

~~Handwritten signature~~
Roy E. Baume
William L. Smith
Yoshio Kawano



APLICAÇÕES DA ANÁLISE POR GRUPO DE FATOR
E DE EFEITOS ISOTÓPICOS NA INTERPRETAÇÃO
DOS ESPECTROS VIBRACIONAIS DE ALGUNS COM
POSTOS POLICRISTALINOS DE LÍTIO.

Inez Valéria Pagotto Yoshida ✓
Tese de Doutorado ✓

1980

Ao Tatsuo,
ã Tatiana,
aos meus pais.

AGRADEÇO

- ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem,
pelo apoio e orientação;
- ao Prof. Dr. Yoshiyuki Hase,
pela sugestão do tema de trabalho
e discussão de alguns aspectos
deste trabalho;
- à FINEP, pelo auxílio financeiro
dado ao Instituto e com o qual
se pode realizar grande parte
deste trabalho;
- e especialmente, aos professores e
amigos que contribuíram com
sugestões, apoio e incentivo.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
I. Introdução	1
II. A Regra do Produto de Teller-Redlich Estendida a Cristais	9
III. Análise por Grupo de Fator	13
IV. Experimental	
1. Preparação dos Compostos	19
2. Espectros	21
V. Resultados e Discussão	
1. Carbonato de Lítio	22
2. Oxalato de Lítio	35
3. Nitrato de Lítio	46
4. Hidróxido de Lítio	54
VI. Conclusões	64
VII. Bibliografia	66
Apêndice 1	A.1
Apêndice 2	A.7
Apêndice 3	A.15
Apêndice 4	A.20

SUMMARY

The infrared and Raman spectra of anhydrous polycrystalline Li_2CO_3 , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, LiNO_3 and LiOH were studied, and the results were interpreted by factor group analysis with the help of isotopic displacement in the exchange of $^6\text{Li} - ^7\text{Li}$ and $\text{H} - \text{D}$, and also by using the relative intensities of the bands.

The vibrational modes of these polycrystalline solids were divided between internal modes of the anion and lattice modes, that comprise the translational modes of the cation and of the anion, and the rotational modes of the anion.

The determination of the magnitudes of splitting of the bands by static or correlation field effects suggested, in any cases, the existence of important interactions for crystal potential function. The existence of these interactions can be confirmed by the relative intensities of the lattice bands in the crystal.

The isotopic effect by the $^6\text{Li} - ^7\text{Li}$ isotopic replacement, permitted us to distinguish the translational modes of the Li^+ ion, in all the compounds studied, and also suggested in some cases, the existence of mechanical coupling between other vibrational modes with those involving the Li^+ ion.

In the case of LiOH , we have many isotopic species and can make a complete assignment of all the crystal vibrational modes. Here, the Teller-Redlich product rule for the crystal vibrations is useful to confirm the assignments.

SUMÁRIO

Revisamos neste trabalho os espectros infravermelho e Raman do Li_2CO_3 , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, LiNO_3 e LiOH policristalinos anidros, e os resultados foram interpretados em função da análise por grupo de fator, com a ajuda dos deslocamentos de frequências por efeitos isotópicos na substituição de ^6Li por ^7Li e de H por D, e também utilizando dados de intensidades relativas das bandas.

Os modos vibracionais destes sólidos policristalinos estudados foram divididos em modos internos ao ânion e modos reticulares, os quais compreendem as translações do ânion e do cátion e as rotações do ânion.

A observação das grandezas dos desdobramentos de bandas pelo efeito do campo estático ou pelo efeito do campo de correlação, permitiu-nos sugerir em alguns casos, algumas interações importantes para a função potencial do cristal. A existência destas interações pode ser confirmada através de uma análise qualitativa das intensidades relativas das bandas reticulares do cristal.

Os deslocamentos de frequências por efeito isotópico na substituição de ^6Li por ^7Li permitiu-nos distinguir os modos translacionais do íon Li^+ , em todos os compostos estudados, bem como sugerir em alguns casos, a existência de acoplamentos mecânicos entre outros modos vibracionais com aqueles envolvendo o íon Li^+ .

No caso do LiOH , onde tivemos um maior número de espécies isotópicas disponíveis, pudemos fazer uma atribuição completa de todos os modos vibracionais do cristal. Neste caso, foi muito útil na confirmação das atribuições, a utilização da regra do produto de Teller-Redlich estendida a cristais.

I. INTRODUÇÃO

No final da década de quarenta começaram a aparecer os primeiros estudos sobre o espectro vibracional em fase sólida, após o estabelecimento das regras de seleção para o cristal, com a introdução da análise por grupo de sítio ou por grupo de fator. Grande parte do desenvolvimento da teoria vibracional neste estado foi devida a Halford⁽¹⁻⁹⁾ e colaboradores.

Desde esta época, já se conhecia e se usava o efeito isotópico no espectro vibracional como mais uma fonte útil de informação na atribuição dos modos vibracionais de moléculas. Os isótopos mais utilizados foram o hidrogênio e o deutério, principalmente devido à excelente razão isotópica entre as frequências dos modos envolvendo estes isótopos, ou seja $\nu(H)/\nu(D)$. Assim, muitas moléculas passaram a ser estudadas na maioria das vezes levando-se em conta seu grupo pontual.

No início da utilização de raios-X para a determinação da estrutura cristalina, houve sérios problemas com vários compostos, principalmente com sais de lítio, devido ao pequeno tamanho do cátion. Então, o interesse pelo estudo vibracional destes sais se acentuou, procurando esclarecer problemas estruturais. Com isto, a aplicação da análise vibracional por grupo de sítio ou por grupo de fator, bem como a utilização de isótopos tiveram interesse crescente.

Usando-se a análise por grupo de fator, podemos dividir os modos vibracionais de um cristal, como por exemplo, de um oxidânion de metal alcalino, em modos internos ao ânion e modos reticulares. Os modos reticulares por sua vez, compreendem os modos translacionais (T') do ânion e do cátion, e os modos rotacionais do ânion (R').

Voltando nossa atenção para os sais de oxi-ânion de metais alcalinos, podemos dizer que são caracterizados por um número de coordenação elevado. Como o cátion é fortemente eletropositivo, as ligações formadas com o oxigênio do ânion, possuem caráter essencialmente iônico.

As vibrações envolvendo metal alcalino-oxigênio, M-O, do poliedro de coordenação podem ser tratadas, numa aproximação, como modos reticulares translacionais do cátion alcalino, ou como modos internos envolvendo a ligação M-O do poliedro em questão. No caso particular de se ter um tetraedro MO_4 , o modo translacional do íon metálico (T^+M) pode ser entendido como estiramento assimétrico, ν_{M-O} , de espécie F_2 , pois neste caso esta é a única espécie vibracional que tem participação do átomo central (M). Para o caso de um octaedro MO_6 , o modo translacional do cátion pode ser tratado como estiramento assimétrico, ν_{M-O} , de espécie F_{1u} , que neste caso é a única que tem participação do átomo central no modo de vibração. Para simplificarmos a apresentação deste trabalho, o modo translacional do íon M^+ no caso do poliedro envolvido ser um tetraedro ou um octaedro, pode também ser expresso simplesmente como ν_{M-O} , estando subentendidas as espécies citadas acima.

Ainda com relação ao oxi-ânion de metal alcalino, as vibrações envolvendo M-O do poliedro de coordenação geralmente são observadas no espectro infravermelho, abaixo de 200 cm^{-1} . Como estas vibrações correspondem a modos reticulares do cristal, e como estes são fortemente influenciados pela estrutura cristalina, tornam-se bastante características para cada cristal.

No caso do metal alcalino ser o lítio, devido ao seu raio iônico relativamente pequeno, (0,60 Å na escala de Pauling), te

mos uma exceção. A coordenação do metal é determinada pelo volume, aparecendo com maior frequência o lítio tetracoordenado. Outra diferença que se acentua no caso do lítio é a sua pequena massa, que associada à tetracoordenação do metal faz com que os modos correspondentes a $\nu\text{Li-O}$ apareçam numa região espectral de fácil acesso, o que estimula a investigação do relacionamento do espectro vibracional com a estrutura cristalina.

Entre os sais simples de lítio, existem basicamente dois tipos de coordenação para o metal: a coordenação tetraédrica, como LiO_4 , e a coordenação octaédrica, como LiO_6 . Em cada uma destas condições os modos translacionais do íon Li^+ , ($T\text{Li}^+$), ou seja, os estiramentos $\nu\text{Li-O}$ correspondentes ao tetraedro ou ao octaedro, aparecem em regiões diferentes do espectro. De um modo geral⁽¹⁰⁻¹²⁾, os $\nu\text{Li-O}$ no caso da coordenação tetraédrica aparecem numa região acima de 300 cm^{-1} . Já no caso da coordenação octaédrica, estes modos aparecem numa região abaixo de 300 cm^{-1} . Existem entretanto^(13,14), alguns poucos compostos onde o lítio tem coordenação tetraédrica, LiO_4 , que apresentam bandas devidas aos modos $\nu\text{Li-O}$ numa região abaixo de 300 cm^{-1} , e outros, onde o lítio tem coordenação octaédrica, LiO_6 , que mostram bandas devidas aos modos $\nu\text{Li-O}$ acima de 400 cm^{-1} .

Assim, a região dos modos translacionais do íon lítio em sais simples envolvendo a ligação Li-O , pode ser usada como um diagnóstico preliminar para se determinar a coordenação do lítio. Baseando-se nas propriedades de simetria dos cristais e na existência de regiões características dos modos $\nu\text{Li-O}$, pode-se usar o espectro vibracional com grande aplicabilidade no desenvolvimento de métodos semiempíricos de análise cristalina. Isto pode ter aplicações importantes no estudo de estruturas cris

talinas de compostos de lítio, por causa da dificuldade de se localizar este metal usando métodos convencionais de raios-X. Estudos como estes já vem sendo feitos, em muitos sais complexos, como $\text{LiX}^{\text{III}}\text{O}_2$, ($\text{X}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, Co, Cr, Rh, Sc}$)⁽¹²⁾ e outros^(14, 15).

Em relação ao efeito isotópico em moléculas, podemos dizer que tem sido muito estudado e já é bem conhecido. Entretanto, poucos dados se tem e pouco se sabe deste efeito em cristais. Embora tenha suas limitações, o deslocamento isotópico é certamente um dos melhores métodos que dispomos para se evidenciar a participação dos átomos envolvidos num modo vibracional, e para confirmar a separação das vibrações num cristal em modos internos e reticulares. Em particular, a regra do produto de Teller-Redlich⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ estendida a cristais, pode ser de grande utilidade, como mais uma fonte de informação, a qual podemos recorrer para tornar mais confiável a atribuição dos modos vibracionais de um cristal.

