho: Investigação da Estrutura Cristalina do Sistema $Mg_xNi_{1-x}(OH)_2$ Baseando-se em Análise de Grupo de Fator
Autores: Hase Y. & Oliveira E. F. de
Local: Caxambu - MG
Data: 27 a 31 Maio de 1992

- 16ª Reunião Anual da SBQ
Apresentando o Trabalho: Análise de Coordenadas Normais dos $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$
Autores: Hase Y. & Oliveira E. F. de
Local: Caxambu - MG
Data: 25 a 29 Maio de 1993

- 18^a Reunião Anual da SBQ

Apresentando o Trabalho: Análise de Coordenadas Normais dos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Autores: Hase Y. & Oliveira E. F. de

Local: Caxambu - MG

Data: 30 de maio a 02 de Junho de 1995

- 18^a Reunião Anual da SBQ

Apresentando o Trabalho: Estudo por Espectroscopia Vibracional de Soluções Sólidas $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$

Autores: Hase Y. & Oliveira E. F. de

Local: Caxambu - MG

Data: 30 de maio a 02 de Junho de 1995.

Publicações

Livros de Resumo

- 14^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

The Vibrational Study of Solid Solutions $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$. Ester Figueiredo de Oliveira & Yoshiyuki Hase.

The Vibrational spectra of the solid solutions, $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ were investigated in the wavenumber region between 4000-40 cm^{-1} using the Fourier transform infrared spectroscopy.

The compounds have been prepared by precipitation from aqueous solutions of Mg:Ni rate 1:2, 1:1 and 2:1. The observed infrared spectral data have been analyzed by considering the site symmetry C_{9v} or its subgroups for the O-H site.

The formation of solid solutions has been confirmed by means of the spectroscopic and X-ray diffraction techniques. (QI-067)

- 15^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

The Investigation of the Structure of Solid Solutions

Mg_{0,33}Ni_{0,67}(OH)₂ Ester Figueiredo de Oliveira & Yoshiyuki Hase

Factor group analysis was applied to understand the observed infrared spectra of the solid solutions

Mg_{0,33}Ni_{0,67}(OH)₂, by considering the possible and simple crystal structure. The observed spectral data of

Mg_{0,33}Ni_{0,67}(OH)₂ (1Mg:2Ni) showed only one large band in the region O-H stretching. The width of the band indicates the possibility of existing of overlapping components.

The results of the factor groups analysis carried out for some simple D_{3d}¹ and C_{2h}¹ structure showed two and six bands, respectively. (FQ-070)

- 16^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Normal Coordinate Analysis of the Optically Active Vibrational Mode of Nickel and Magnesium Hydroxide. Ester Figueiredo de Oliveira & Yoshiyuki Hase.

The vibrational analysis of the optically active vibrations of Mg(OH)₂ and Ni(OH)₂, have been studied by means of their infrared spectra. The wavenumbers were calculated by applications of the Wilson GF matrix method developed for single crystal Shimanouchi et al (*J. Chem. Phys.* **35**: 1597-1612, 1961).

The calculated wavenumbers show a tendency for agreement with the observed wavenumbers. By calculating the eigenvect of the G_{op}^{ca} matrix, it is show that E_u rotational lattice modes couple with translation ones. The M--O interaction force constants 0,70 md/Å² (Mg(OH)₂) and 1,11 md/Å² (Ni(OH)₂) lead to conclusion that the M--O interaction in the M(OH)₂ crystal have been more ionic than covalent character. (FQ-045)

- 18^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
Normal Coordinate of the Optically Active Vibrational of
of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Ester Figueiredo de Oliveira &
Yoshiyuki Hase.

The vibrational analysis of the optically-active internal and lattice vibrations for $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Ni}(\text{OH})_2$, have been studied by Raman and infrared spectroscopies.

The results show that the calculated wavenumbers is in better agreement with the fundamental observed when corrected for anharmonicity ($K_{\text{O-D}} = 1,026 K_{\text{O-H}}$). *Chem. Phys.* 42(1): 296-308, 1965). The interaction between the sites is effective and the metallic ion do not contribute to the internal vibrational.

- 18^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
Vibrational Study of Solid Solutions - $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$.
Ester Figueiredo de Oliveira & Yoshiyuki Hase.

The observed spectral data of $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ showed only one large band in the region O-H stretching. The band shifts between $\text{M}(\text{OH})_2$ were interpreted by considering bond chemistry nature. The graph of the variation of wavenumber O-H stretching with a distance between layer oxygen of the $\text{M}(\text{OH})_2$ has been used to get some empiric role applied in the $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$. (QI-683/2)