Em vista disto, procuramos fazer neste trabalho, um estudo vibracional de alguns sólidos policristalinos aplicando a análise por grupo de fator. Daremos uma atenção especial ao efeito isotópico no espectro vibracional, aplicando-se a regra do produto de Teller-Redlich estendida a cristais, quando esta oferecer informações adicionais ao estudo. Escolhemos os isótopos 6 e 7 do íon lítio. Esta escolha se baseou no fato de que tais isótopos são relativamente fáceis de se obter, são de alta pureza isotópica e dão apreciáveis razões entre as frequências dos modos envolvendo o íon Li^+ , ou seja, $\nu(^6\text{Li})/\nu(^7\text{Li})$. Outra vantagem na escolha destes isótopos é o fácil acesso à observação dos modos vibracionais envolvendo o íon lítio, em consequência

da região esperada, já referida anteriormente.

Levando-se em consideração o exposto acima, e considerando-se que um dos objetivos deste trabalho é caracterizar as vibrações translacionais do íon Li^+ através do efeito isotópico na substituição de ^7Li por ^6Li , procuramos escolher compostos que apresentem estrutura cristalina definida, e nos quais os modos vibracionais internos do ânion apareçam numa região do espectro diferente da esperada para os modos translacionais do íon Li^+ , como acontece por exemplo, em Li_2SO_4 ⁽¹⁹⁾ e Li_3PO_4 ⁽²⁰⁻²¹⁾, onde alguns modos internos dos íons SO_4^{2-} ou PO_4^{3-} se encontram na mesma região dos modos translacionais do metal em questão. Outro problema que tentamos evitar é a escolha de sais hidratados, onde muitas bandas correspondentes aos modos vibracionais são alargadas devido à existência de pontes de hidrogênio no sólido, e também por apresentarem modos reticulares da H_2O na região esperada para as vibrações translacionais do íon Li^+ . Um exemplo deste caso é o monooxalato de lítio hidratado, $\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁽²²⁾. Uma outra situação indesejável seria a escolha de cristais com um número relativamente grande de moléculas por cela unitária, ou cristais onde o cátion e/ou o ânion ocupasse mais de um sítio de simetria. Como exemplo destas situações, podemos apresentar o acetilacetonato de lítio, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Li}$ ⁽¹⁴⁾, cujo cristal apresenta vinte e quatro moléculas por cela unitária e quatro diferentes sítios para os átomos de lítio. Em tais situações o espectro vibracional torna-se muito complexo para desenvolvermos os objetivos propostos.

Selecionamos então alguns compostos mais favoráveis para desenvolvermos este estudo, com exemplos de coordenação tetraédrica e octaédrica para o íon Li^+ , onde poderemos observar

os modos translacionais do íon metálico em termos de deslocamentos de frequência por efeito isotópico. Conhecendo-se as razões isotópicas entre as frequências dos modos envolvendo o íon Li^+ , ou seja, $\nu(^6\text{Li})/\nu(^7\text{Li})$, e entre os modos envolvendo o átomo de H (D), quando este participar do composto, ou seja $\nu(\text{H})/\nu(\text{D})$, e tendo-se os valores observados destas razões, poderemos fazer uma atribuição das vibrações do retículo, e também discutir o acoplamento mecânico envolvido no sistema de ligações do cristal.

Sabemos que, dados do espectro vibracional de cristais, em particular frequências dos modos reticulares, são muito importantes juntamente com dados cristalográficos, de espalhamento de nêutrons e dados termodinâmicos, para se obter informações úteis sobre as interações intermoleculares em fase sólida. Outra fonte de informações importantes que temos no espectro vibracional em fase sólida são as intensidades dos modos, particularmente das vibrações reticulares. Isto porque são estas vibrações as que respondem mais diretamente às variações no campo intermolecular.

Entretanto, é bem conhecido que medidas de intensidade absoluta no estado sólido para os espectros infravermelho e Raman são muito difíceis e sujeitas a um erro experimental muito grande. Consequentemente, raríssimos dados são disponíveis na literatura⁽²³⁻²⁵⁾. Pode-se usar então, dados de intensidade relativa com mais segurança na análise de modos reticulares para se obter algumas informações úteis sobre as interações intermoleculares no estado sólido⁽²³⁾.

O modelo mais comumente usado para a interpretação das intensidades das bandas reticulares nos espectros infravermelho e Raman é chamado de "modelo do gás orientado". Neste modelo o

crystal é considerado como constituído de moléculas não interagentes, e o mecanismo que produz a intensidade nas bandas reticulares nos espectros infravermelho e Raman, se baseia na variação da orientação dos tensores dos dipolos moleculares permanentes e da polarizabilidade, respectivamente, produzida pelos movimentos moleculares no cristal⁽²⁶⁻³¹⁾. Por este modelo, o movimento translacional no cristal não deveria produzir tal variação na orientação, e portanto, as translações reticulares teriam intensidade nula nos espectros infravermelho e Raman, enquanto que os movimentos rotacionais produziriam uma variação mais efetiva na orientação dos dipolos moleculares e polarizabilidade. Sendo assim, originariam bandas mais intensas nos espectros infravermelho e Raman. Outra consequência negativa do modelo é que moléculas não polares não teriam bandas vibracionais reticulares no espectro infravermelho, enquanto que moléculas com tensor polarizabilidade esférica não teriam vibrações reticulares rotacionais no espectro Raman.

Este modelo está longe de ser verdade, pois muitos cristais, ainda sendo moleculares, possuem fortes translações nos espectros Raman e infravermelho, e algumas vezes mais fortes que as rotações. Pode-se observar também, vibrações reticulares no espectro infravermelho para moléculas não polares e no espectro Raman para moléculas altamente simétricas.

A grande falha deste modelo, é sem dúvida, a não consideração das interações intermoleculares no cristal, que no caso de cristais iônicos passa a ser ainda mais significativo.

Foi proposta⁽³²⁾ então, uma teoria unificada para estudar as intensidades dos modos vibracionais nos espectros Raman e infravermelho, em cristais moleculares, levando-se em conta o

campo intermolecular atuante sobre o dipolo ou sobre a polarizabilidade da molécula.

Como não dispomos de informações sobre o campo intermolecular atuante sobre o dipolo ou sobre a polarizabilidade dos compostos policristalinos escolhidos neste trabalho, pretendemos usar o modelo da variação das orientações nos tensores dos momentos dipolares e da polarizabilidade, ignorando interações intermoleculares entre eles, simplesmente na tentativa de desenvolvermos uma análise qualitativa, embora grosseira, quando não for possível usarmos um melhor argumento para fazermos a atribuição dos modos reticulares.

Resumindo então os objetivos deste trabalho, pretendemos desenvolver um estudo vibracional em sólidos policristalinos, selecionados entre os compostos mais simples envolvendo a ligação Li-O, como: carbonato de lítio (Li_2CO_3), oxalato de lítio ($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$), nitrato de lítio (LiNO_3) e hidróxido de lítio (LiOH), com as correspondentes variações isotópicas de ^6Li e ^7Li , H e D, nos quais tentaremos caracterizar os modos vibracionais, especialmente os modos reticulares, dando ênfase à aplicação do efeito isotópico nos sólidos policristalinos escolhidos. Usaremos também, quando possível, dados de intensidade relativa dos modos reticulares em função do modelo simplificado exposto, e a regra do produto de Teller-Redlich estendida a cristais no caso específico do LiOH , onde temos um maior número de variedades isotópicas disponíveis.

II. A REGRA DO PRODUTO DE TELLER-REDLICH ESTENDIDA A CRISTAIS

O efeito isotópico tem-se mostrado útil na resolução de muitos problemas, inclusive espectroscópicos, sendo muito difundido no espectro vibracional de moléculas.

Como a troca de um átomo numa molécula por um isótopo do mesmo elemento praticamente não altera a estrutura eletrônica da mesma, não influi na função potencial da molécula. Por causa da diferença das massas, os níveis vibracionais, ou seja, as frequências vibracionais podem ser alteradas e esta alteração obedece algumas regras, dentre as quais é de particular interesse a regra do produto de Teller-Redlich⁽¹⁶⁻¹⁸⁾, que no caso de moléculas isoladas tem sido muito útil na confirmação das atribuições das frequências vibracionais, nas várias espécies de simetria. Esta regra é rigorosamente válida numa aproximação harmônica.

O efeito isotópico em cristais é bem menos difundido que no caso de moléculas. Entretanto, podemos encontrar muitos casos do uso de isótopos como uma fonte de informação auxiliar na identificação de bandas^(11,33-35), ou no estudo do acoplamento intermolecular⁽³⁶⁾. Quanto à aplicabilidade das regras isotópicas estendidas a cristais, nada foi feito até o presente trabalho.

Usando a notação da equação secular, podemos escrever:

$$|\vec{F}\vec{G}| = |\vec{F}| \cdot \mu_1 \cdot \mu_2 \cdots \mu_f = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdots \lambda_f, \text{ onde:}$$

\vec{F} = matriz das constantes de força,

\vec{G} = matriz da energia cinética,

μ_i = recíproco da massa do átomo i ,

λ_i = auto valor da equação secular,

onde $\lambda_i = 4\pi^2 v_i^2 = 4\pi^2 c^2 \omega_i^2$.

Ainda podemos escrever:

$$\left(\frac{\omega'_1 \cdot \omega'_2 \cdots \omega'_f}{\omega_1 \cdot \omega_2 \cdots \omega_f} \right) = \left(\frac{m_1 \cdot m_2 \cdots m_f}{m'_1 \cdot m'_2 \cdots m'_f} \right)^{1/2}, \text{ onde:}$$

ω = número de onda (cm^{-1}),

m_i = massa do átomo i ,

as linhas (') correspondem à espécie isotópica.

Admitindo-se agora um cristal, as vibrações de uma cela primitiva podem ser consideradas como vibrações de uma macromolécula. Quando o vetor onda $\vec{k} = 0$, tem-se três condições de redundância que correspondem aos três modos acústicos de frequência zero. No caso de um cristal contendo N átomos por cela primitiva, esta aproximação corresponde à solução de um determinante secular de ordem $3N - 3$ para as frequências óticas. Como as forças intramoleculares geralmente correspondem às ligações covalentes, e as intermoleculares resultam de forças mais fracas, podemos usar o método de separação de frequências em internas e reticulares, o que nos leva a uma considerável simplificação do problema⁽³⁷⁾.

Portanto, para aplicarmos a regra do produto de Teller-Redlich a cristais, devemos considerar além dos modos internos, os modos rotacionais e translacionais. Então:

$$\frac{\pi\omega'_i \pi\omega'_T \pi\omega'_R}{\pi\omega_i \pi\omega_T \pi\omega_R} = \left(\frac{|\vec{G}'|}{|\vec{G}|} \right)^{1/2}, \text{ onde:}$$

$\pi\omega_i$ = produto dos números de onda correspondentes aos modos internos,

$\pi\omega_T$ = produto dos números de onda correspondentes aos modos translacionais,

$\pi\omega_{R'}$ = produto dos números de onda correspondentes aos modos rotacionais.

As coordenadas de deslocamentos dos átomos nas vibrações podem ser expressas em termos de coordenadas cartesianas, isto é, as matrizes \vec{F} e \vec{G} podem ser expressas em termos destas coordenadas. Então, podemos fatorá-las em função dos modos internos e reticulares. Desprezando-se os termos de interações entre estes modos, podemos escrever o determinante da matriz \vec{G} , da seguinte forma:

$$|\vec{G}| \cong \begin{vmatrix} G_i & 0 & 0 \\ 0 & G_{T'} & 0 \\ 0 & 0 & G_{R'} \end{vmatrix} = |\vec{G}_i| |\vec{G}_{T'}| |\vec{G}_{R'}|$$

Então:

$$\frac{\pi\omega_i' \pi\omega_{T'}' \pi\omega_{R'}'}{\pi\omega_i \pi\omega_{T'} \pi\omega_{R'}} \cong \left(\frac{|\vec{G}_i'| |\vec{G}_{T'}'| |\vec{G}_{R'}'|}{|\vec{G}_i| |\vec{G}_{T'}| |\vec{G}_{R'}|} \right)^{1/2}$$

Considerando-se uma situação limite onde os movimentos de translação ou rotação podem ser convertidos em movimentos oscilatórios de baixa frequência, teremos a relação:

$$\left(\frac{\omega_{T'}' \alpha}{\omega_{T'} \alpha} \right) \cong \left(\frac{M}{M'} \right)^{1/2}, \text{ onde } M = \text{massa total do sítio,}$$

$$\alpha = \text{direções } x, y \text{ ou } z.$$

Do mesmo modo, teremos para as rotações:

$$\left(\frac{\omega_{R'}' \alpha}{\omega_{R'} \alpha} \right) \cong \left(\frac{I}{I'} \right)^{1/2}, \text{ onde } I = \text{momento de inércia,}$$

$$\alpha = \text{direções } x, y \text{ ou } z.$$

Para os modos internos, continua sendo válido a relação:

$$\left(\frac{\omega_i'}{\omega_i} \right) \cong \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{1/2}, \text{ onde } \mu = \text{recíproco das massas dos átomos}$$

$$\text{envolvidos na ligação.}$$

Quando a substituição isotópica não altera a simetria do cristal, esta regra pode ser aplicada às vibrações de todas as espécies de simetria do cristal.

III. ANÁLISE POR GRUPO DE FATOR

As moléculas ou os íons de um sólido se interagem e estão dispostas em orientações relativamente fixas no retículo, sendo o fator responsável pelas diferenças entre os espectros das fases sólido do gasoso. Em consequência, o espectro vibracional de um cristal mostra acentuadas diferenças em relação ao estado gasoso, como por exemplo, uma variação considerável na forma e intensidade das bandas e desdobramento das vibrações fundamentais.

O desdobramento pode ter origem do efeito do campo estático, (desdobramento por grupo de sítio), o qual é uma medida da influência que o ambiente reticular exerce sobre a molécula ou íon, ou do efeito do campo de correlação, que é uma medida das interações entre as vibrações internas das moléculas ou íons da mesma cela unitária do cristal.

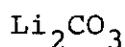
O primeiro método para se deduzir regras de seleção em cristais moleculares foi desenvolvido por Bhagavantam e Venkatarayudu⁽³⁸⁾, o qual leva em conta uma cela unitária como uma super molécula, onde desenvolve a análise vibracional. Halford⁽¹⁾ desenvolveu a análise vibracional baseada no sítio de simetria, que embora útil, não é um tratamento exato. Mais tarde, Hornig⁽⁴⁾ e Winston e Halford⁽⁶⁾ desenvolveram a análise por grupo de fator incluindo o acoplamento intermolecular no tratamento do sítio de simetria. O resultado desta última é análogo ao obtido por Bhagavantam e Venkatarayudu, com uma vantagem em relação a esta, de permitir uma melhor visualização dos modos vibracionais encontrados no cristal.

Para uma análise vibracional completa é necessário o exame de um monocristal com luz polarizada ao longo dos eixos cris

talográficos. Entretanto podemos obter muitas informações a partir de um espectro do sólido policristalino, pois na realidade o espectro observado é uma média de todas as orientações.

Para desenvolvermos a análise vibracional no estado sólido optamos pelo método de correlação⁽³⁹⁾, pois é o método mais prático de se usar a análise por grupo de fator, desenvolvida por Hornig⁽⁴⁾ e Winston e Halford⁽⁶⁾. Neste método a estrutura cristalina da amostra deve ser conhecida. Caso isto não seja possível, podemos admitir uma estrutura e fazermos previsões quanto ao número e atividade das vibrações, que no final podem ser comparadas com aquelas observadas. A cela usada é a de Bravais, que pode ser obtida de informações cristalográficas da literatura. A posição de equilíbrio de cada átomo no cristal está sobre um sítio de simetria característica, cujo grupo deve ser um subgrupo do grupo pontual e também do grupo de fator do cristal.

Ilustraremos o método de correlação para o carbonato de lítio.



O carbonato de lítio⁽⁴⁰⁾ possui grupo espacial $C2/c \equiv C_{2h}^6$, com um número de moléculas na cela de Bravais (Z^B) igual a dois, $Z^B = 2$. Pertence ao sistema monoclinico. Neste cristal a cela de Bravais possui quatro íons Li^+ equivalentes e dois íons CO_3^{2-} também equivalentes.

Os dados cristalográficos⁽⁴¹⁾ mostram os seguintes grupos de sítios possíveis para o grupo de fator C_{2h}^6 : $4C_1$ (2); C_2 (2); C_1 (4).

Assim, os quatro íons Li^+ equivalentes se encontram num

sítio com simetria C_1 , enquanto que os dois íons CO_3^{2-} estão num sítio com simetria C_2 . Desde que os sítios das espécies equivalentes no cristal são conhecidos, podemos correlacioná-los com o grupo de fator. As espécies que se correlacionam devem possuir a mesma representação irredutível.

Podemos descrever, por exemplo, o deslocamento dos íons Li^+ no retículo como movimentos paralelos aos eixos x , y ou z . Com esta descrição simplificada podemos admitir para o deslocamento dos íons Li^+ paralelos ao eixo z , o mesmo caráter que a translação na direção z .

Então, podemos construir as seguintes tabelas:

1. Vibrações reticulares

a. Modos translacionais

a.1. Íons Li^+ (sítio C_1).

Correlação: $C_1 \rightarrow C_{2h}$

f^γ	t^γ	espécie γ do sítio C_1	\rightarrow	espécie ξ do grupo de fator C_{2h}	C_ξ	a_ξ	a_γ
12	(T_x, T_y, T_z)	A	\rightarrow	A_g	1	3	3
			\rightarrow	B_g	1	3	3
			\rightarrow	A_u	1	3	3
			\rightarrow	B_u	1	3	3
$\Gamma_{Li^+}^{Trans.} = 3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u$							

onde: f^γ = grau de liberdade vibracional em cada espécie γ para um conjunto equivalente de átomos,

t^γ = translações da espécie γ ,

C_ξ = degenerescência de cada espécie ξ do grupo de fator,

a_γ = grau de liberdade de cada uma das espécies γ do sítio, que contribuem às espécies ξ do grupo de fator ($a_\xi = \sum a_\gamma$).

a.2. Ions CO_3^{2-} (sítio C_2)

Correlação: $C_2 \rightarrow C_{2h}$

f^γ	t^γ	espécie γ do sítio C_2	espécie ξ do grupo de fator C_{2h}	C_ξ	$a_\xi = a_A + a_B$
2	T_z	A	A_g	1	$1 = 1 + 0$
			B_g	1	$2 = 0 + 2$
			A_u	1	$1 = 1 + 0$
4	T_x, T_y	B	B_u	1	$2 = 0 + 2$
$\Gamma_{\text{Transl.}}^{\text{CO}_3^{2-}} = A_g + 2B_g + A_u + 2B_u$					

Portanto, as vibrações reticulares de natureza translacional tem a seguinte representação:

$$\Gamma_{\text{Transl.}}^{\text{cristal}} = 4A_g + 5B_g + 4A_u + 5B_u$$

Mas, os modos acústicos tem a representação:

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

Eliminando estes modos, ficamos com a seguinte representação para os modos reticulares óticos, de natureza translacional:

$$\Gamma_{\text{Ret.Transl.}}^{\text{cristal}} = 4A_g + 5B_g + 3A_u + 3B_u$$

b. Modos libracionais ou rotacionais

Analogamente às translações, admitimos que as rotações do íon CO_3^{2-} em torno dos eixos x , y e z tenham o mesmo caráter

que as rotações R_x , R_y e R_z , respectivamente.

Correlação: $C_2 \rightarrow C_{2h}$

f_R^Y	R^Y	espécie γ do sítio C_2	espécie ξ do grupo de fator C_{2h}	C_ξ	$a_\xi = a_A + a_B$
			A_g	1	$1 = 1 + 0$
2	R_z	A	B_g	1	$2 = 0 + 2$
4	R_x, R_y	B	A_u	1	$1 = 1 + 0$
			B_u	1	$2 = 0 + 2$
$\Gamma_{\text{Rotac.}}^{\text{cristal}} = A_g + 2B_g + A_u + 2B_u$					

onde: f_R^Y = grau de liberdade rotacional para cada espécie γ de um conjunto equivalente de átomos,

R^Y = rotações da espécie γ .

As vibrações reticulares para o Li_2CO_3 tem então a seguinte representação:

$$\Gamma_{\text{Ref.}}^{\text{Li}_2\text{CO}_3} = \Gamma_{\text{Transl.}}^{\text{cristal}} + \Gamma_{\text{Rotac.}}^{\text{cristal}}$$

$$\Gamma_{\text{Ref.}}^{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 5A_g + 7B_g + 4A_u + 5B_u$$

2. Vibrações internas do íon CO_3^{2-} .

O método de correlação pode ser usado para encontrar as vibrações internas levando-se em conta o sítio ou o grupo de fator do íon CO_3^{2-} .

O número de vibrações internas do íon CO_3^{2-} pode ser obtido usando-se a simetria molecular D_{3h} do íon livre.

As vibrações moleculares serão então correlacionadas às espécies do sítio C_2 e estas às espécies do grupo de fator C_{2h} ,

como segue:

f^Y	t^Y	Grupo Pontual D_{3h}	Grupo de sítio C_2	Grupo de fator C_{2h}	C_ξ	$a_\xi = a_{A_1'} + a_{A_2''} + a_{E'}$		
2	1	A_1'	\longrightarrow	A	\longrightarrow	A_g	1	$3 = 1 + 0 + 2$
2	1	A_2''	\longrightarrow	B	\longrightarrow	B_g	1	$3 = 0 + 1 + 2$
4	2	E'	\longrightarrow		\longrightarrow	A_u	1	$3 = 1 + 0 + 2$
					\longrightarrow	B_u	1	$3 = 0 + 1 + 2$

$$\Gamma_{\text{internas}}^{\text{CO}_3^{2-}} = 3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u$$

Portanto, os modos vibracionais total para o cristal, que é a somatória dos modos reticulares mais os internos, tem a seguinte representação:

$$\Gamma_{\text{ViBr.Total}}^{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 8A_g + 10A_g + 7A_u + 8B_u$$

Devemos ter no final $3N - 3$ graus de liberdade vibracional neste cristal. Como $N = 12$, $3N - 3 = 33$, o que confirma os dados obtidos.

Este método por ser o mais simples e ainda por permitir uma melhor visualização do resultado final, será utilizado para os demais compostos estudados neste trabalho.

IV. EXPERIMENTAL

1. Preparação dos compostos

1.1. Carbonato de lítio

Obtivemos o ${}^7\text{Li}_2\text{CO}_3$ (abundância natural, ${}^7\text{Li} = 92,58\%$, ${}^6\text{Li} = 7,42\%$) pela reação de ${}^7\text{LiOH}$ com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (42). Após a completa remoção da amônia, filtramos o produto a quente, recristalizamos em solução aquosa e em seguida secamos a vácuo, com um aquecimento de aproximadamente 333 K.

Obtivemos o ${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ a partir de ${}^6\text{Li}$ (${}^6\text{Li} = 95,6\%$, ${}^7\text{Li} = 4,4\%$) metálico, (gentilmente cedido pela Profa. Dra. Carol H. Collins), usando-se o mesmo procedimento anterior.

Examinamos a pureza dos compostos com HCl 0,1 N, usando como indicador fenolftaleína e verde de bromo cresol.

1.2. Oxalato de lítio

Obtivemos o oxalato de lítio pela reação de quantidades aproximadamente estequiométricas da correspondente espécie isotópica de LiOH com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução, com um pH final cerca de 5,5. Recristalizamos o produto de solução aquosa e secamos a vácuo, a uma temperatura de aproximadamente 353 K, na presença de P_2O_5 .

Examinamos a pureza dos compostos por permanganometria com KMnO_4 0,1 N.

1.3. Nitrato de lítio

Obtivemos o nitrato de lítio pela reação em solução, de quantidades estequiométricas da correspondente espécie isotópica do Li_2CO_3 , e HNO_3 . Recristalizamos o produto de solução a-

quosa, secamos inicialmente a vácuo a uma temperatura de 393 K, e finalmente à temperatura de 473 K. Estocamos o produto resultante em ampola selada em atmosfera de N₂ seco.

Examinamos a pureza dos compostos através da titulação do HNO₃ obtido, passando o sólido através de uma resina Amberlite IR-120.

1.4. Hidróxido de lítio

Obtivemos o hidróxido de lítio a partir do correspondente isótopo de Li metálico em água. Recristalizamos o produto e em seguida secamos a 373 K sob vácuo.

Obtivemos os derivados deuterados por reações de troca com D₂O, e secamos o produto do mesmo modo que o anterior.

Analisamos a pureza dos produtos, ^{6,7}LiOH, por dosagem com HCl 0,1 N.

2. Resultados da Análise Química dos Compostos

Os resultados das análises químicas dos compostos acima citados são os seguintes:

Composto	% CO ₃ ²⁻	
	esperada	observada
⁷ Li ₂ CO ₃	81,21	80,9
⁶ Li ₂ CO ₃	83,20	83,0
⁷ Li ₂ C ₂ O ₄	86,38	85,9
⁶ Li ₂ C ₂ O ₄	87,90	87,4
⁷ LiNO ₃	89,93	89,5
⁶ LiNO ₃	91,10	90,3
⁷ LiOH	71,01	70,3
⁶ LiOH	73,73	73,1

3. Espectros

Obtivemos os espectros Raman para os compostos $^{6,7}\text{LiNO}_3$ e $^{6,7}\text{Li}_2\text{CO}_3$, na região de 4000 a 50 cm^{-1} , com um espectrômetro Jarrel-Ash modelo 25-300, usando para a excitação um laser de íon Ar^+ da Spectra Physics Modelo 165, com linhas de 488,0 nm e 514,5 nm, (gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Oswaldo Sala). Para os demais compostos, obtivemos os espectros Raman na mesma região e com um laser idêntico ao acima citado, usando um espectrômetro Cary Modelo 82. As amostras foram contidas sob vácuo, em tubo selado de vidro pirex com diâmetro externo de aproximadamente 3 mm. Nos casos de $^{6,7}\text{LiOH}$ usamos a técnica de pastilha vedada ao ar e manipulada sob atmosfera de N_2 seco. Não tomamos precaução extra quanto à calibração dos espectrofotômetros, pois os espectros de CCl_4 , periodicamente obtidos, foram concordantes com a literatura.

Obtivemos os espectros infravermelho num espectrofotômetro Perkin-Elmer Modelo 180, usando emulsão de fluorolube ou nujol entre placas de CsI ou polietileno, na região de 4000 a 180 cm^{-1} . Para os compostos $^{6,7}\text{Li}_2\text{CO}_3$, $^{6,7}\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e $^{6,7}\text{LiNO}_3$ obtivemos também espectros na região de 250 a 50 cm^{-1} , num aparelho idêntico ao anterior, equipado com extensão a baixas frequências, (gentilmente cedido pelo Prof. Dr. R.S. Katiyar). As amostras foram manipuladas em atmosfera de N_2 seco. O aparelho foi calibrado de 4000 a 500 cm^{-1} com indeno⁽⁴³⁾, e de 500 a 180 cm^{-1} com vapor de água⁽⁴⁴⁾.

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentaremos aqui, os resultados da análise por grupo de fator, e os dados que obtivemos dos espectros infravermelho e Raman para os compostos estudados. Desenvolveremos a discussão destes resultados separadamente para cada composto.

1. Carbonato de lítio

1.1. Estrutura cristalina e análise por grupo de fator

Dados cristalográficos⁽⁴⁰⁾ indicam para o cristal monoclinico do Li_2CO_3 um grupo espacial $C2/c \equiv C_{2h}^6$, com duas moléculas por cela de Bravais ($Z^B = 2$). Existem quatro íons Li^+ equivalentes num sítio C_1 e dois íons CO_3^{2-} equivalentes num sítio C_2 .

Como resultado final da análise por grupo de fator, temos:

C_{2h}	N	T	T'		R' CO_3^{2-}	n CO_3^{2-}	Atividade
			Li^+	CO_3^{2-}			
A_g	8	0	3	1	1	3	R
B_g	10	0	3	2	2	3	R
A_u	8	1	3	1	1	3	IV
B_u	10	2	3	2	2	3	IV

onde: N = número de modos totais da espécie,

T = número de modos acústicos,

T' = número de modos translacionais,

R' = número de modos rotacionais,

n = número de modos internos,

R = espécie ativa no espectro Raman,

IV = espécie ativa no espectro infravermelho.

1.2. Interpretação dos espectros

1.2.1. Vibrações internas do íon CO_3^{2-}

As vibrações internas do íon CO_3^{2-} no carbonato de lítio policristalino encontram-se na Tabela 1, juntamente com a tentativa de atribuição.

Estas vibrações já foram previamente estudadas por Buijs e Schutte⁽⁴⁵⁾, levando-se em conta o desdobramento por efeito do grupo de sítio, e por Brooker e Bates⁽⁴⁶⁾ levando-se em conta o desdobramento por grupo de fator ou desdobramento pelo campo de correlação.

O íon CO_3^{2-} livre tem simetria D_{3h} com os seguintes modos fundamentais: $\nu_1(A_1')$ em 1090 cm^{-1} , correspondente ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{CO}_3)$; $\nu_2(A_2'')$ em 860 cm^{-1} , correspondente à deformação fora do plano $\omega(\text{CO}_3)$; $\nu_3(E')$ em 1400 cm^{-1} , correspondente ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_3)$ e $\nu_4(E')$ em 700 cm^{-1} , correspondente à deformação de ângulo $\delta(\text{CO}_2)$.

A situação do íon CO_3^{2-} no retículo cristalino do Li_2CO_3 altera sensivelmente as frequências dos modos fundamentais, em relação ao íon livre, bem como mostra o efeito do desdobramento pelo campo de correlação.

Observamos na região de ν_1 uma banda intensa em 1091 cm^{-1} , de espécie A_g ativa no Raman, e uma banda de intensidade média no infravermelho em 1088 cm^{-1} de espécie A_u , evidenciando assim o desdobramento pelo efeito do campo de correlação nesta região. Na região de ν_2 observamos uma banda forte em 865 cm^{-1} , ativa no infravermelho, correspondente à espécie B_u . A componente B_g , ativa no Raman, não foi observada por nós. Nesta mes

ma região assinalamos no espectro infravermelho, uma absorção em 847 cm^{-1} correspondente à deformação fora do plano do íon $^{13}\text{CO}_3^{2-}$. Esta banda foi confirmada por estudos de substituição isotópica⁽⁴⁷⁾.

Se admitirmos um desdobramento de bandas pelo efeito do campo estático (grupo de sítio), devemos esperar duas componentes para ν_3 ativas no Raman e no infravermelho. Se admitirmos um desdobramento de bandas pelo efeito de correlação (grupo de fator), devemos esperar duas componentes ν_3 ativas no Raman e duas no infravermelho.

Buijs e Schutte⁽⁴⁵⁾ observam duas bandas no espectro infravermelho, atribuídas as duas componentes de ν_3 , esperadas pelo desdobramento do grupo de sítio.

Observamos na região de ν_3 somente uma componente ativa no Raman, em 1461 cm^{-1} , e duas componentes ativas no infravermelho em 1501 e 1425 cm^{-1} . Poderíamos pensar na banda em 1461 cm^{-1} como sendo as componentes A_g e B_g acidentalmente degeneradas, e na banda de 1425 cm^{-1} como sendo as componentes A_u e B_u , também acidentalmente degeneradas. A banda em 1501 cm^{-1} poderíamos explicar de duas maneiras:

1a.) Se admitirmos um pequeno desdobramento pelo efeito do campo de correlação na região de ν_3 , as componentes A_u , B_u ativas no infravermelho estariam na região de aproximadamente 1460 cm^{-1} . Nesta região poderiam existir duas possibilidades de bandas de combinação, em função das atribuições das componentes ν_4 , correspondentes a $\nu_4(\text{IV}) + \nu_4(\text{R})$, ou seja: $747 + 722 = 1469 \text{ cm}^{-1}$ e $711 + 741 = 1452 \text{ cm}^{-1}$, que poderiam ser de espécies A_u ou B_u , dependendo da atribuição feita na região de ν_4 . Haveria ressonância de Fermi, com uma destas bandas de combinação, aparec-

do uma banda em 1425 cm^{-1} e outra em 1501 cm^{-1} , restando a componente de ν_3 que não apresentou ressonância em 1460 cm^{-1} . Podemos explicar a alta intensidade da banda em 1501 cm^{-1} , se admitirmos uma forte ressonância de $\nu_4 + \nu_4$, o que indica que os níveis não perturbados de ν_3 (A_u ou B_u) e da correspondente espécie de $\nu_4 + \nu_4$ são muito próximos em frequência. Outra explicação que podemos dar da alta intensidade desta banda é o abaixamento da linha base provocado pela componente ν_3 que é uma banda larga. O fato de não observarmos a componente de ν_3 que não apresentou ressonância, em 1460 cm^{-1} , não invalida esta hipótese, pois pode ter sido obscurecida pelo envelope da banda larga em 1425 cm^{-1} .

2a.) Estudos simultâneos⁽⁴⁶⁾ na região do infravermelho usando as técnicas de transmissão em filme fino, reflectância interna múltipla (MIR) e de reflexão especular polarizada (PSR), assim como estudos do espectro Raman, indicam que na região de ν_3 para o carbonato de lítio, os modos A_g e B_g , assim como A_u e B_u , são acidentalmente degenerados, e que podem ocorrer bandas adicionais de absorção na região entre 1440 e 1620 cm^{-1} no espectro de transmissão em filme fino, causadas por modos LO e várias misturas de modos TO + LO, (LO = modo longitudinal ótico e TO = modo transversal ótico). Os autores⁽⁴⁶⁾ observam na região de ν_3 uma componente ativa no Raman em 1459 cm^{-1} , atribuídas como sendo as espécies A_g e B_g , acidentalmente degeneradas, e duas componentes no espectro de transmissão no infravermelho em 1430 e 1500 cm^{-1} , atribuídas aos modos A_u , B_u , acidentalmente degenerados e a misturas das componentes TO + LO dos modos A_u e B_u , respectivamente.

Pelas técnicas acima referidas, observa-se que há uma se

paração excepcionalmente grande entre os modos TO e LO para as componentes ν_3 do íon CO_3^{2-} no carbonato de lítio. Isto indica que $\partial\mu/\partial Q_3$, (derivada do momento dipolar em relação à coordenada normal Q_3 , referente a ν_3), deve ser grande. Consequentemente, deve haver um grande desdobramento pelo efeito do campo de correlação⁽⁴⁸⁾ nesta região, pois este é proporcional a $(\partial\mu/\partial Q_3)^2$, indicando que o principal mecanismo que opera para o desdobramento da banda ν_3 é o acoplamento dipolar⁽⁴⁹⁾.

Então, podemos admitir que a frequência em 1425 cm^{-1} corresponde aos modos A_u , B_u acidentalmente degenerados, e a frequência em 1461 cm^{-1} corresponde aos modos A_g , B_g , também acidentalmente degenerados. Podemos atribuir deste modo, a banda em 1501 cm^{-1} como misturas das componentes TO + LO das espécies A_u e B_u . Portanto, teremos nestas condições, um pequeno desdobramento pelo efeito do campo estático, e um grande desdobramento pelo efeito do campo de correlação. Esta situação é análoga à observada para as componentes ν_3 do íon ClO_3^- , num estudo do espectro vibracional polarizado de KClO_3 ⁽⁵⁰⁾. Vale salientar que o Li_2CO_3 e o KClO_3 pertencem à mesma classe cristalina (C_{2h}) e possuem dois ânions por cela unitária.

Estudos anteriores^(45,46) mostram na região de ν_4 , duas bandas ativas no Raman e duas ativas no infravermelho.

Embora não possamos fazer uma atribuição definitiva dos modos internos do íon CO_3^{2-} no Li_2CO_3 , sem dados de espectros de polarização em monocristais, na região de ν_4 isto é particularmente difícil. Entretanto, existem dois pares possíveis de desdobramentos g-u que podemos discutir, conforme exposto na página seguinte.

Para as alternativas 1 e 2 temos $\Delta_{CC} > \Delta_S$, enquanto que

para 3 e 4 temos $\Delta_s > \Delta_{cc}$.

Alternativas	A_g (cm ⁻¹)	A_u (cm ⁻¹)	B_g (cm ⁻¹)	B_u (cm ⁻¹)	Δ_{cc} (cm ⁻¹)	Δ_s (cm ⁻¹)
1	747	722	711	741	25-30	9
2	711	741	747	722	25-30	9
3	711	722	747	741	6-11	27
4	747	741	711	722	6-11	27

(onde Δ_{cc} = desdobramento pelo efeito do campo de correlação e Δ_s = desdobramento pelo efeito do campo de sítio).

Observando que ν_3 é a banda mais intensa no espectro infravermelho, e que intensidade⁽²³⁾ também é proporcional a $(\partial\mu/\partial Q_3)^2$, deveríamos esperar que o desdobramento pelo efeito do campo de correlação seguisse a mesma ordem que a intensidade observada, ou seja: $\nu_3 > \nu_2 > \nu_1 > \nu_4$.

Parece-nos assim, que a atribuição correta deva corresponder às alternativas 3 ou 4, ou seja, parece-nos que o efeito do campo estático, ou de sítio, é maior que o do campo de correlação para estes modos de deformação do íon CO_3^{2-} , independente da atribuição escolhida (3 ou 4). Isto é reforçado pela baixa intensidade das componentes ν_4 em relação a ν_3 . Portanto, podemos dizer que embora a interação do tipo dipolo-dipolo possa ser o termo mais importante na função potencial do cristal, determinando os desdobramentos, outros fatores tais como a interação entre átomo-átomo não ligados possam também ser importantes, especialmente para as transições com menor intensidade, que é o caso de ν_4 .

1.2.2. Vibrações translacionais do íon Li^+

As vibrações translacionais do íon Li^+ tem a seguinte re pre sen ta ç ã o :

$$\Gamma_{\text{Transl.}}^{\text{Li}^+} = 3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u.$$

Esperamos portanto, seis modos ativos no Raman e seis a t i v o s no infravermelho.

Os modos vibracionais envolvendo Li-O geralmente são e s t u d a d o s por espectroscopia infravermelho onde são relativamente intensos. Usamos os deslocamentos de frequência resultantes da substituição de ^6Li por ^7Li para confirmar as atribuições destes modos.

Considerando a coordenação tetraédrica para o íon Li^+ no Li_2CO_3 , esperamos encontrar os modos translacionais deste íon na região de $550\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, como usualmente ocorre^(10,11).

Tarte^(10,11) já havia mencionado a existência de quatro bandas ativas no infravermelho correspondentes às vibrações reticulares envolvendo o íon Li^+ , ou ao estiramento assimétrico do tetraedro LiO_4 , considerando as razões isotópicas $\nu(^6\text{Li})/\nu(^7\text{Li})$.

Entretanto, bandas envolvendo Li-O não foram anteriormente observadas no espectro Raman⁽⁴⁶⁾, onde as intensidades destas são muito mais fracas que a dos modos internos.

Observamos neste trabalho⁽⁵¹⁾ quatro bandas ativas no e s p e c t r o Raman e quatro ativas no espectro infravermelho que mostram deslocamentos de frequência por efeito isotópico, com razões $\nu(^6\text{Li})/\nu(^7\text{Li})$ próximas as esperadas pela razão $\left| \frac{m(^7\text{Li})}{m(^6\text{Li})} \right|^{1/2} = 1.080$. Podem ser vistas na Tabela 1. Então, estas quatro bandas observadas na região de $530\text{ a }380\text{ cm}^{-1}$ no infravermelho, correspondem na realidade, as seis bandas $(3A_u +$

+ $3B_u$) translacionais esperadas do íon Li^+ , sendo então duas delas acidentalmente degeneradas, visto que na região de frequências menores que 380 cm^{-1} , nenhuma outra banda mostra deslocamento isotópico pela substituição de 6Li por 7Li (52). O mesmo argumento é válido com relação ao espectro Raman, ou seja, as quatro bandas observadas na região de 550 a 370 cm^{-1} devem corresponder as seis bandas esperadas (52). Na região correspondente aos modos translacionais do íon Li^+ não podemos fazer atribuições das respectivas espécies com as informações que dispomos, a não ser diferenciarmos modos g de modos u.

Como as bandas na região das translações do íon Li^+ são largas, evidentemente o erro experimental na leitura dos máximos se acentua. Portanto, a degenerescência acidental corresponde na realidade a uma coincidência no valor da frequência para mais de um modo vibracional, ou a uma situação na qual os modos esperados se encontram muito próximos em frequência, de tal forma que por limitação experimental são difíceis de serem resolvidos.

Os valores das razões isotópicas observadas para os modos internos do íon CO_3^{2-} , indicam que não existe um acoplamento significativo entre estes modos com os translacionais do íon Li^+ no retículo do Li_2CO_3 .

1.2.3. Vibrações reticulares do íon CO_3^{2-}

As vibrações reticulares do íon CO_3^{2-} apresentam as seguintes representações:

$$\text{Modos Translacionais: } \Gamma_{\text{Transl.}}^{CO_3^{2-}} = A_g + 2B_g + A_u + 2B_u ,$$

$$\text{Modos Rotacionais: } \Gamma_{\text{Rotac.}}^{CO_3^{2-}} = A_g + 2B_g + A_u + 2B_u .$$

Como a massa do íon CO_3^{2-} é consideravelmente maior do que a do íon Li^+ , podemos considerar as vibrações translacionais ativas no infravermelho como acústicas. Portanto,

$$\Gamma_{\text{Transl.}}^{\text{CO}_3^{2-}} = A_g + 2B_g.$$

As frequências correspondentes aos modos reticulares podem ser vistas na Tabela 1, juntamente com uma tentativa de atribuição.

Observamos no espectro infravermelho três bandas incluindo um ombro, e no espectro Raman seis bandas, sendo que quatro delas já haviam sido observadas no ${}^7\text{Li}_2\text{CO}_3$, por Brooker e Bates⁽⁴⁶⁾. Podemos notar que nenhuma destas bandas ativas no infravermelho ou Raman, mostram deslocamentos consideráveis de frequência por substituição isotópica de ${}^6\text{Li}$ por ${}^7\text{Li}$. Portanto, podemos concluir que todas estas frequências devem ser atribuídas às vibrações reticulares do íon CO_3^{2-} , mesmo porque o número de bandas observadas concorda com o número de bandas esperadas para as reticulares deste íon⁽⁵²⁾. Isto vem reforçar o fato de que as seis bandas ativas no Raman e as seis ativas no infravermelho para os modos translacionais do íon Li^+ , devem ser atribuídas na região de 550 a 370 cm^{-1} .

Podemos também dizer, que não existem interações significativas entre os modos reticulares do íon CO_3^{2-} com os modos reticulares do íon Li^+ , pois não observamos deslocamentos consideráveis de frequências pela substituição isotópica de ${}^6\text{Li}$ por ${}^7\text{Li}$, nas vibrações reticulares do ânion em questão.

Normalmente, os modos rotacionais produzem grandes variações nas orientações dos dipolos moleculares e nas polarizabilidades, e portanto, podemos esperar que dêem origem a bandas ativas no infravermelho ou Raman mais intensas que os modos

translacionais⁽²³⁾. Como os modos translacionais do íon CO_3^{2-} são ativos somente no espectro Raman, e partindo do pressuposto que devem ser os menos intensos, podemos diferenciá-los dos modos rotacionais, conforme a Tabela 1.

Podemos calcular o momento de inércia (I) para o íon CO_3^{2-} , ao longo dos eixos x, y ou z, a partir de dados cristalográficos⁽⁴⁰⁾. Existe a seguinte relação: $I_y < I_x \ll I_z$. Assumindo que as constantes de força dos modos rotacionais em torno dos eixos x, y e z não sejam muito diferentes, podemos dizer que o quadrado das respectivas frequências rotacionais são inversamente proporcionais ao momento de inércia relativo aos eixos correspondentes. Assim, esperamos que o movimento em torno do eixo rotacional R_z seja o modo rotacional de menor frequência, desde que o momento de inércia nesta direção é muito maior que os demais. O modo rotacional em torno de R_y será o de maior frequência. Cada um dos modos rotacionais em torno de R_x , R_y e R_z terão suas componentes desdobradas devido ao acoplamento dos dois íons CO_3^{2-} na cela unitária do cristal (movimentos em fase e fora de fase, conforme o Apêndice 1).

Analisando os esquemas dos modos rotacionais aproximados, mostrados no apêndice 1, para os íons CO_3^{2-} na cela unitária do cristal, podemos observar que as intensidades relativas esperadas para estes modos, provavelmente sigam a ordem: $B_g(R_x) > A_g(R_y) > B_g(R_z)$ e $B_u(R'_x) > B_u(R'_z) > A_u(R'_y)$. Chegamos a esta conclusão baseando-nos na variação da polarizabilidade e do momento dipolar com o deslocamento dos átomos, nos movimentos dos íons. Na realidade, concluimos uma ordem diferente da esperada pela análise em função dos momentos de inércia feita anteriormente. Como ambos os modelos são aproximados, e como a análise

em função das intensidades relativas parece ser a mais grosseira, já que não prevê interações intermoleculares entre os íons, optamos pela primeira atribuição.

Analisando os esquemas dos modos translacionais do íon CO_3^{2-} , mostrados no apêndice 1, poderíamos esperar que no espectro Raman estes modos tivessem intensidades muito fracas. Entretanto, observamos os três modos esperados, sendo que um deles tem intensidade média, o que comprova a existência de forças intermoleculares consideráveis agindo sobre os íons CO_3^{2-} no retículo do Li_2CO_3 , provocando variações diferentes na polarizabilidade dos íons, em função do eixo translacional em questão.

Infelizmente, como nosso modelo de análise é muito limitado, não foi possível diferenciarmos as espécies translacionais discutidas acima.

Tabela 1

Frequências Vibracionais, em cm^{-1} , do Carbonato de Lítio^(*).

${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$		${}^7\text{Li}_2\text{CO}_3$		$\nu({}^6\text{Li})/\nu({}^7\text{Li})$	Atribuição ^(**)
IV	R	IV	R		
1839 sh,vw		1838 sh,vw		1.001	$(\nu_1 + \nu_4)$
1809 w		1807 w		1.001	$(\nu_1 + \nu_4)$
1501 br,vs		1501 br,vs		1.000	ver texto
	1462 w		1461 w	1.001	$\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_3)(\nu_3), A_g, B_g$
1433 br,vs		1425 br,vs		1.006	$\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_3)(\nu_3), A_u, B_u$
	1092 s		1091 s	1.001	$\nu_s(\text{CO}_3)(\nu_1) A_g$
1090 m		1088 m		1.002	$\nu_s(\text{CO}_3)(\nu_1) A_u$
865 s		865 s		1.000	$\omega(\text{CO}_3)(\nu_2) B_u$
847 sh,m		847 sh,m		1.000	ver texto
	748 w		747 w	1.001	$\delta(\text{CO}_2)(\nu_4),$ ver texto
741 m		741 m		1.000	
723 sh,w		722 sh,w		1.001	
	713 vw		711 w	1.003	T'(Li ⁺)
	547 vw		513 vw	1.066	
523 br,s		496 br,s		1.054	
	518 vw		486 vw	1.066	
465 sh,m		434 sh,m		1.071	
	459 vw		433 vw	1.060	
442 br,m		412 br,m		1.073	
408 sh,m		380 sh,m		1.074	
	402 vw		375 vw	1.072	
	277 w		275 w	1.007	
254 m		254 m		1.000	T'(CO ₃ ²⁻)
	220 vw		220 vw	1.000	R'(CO ₃ ²⁻)(R' _y), A _u
	196 s		192 s	1.021	T'(CO ₃ ²⁻)
	160 s		157 s	1.019	R'(CO ₃ ²⁻)(R' _y), A _g
141 s		140 s		1.007	R'(CO ₃ ²⁻)(R' _x), B _g
134 sh,w		133 sh,w		1.008	R'(CO ₃ ²⁻)(R' _x), B _u
	130 m		128 m	1.016	R'(CO ₃ ²⁻)(R' _z), B _u
	99 vs		97 vs	1.021	T'(CO ₃ ²⁻)
					R'(CO ₃ ²⁻)(R' _z), B _g

Tabela 1. Continuação

(*) Todas as frequências foram medidas com resolução de $1-2 \text{ cm}^{-1}$, com exceção das bandas largas e do espectro infravermelho abaixo de 250 cm^{-1} , que podem ter resolução até de 5 cm^{-1} .

onde: vs = muito forte, s = forte, m = média, w = fraca, vw = muito fraca, sh = ombro e br = larga.

(**) onde: ν = estiramento (s = simétrico, ass = assimétrico), δ = deformação de ângulo, ω = deformação fora do plano, T' = modo translacional e R' = modo rotacional.

2. Oxalato de lítio

2.1. Estrutura cristalina e análise por grupo de fator

Dados cristalográficos⁽⁵³⁾ indicam para o cristal monoclinico do $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ um grupo espacial $P2_1/n \equiv C_{2h}^5$; $Z^B = 2$. Existem quatro íons Li^+ equivalentes num sítio C_1 e dois íons $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, também equivalentes, num sítio C_i .

A análise por grupo de fator fornece o seguinte resultado:

C_{2h}	N	T	T'		R'	n	Atividade
			Li^+	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	
A_g	12	0	3	0	3	6	R
B_g	12	0	3	0	3	6	R
A_u	12	1	3	3	0	6	IV
B_u	12	2	3	3	0	6	IV

onde os símbolos se encontram definidos na página 22.

2.2. Interpretação dos espectros

2.2.1. Vibrações internas do íon $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

A análise por grupo de fator fornece a seguinte representação:

$\Gamma_{\text{interna}}^{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 6A_g + 6B_g + 6A_u + 6B_u$, que compreendem os modos internos mostrados na página seguinte.

Observamos estes modos internos na região acima de 280 cm^{-1} , conforme podem ser vistos na Tabela 2, juntamente com uma tentativa de atribuição. Como não sofrem alterações significa-

tivas de frequências com o efeito isotópico, podemos dizer que são modos vibracionais não acoplados com aqueles envolvendo o íon Li^+ .

	$\nu(\text{CO}_2)$	$\nu(\text{C-C})$	$\rho(\text{CO}_2)$	$\delta(\text{OCO})$	$\omega(\text{CO}_2)$	$\tau(\text{C-C})$
A_g	2	1	1	1	1	0
B_g	2	1	1	1	1	0
A_u	2	0	1	1	1	1
B_u	2	0	1	1	1	1

onde, ν = estiramento, ρ = "rocking", δ = deformação de ângulo, ω = deformação fora de plano; τ = torção.

O espectro vibracional de oxalatos cristalinos foi estudado por vários autores⁽⁵⁴⁻⁶¹⁾ e os resultados das atribuições dos modos internos do íon oxalato são bastante discordantes, conforme podemos ver na Tabela 3.

Pedersen⁽⁵⁹⁾ interpretando o espectro infravermelho de oxalatos de metais alcalinos sólidos, assinalou alguns modos internos do íon $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, levando-se em conta a simetria D_{2h} para o íon em questão. Entretanto não observou todos os modos internos deste íon, nem as vibrações de retículo do cristal.

Cálculo das vibrações normais feito por Schmeltz⁽⁵⁷⁾ e colaboradores e por Murata e Kawai⁽⁵⁵⁾ dão as frequências dos modos normais para o íon $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ livre com simetria D_{2h} .

Lorenzelli⁽⁶⁰⁾ e colaboradores estudaram o espectro infravermelho na região de 15-150 μ de oxalatos cristalinos, mas ainda analisaram seus resultados baseando-se na simetria D_{2h} pa

ra o íon $C_2O_4^{2-}$ livre.

Arnau⁽⁶¹⁾ atribui os modos internos do íon $C_2O_4^{2-}$ em $Na_2C_2O_4$ policristalino, cujo grupo espacial⁽⁶²⁾ é $P2_1/a$, tornando-se claro o desdobramento pelo efeito do campo de correlação. Entretanto, para $Li_2C_2O_4$ não existe nenhum estudo completo.

Na discussão dos modos internos do íon $C_2O_4^{2-}$, observados neste trabalho, usaremos a numeração estabelecida por Arnau⁽⁶¹⁾, conforme a tabela 3.

Na região de ν_1 para o íon oxalato, esperávamos duas bandas de espécies A_g e B_g correspondentes ao estiramento simétrico $\nu_s(CO_2)$. Entretanto, observamos apenas uma banda forte e larga na região de 1487 cm^{-1} , no espectro Raman, a qual atribuímos como sendo os modos A_g e B_g acidentalmente degenerados. Ainda no espectro Raman, na região de ν_5 observamos duas bandas em 1647 e 1609 cm^{-1} correspondentes aos dois estiramentos assimétricos, $\nu_{ass}(CO_2)$, de espécies A_g e B_g . Se assumirmos que nos modos onde há uma vibração em fase dos íons oxalatos, na cela unitária do $Li_2C_2O_4$, temos uma adição nos efeitos da variação do momento dipolar ou da elipsóide de polarizabilidade com os deslocamentos dos átomos, devemos esperar que o modo de maior intensidade corresponda as vibrações em fase dos íons em questão, e portanto, o modo de menor intensidade seja aquele em que os íons vibrem fora de fase. Sendo assim, atribuímos a espécie B_g em 1647 cm^{-1} e a A_g em 1609 cm^{-1} , (conforme apêndice 2), e portanto com um desdobramento de 38 cm^{-1} nesta região, devido ao efeito do campo de correlação.

No espectro infravermelho observamos na região de ν_{11} uma banda muito forte e larga em 1660 cm^{-1} , correspondente aos modos A_u e B_u , acidentalmente degenerados. Na região de ν_9 , ob-

servamos duas bandas em 1373 e 1336 cm^{-1} atribuídas aos modos B_u e A_u , respectivamente, com um desdobramento de 37 cm^{-1} pelo efeito do campo de correlação. Podemos observar na tabela 2, que nos casos onde o estiramento corresponde a uma banda larga, como nas regiões de ν_1 e ν_{11} , não observamos o desdobramento das espécies pelo efeito do campo de correlação.

Observamos os modos correspondentes ao $\nu\text{C-C}$ no espectro Raman, em 909 e 873 cm^{-1} , atribuídos às espécies A_g e B_g , respectivamente, mostrando um desdobramento de 36 cm^{-1} pelo efeito do campo de correlação.

As deformações fora do plano, "rocking" e deformações de ângulo, ainda são muito discutidas. Em vista do desacordo encontrado na literatura, fizemos uma atribuição tentativa destes modos, sendo algumas delas concordantes com a atribuição feita por Arnau⁽⁶¹⁾ em $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

As quatro deformações do tipo "rocking", $\delta(\text{CO}_2)$, aparecem em 784 e 775 cm^{-1} no espectro infravermelho, as quais atribuímos os modos A_u , B_u , com um desdobramento de 9 cm^{-1} devido ao efeito do campo de correlação. Observamos as componentes A_g e B_g em 611 e 594 cm^{-1} , no espectro Raman, mostrando um desdobramento de 17 cm^{-1} pelo efeito do campo de correlação. Pelo modelo proposto anteriormente, de usarmos as intensidades relativas das bandas como uma informação auxiliar na atribuição destas, não foi possível diferenciarmos os modos A_g de B_g e A_u de B_u , pelo fato de terem intensidades relativas iguais.

Observamos os modos de deformação de ângulo, (δCO_2) , no espectro infravermelho em 528 e 512 cm^{-1} , correspondentes aos modos A_u , B_u , não diferenciados pelo mesmo motivo exposto acima. No espectro Raman observamos os modos A_g e B_g em 511 e 501 cm^{-1} ,

respectivamente. Nesta região observamos um desdobramento de 16 e 10 cm^{-1} , respectivamente, nos espectros infravermelho e Raman, devido ao efeito do campo de correlação.

Atribuímos os modos de deformação fora do plano, $\omega(\text{CO}_2)$, às frequências em 390 e 386 cm^{-1} , correspondendo respectivamente, aos modos B_g e A_g ativos no espectro Raman. As componentes B_u e A_u , ativas no infravermelho, observamos respectivamente em 374 e 356 cm^{-1} . Os desdobramentos pelo efeito do campo de correlação nesta região foi de 4 e 13 cm^{-1} , nos espectros Raman e infravermelho, respectivamente. Estes modos foram atribuídos por Arnau⁽⁶¹⁾ em região de menor frequência, onde aparecem os modos reticulares do íon oxalato.

Os últimos ~~modos internos~~ a serem atribuídos são as torções, $\tau(\text{C-C})$, de espécie A_u e B_u , ativas no infravermelho, as quais observamos em 285 cm^{-1} como uma banda larga, de intensidade média, o que nos levou a pensar em degenerescência acidental nesta região. Arnau⁽⁶¹⁾ atribui o modo torsional de espécie A_u em 148 cm^{-1} , discordante de nosso trabalho.

Os desdobramentos pelo campo de correlação observados nos modos internos do íon $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, são relativamente grandes, indicando assim, apreciáveis interações do tipo dipolo-dipolo nessas vibrações.

Observamos algumas bandas de combinação em região de maior frequência, como pode ser visto na tabela 2. Na região de aproximadamente 1400 cm^{-1} aparece uma banda no espectro Raman e duas no infravermelho, que podem ser explicadas como: em 1424 cm^{-1} , combinação de $909 + 511 \text{ cm}^{-1} = 1420 \text{ cm}^{-1}$, de espécie A_g ; em 1420 cm^{-1} , combinação de $909 + 512 = 1421 \text{ cm}^{-1}$, de espécie A_u ou B_u ; em 1391 cm^{-1} , combinação de $784 + 611 \text{ cm}^{-1} = 1395 \text{ cm}^{-1}$,

de espécie A_u ou B_u (dependendo da atribuição feita aos modos contribuintes a esta combinação). A banda em 1420 cm^{-1} , ativa no infravermelho, já foi observada em trabalhos anteriores^(57, 59, 61), mas nenhuma atribuição satisfatória lhe foi dada. Arnau⁽⁶¹⁾ atribui esta banda, no $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, como um estiramento assimétrico.

2.2.2. Vibrações translacionais do íon Li^+

Dados cristalográficos⁽⁵³⁾ mostram que o íon Li^+ no $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ tem coordenação tetraédrica como LiO_4 .

A análise por grupo de fator fornece a seguinte representação:

$$\Gamma_{\text{Transl.}}^{\text{Li}^+} = 3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u ,$$

ou seja, esperamos seis bandas ativas no espectro Raman e seis ativas no espectro infravermelho, todas mostrando deslocamentos de frequências por efeito isotópico na substituição de ${}^6\text{Li}$ por ${}^7\text{Li}$. Entretanto, observamos apenas uma banda larga ativa no Raman, em 437 cm^{-1} , e uma banda larga ativa no infravermelho, em 435 cm^{-1} , que mostram deslocamentos de frequências por efeito isotópico, com uma razão $\nu({}^6\text{Li})/\nu({}^7\text{Li})$ próxima a esperada. Assumimos que nesta região ocorra degenerescência acidental entre os modos translacionais do íon Li^+ , visto que não observamos em outra região, nenhuma outra banda que mostre deslocamento isotópico significativo.

2.2.3. Vibrações reticulares do íon $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

A análise por grupo de fator fornece as seguintes representações irreduzíveis:

$$\Gamma_{\text{Transl.}}^{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 3A_u + 3B_u ,$$

$$\Gamma_{\text{Rotac.}}^{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 3A_g + 3B_g .$$

Como a massa do íon $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ é bem maior que a do íon Li^+ , é razoável supormos que os três modos acústicos estejam contidos na representação irreduzível translacional do íon $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Eliminando estes modos, restam três translações ($2A_u + B_u$) ativas no infravermelho para o íon $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Portanto, esperamos seis modos rotacionais ativos no Raman e três translacionais ativos no infravermelho, os quais podem ser vistos na tabela 2. Como não observamos deslocamentos significativos de frequências por substituição de ^6Li por ^7Li , podemos dizer que são modos não acoplados com aqueles envolvendo o íon Li^+ .

A diferenciação entre os modos rotacionais dos translacionais não deixa dúvida, pois esperamos atividades dos rotacionais somente no Raman e dos translacionais somente no infravermelho, e temos igual número de frequências observadas e esperadas em ambos os espectros. Evidentemente, a separação destes modos nas correspondentes espécies só poderá ser rigorosamente feita, com espectros de polarização em monocristais. Na ausência de tais informações, usaremos modelos aproximados para desenvolvermos uma atribuição tentativa destes modos.

Podemos concluir a partir de dados cristalográficos⁽⁵³⁾ a seguinte relação entre os momentos de inércia do íon oxalato no $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $I_x > I_z > I_y$. Levando em conta a mesma argumentação feita na discussão dos modos rotacionais do íon CO_3^{2-} , no Li_2CO_3 , poderíamos dizer, numa tentativa de atribuição, que provavelmente as rotações em torno do eixo R_y seriam as de maior frequência, enquanto que as rotações em torno de R_x seriam as de menor frequência. Assumindo o modelo da variação na elipsóide

de polarizabilidade no movimento rotacional do íon oxalato, e levando em conta o esquema ilustrado no apêndice 2, podemos pensar que os movimentos em torno do eixo y , considerando este na direção da ligação C-C, são os que produzem uma menor variação da polarizabilidade, e portanto, devem ser os menos intensos, concordando com o resultado da análise em função do momento de inércia, feita anteriormente.

Cada um dos modos rotacionais R_x , R_y e R_z , terão suas componentes desdobradas devido ao acoplamento dos íons $C_2O_4^{2-}$ na cela unitária do cristal, conforme mostra o apêndice 2.

A atribuição que sugerimos na tabela 2, assume novamente que nos movimentos rotacionais dos íons em fase, teremos uma adição nos efeitos da variação na elipsóide de polarizabilidade e portanto, um modo mais intenso. Não foi possível distinguir os modos rotacionais A_g de B_g , correspondentes à rotação em fase e fora de fase, respectivamente, em torno de R_y , pois têm intensidades iguais.

Deveríamos esperar para os modos translacionais ativos no infravermelho, intensidades muito pequenas ou nulas, desde que correspondem a movimentos fora de fase dos íons e portanto deveria haver um cancelamento nos momentos dipolares, em cada espécie. Como podemos observar na tabela 2, estas translações são consideravelmente intensas, indicando a existência de interações intermoleculares apreciáveis entre os íons $C_2O_4^{2-}$, resultando para estes modos vibracionais uma variação efetiva, diferente de zero, nos momentos dipolares. Entretanto, não foi possível diferenciarmos com os dados que dispomos as espécies translacionais entre si.

Tabela 2

Frequências Vibracionais, em cm^{-1} , do Oxalato de Lítio (*).

${}^6\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$		${}^7\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$		$\nu({}^6\text{Li})/\nu({}^7\text{Li})$	Atribuição (**)
IV	R	IV	R		
	1744w		1744w	1.000	$(2\nu_2)$
	1737w		1737w	1.000	combinação
1660br,vs		1660br,vs		1.000	$\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2) A_u, B_u (\nu_{11})$
	1647m		1647m	1.000	$\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2) B_g (\nu_5)$
	1609w		1609w	1.000	$\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2) A_g (\nu_5)$
	1487br,vs		1487br,vs	1.000	$\nu_s(\text{CO}_2) A_g, B_g (\nu_1)$
	1424vw		1424vw	1.000	$(909+511=1420) A_g$
1420w		1420w		1.000	$(909+512=1421) A_u, B_u$
1392w		1391w		1.001	$(784+611=1395) A_u, B_u$
1375sh,w		1373sh,w		1.001	$\nu_s(\text{CO}_2) B_u (\nu_9)$
1336vs		1336vs		1.000	$\nu_s(\text{CO}_2) A_u (\nu_9)$
	909vs		909vs	1.000	$\nu_s(\text{C-C}) A_g (\nu_2)$
	874m		873m	1.001	$\nu_s(\text{C-C}) B_g (\nu_2)$
786sh,s		784sh,s		1.003	$\rho(\text{CO}_2) \left. \begin{array}{l} A_u, B_u \\ \end{array} \right\} (\nu_{12})$
775s		775s		1.000	$\rho(\text{CO}_2) \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} (\nu_{12})$
	612w		611w	1.002	$\rho(\text{CO}_2) \left. \begin{array}{l} A_g, B_g \\ \end{array} \right\} (\nu_6)$
	598w		594w	1.007	$\rho(\text{CO}_2) \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} (\nu_6)$
529sh,s		528sh,s		1.002	$\delta(\text{CO}_2) \left. \begin{array}{l} A_u, B_u \\ \end{array} \right\} (\nu_{10})$
513s		512s		1.002	$\delta(\text{CO}_2) \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} (\nu_{10})$
	513m		511m	1.004	$\delta(\text{CO}_2) A_g (\nu_3)$
	503sh,w		501sh,w	1.004	$\delta(\text{CO}_2) B_g (\nu_3)$
	468br,w		437br,w	1.071	$T'(\text{Li}^+) A_g, B_g$
460br,s		435br,s		1.057	$T'(\text{Li}^+) A_u, B_u$
	392w		390w	1.005	$\omega(\text{CO}_2) B_g (\nu_7)$
	387sh,vw		386sh,vw	1.003	$\omega(\text{CO}_2) A_g (\nu_7)$
375s		374s		1.003	$\omega(\text{CO}_2) B_u (\nu_8)$
358sh,m		356sh,m		1.006	$\omega(\text{CO}_2) A_u (\nu_8)$
290br,m		285br,m		1.018	$\tau(\text{C-C}) A_u, B_u (\nu_4)$
	230br,w		227br,w	1.013	$R'(C_2O_4^{2-})(R_y, R'_y) A_g, B_g$
214m		212m		1.009	$T'(C_2O_4^{2-})$
	196w		196w	1.000	$R'(C_2O_4^{2-})(R_y, R'_y) A_g, B_g$

Tabela 2. Continuação.

${}^6\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$		${}^7\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$		$\nu({}^6\text{Li})/\nu({}^7\text{Li})$	Atribuição (**)
IV	R	IV	R		
116s	159s	116s	159s	1.000	$\text{R}'(\text{C}_{20_4}^{2-}) (\text{R}'_z) \text{A}_g$
	136vs		136vs	1.000	$\text{R}'(\text{C}_{20_4}^{2-}) (\text{R}'_z) \text{B}_g$
88s	97vs	87s	97vs	1.000	$\text{T}'(\text{C}_{20_4}^{2-})$
	85s		84s	1.011	$\text{R}'(\text{C}_{20_4}^{2-}) (\text{R}'_x) \text{B}_g$
				1.012	$\text{R}'(\text{C}_{20_4}^{2-}) (\text{R}'_x) \text{A}_g$

(*) Todas as frequências foram medidas com resolução de $1-2 \text{ cm}^{-1}$, com exceção das bandas largas e do espectro infravermelho abaixo de 250 cm^{-1} , que podem ter resolução de até 5 cm^{-1} .

Os símbolos se encontram definidos na Tabela 1.

(**) onde: ρ = "rocking", τ = torsão e os demais se encontram definidos na tabela 1.

Tabela 3

Confronto das atribuições de diferentes autores para as vibrações do íon oxalato (*).
(As frequências são dadas em cm^{-1})

Classe	Numeração						Descrição (**)	Atribuição (**)								
	D.	M.	S.	B.	P.	L.		A.	D.	M.	F.	S.	B.	P.	L.	A.
A _g	2	1	1	1	1	1	1	$\nu_s(\text{CO}_2)$	~1480	1485 1450	1485 1450	1489	1486	1430	-	1458 1448
	4	2	2	2	2	2	2	$\nu(\text{C-C})$	~900	898	898	902	900	-	-	887 878
	8	3	3	3	3	3	3	$\delta(\text{CO}_2)$	~450	443	443	456	449	-	441	485 475
A _u	7	4	4	4	4	4	4	$\tau(\text{C-C})$	-	-	-	-	-	-	102	148
B _{1u}	1	11	11	5	11	5	5	$\nu_s(\text{CO}_2)$	1200-1300	1338	1335 1316	1310	1519	1340	-	1339 1321
	3	12	12	6	12	6	6	$\delta(\text{CO}_2)$	750-800	768	768	772	524	775	535 515	520
B _{2g}	12	8	8	9	8	7	7	$\omega(\text{CO}_2)$	280-320	-	-	-	301	-	~300	308
B _{2u}	5	9	9	7	9	8	8	$\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2)$	1500-1600	1627	1630	1600	1310	1658	-	1638 1418
	9	10	10	8	10	9	9	$\rho(\text{CO}_2)$	~370	295 (calc)	518	222 (calc)	761	-	-	778 773
B _{3g}	6	5	5	7	5	10	5	$\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2)$	~1640	1664	1664	1647	1310	-	-	1648 1618
	10	6	6	8	6	11	6	$\rho(\text{CO}_2)$	575-525	545	545	317	761	-	-	577 571
B _{3u}	11	7	7	9	7	12	8	$\omega(\text{CO}_2)$	665	-	-	-	301	-	216 377	252

(*) D. = Ref. 54; M. = Ref. 55; F. = Ref. 56; S. = Ref. 57; B. = Ref. 58; P. = Ref. 59; L. = Ref. 60; A. = Ref. 61.

(**) Os símbolos já foram definidos nas tabelas 1 e 2.

3. Nitrato de Lítio

3.1. Estrutura cristalina e análise por grupo de fator

Dados cristalográficos⁽⁶³⁾ indicam para o cristal romboédrico do LiNO_3 um grupo espacial $R\bar{3}c \equiv D_{3d}^6$; $Z^B = 2$. Existem dois íons Li^+ equivalentes num sítio S_6 e dois íons NO_3^- equivalentes num sítio D_3 . O resultado da análise por grupo de fator é o seguinte:

D_{3d}	N	T	T'		R' NO_3^-	n NO_3^-	Atividade (*)
			Li^+	NO_3^-			
A_{1g}	1	0	0	0	0	1	R
A_{1u}	2	0	1	0	0	1	ia.
A_{2g}	3	0	0	1	1	1	ia.
A_{2u}	4	1	1	1	1	1	IV
E_g	4	0	0	1	1	2	R
E_u	6	1	2	1	1	2	IV

(*) ia. = inativa. Os demais símbolos já foram previamente definidos.

3.2. Interpretação dos espectros

3.2.1. Vibrações internas do íon NO_3^-

Os espectros infravermelho e Raman do nitrato de lítio, na região dos modos internos do íon NO_3^- já foram previamente estudados^(34,64-68), inclusive usando dados de polarização em monocristais⁽⁶⁶⁾, estando portanto bem estabelecidos.

O íon NO_3^- livre tem simetria D_{3h} e seus modos vibracionais são representados por:

	Espécie	Frequência (cm ⁻¹)	Atividade
(v ₁) v _s (NO ₃)	A ₁ '	1050	R
(v ₂) ω(NO ₃)	A ₂ "	825	IV
(v ₃) v _{ass} (NO ₃)	E'	1380	IV,R
(v ₄) δ(NO ₃)	E'	720	IV,R

A análise por grupo de fator fornece a seguinte representação para os modos internos do íon NO₃⁻, no nitrato de lítio:

$$\Gamma_{\text{int.}}^{\text{NO}_3^-} = A_{1g} + A_{1u} + A_{2u} + 2E_g + 2E_u .$$

As frequências vibracionais que observamos para o íon NO₃⁻, no LiNO₃ policristalino encontram-se na Tabela 4, juntamente com uma tentativa de atribuição.

No espectro Raman observamos em 1069 cm⁻¹ uma banda intensa correspondente ao estiramento simétrico do íon NO₃⁻, de espécie A_{1g}. Ainda nesta região, em 1050 cm⁻¹, aparece uma banda fraca correspondente ao estiramento simétrico de N¹⁶O₂¹⁸O⁻, confirmada por estudos de substituição isotópica⁽⁶⁷⁾. A componente A_{1u} é inativa e portanto, não podemos estimar o desdobramento de frequência por efeito do campo de correlação nesta região.

Na região de v₂ observamos uma banda forte no infravermelho em 838 cm⁻¹, correspondente à deformação fora do plano de espécie A_{2u}. A componente A_{2g} é inativa, mas pode ser estimada em aproximadamente 837 cm⁻¹, através de uma banda fraca em 1674 cm⁻¹ no espectro Raman, correspondente a 2v₂. Portanto, na região de v₂ praticamente não observamos desdobramento de frequência pelo efeito isotópico. Em 817 cm⁻¹, no espectro infravermelho, observamos uma banda fraca correspondente à deformação fo-

ra do plano de $^{15}\text{NO}_3^-$, confirmada por estudo de substituição isotópica⁽³⁴⁾.

Na região de ν_3 observamos no espectro infravermelho uma banda intensa em 1392 cm^{-1} , correspondente ao estiramento assimétrico do íon NO_3^- , de espécie E_u . A componente E_g aparece em 1382 cm^{-1} , no espectro Raman. O desdobramento pelo efeito do campo de correlação é de 10 cm^{-1} nesta região.

Na região de ν_4 observamos em 738 cm^{-1} uma banda de intensidade média correspondente à deformação no plano do íon NO_3^- , de espécie E_u . A componente E_g aparece em 734 cm^{-1} , e portanto, temos um desdobramento de 4 cm^{-1} pelo efeito do campo de correlação.

Notamos então, um desdobramento mais pronunciado na região de ν_3 em relação aos desdobramentos observados em ν_1 , ν_2 e ν_4 devido ao efeito do campo de correlação, concordando com observações feitas anteriormente para alguns nitratos iônicos^(67, 68). Considerando que as interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo são inversamente proporcionais ao cubo da distância entre as espécies, o pequeno desdobramento observado pelo efeito do campo de correlação na deformação fora do plano (ν_2), é relativamente fácil de se entender⁽³⁶⁾, pelo fato da distância N-N entre os íons NO_3^- , ser relativamente grande, e que apesar de serem quase coplanares, apresentam o íon Li^+ situado numa posição intermediária entre eles, o que decresce ainda mais a habilidade de haver acoplamento entre os movimentos fora do plano dos íons NO_3^- ⁽⁶⁸⁾. Evidências experimentais⁽⁶⁶⁾ baseadas no estudo de polarização de monocristais no espectro Raman, mostra que o acoplamento interiônico no retículo do LiNO_3 é pequeno, o que nos leva a esperar para este composto, pequenos desdobramentos

devido ao campo de correlação.

Observamos também algumas bandas de combinação em: 1794 cm^{-1} combinação de ν_1 e da componente ν_4 ativa no infravermelho; 1463 cm^{-1} combinação de ν_4 ativa no infravermelho e ν_4 ativa no Raman; 771 cm^{-1} pode ser o resultado de uma combinação com modos inativos.

Pelos valores das razões isotópicas de $\nu(^6\text{Li})/\nu(^7\text{Li})$ observadas para os modos internos do íon NO_3^- , conforme a Tabela 4, podemos dizer que não existe interação entre estes modos com aqueles envolvendo o íon Li^+ no retículo do LiNO_3 .

3.2.2. Vibrações translacionais do íon Li^+

Dados cristalográficos⁽⁶⁹⁾ mostram que o íon Li^+ no retículo do LiNO_3 tem coordenação octaédrica como LiO_6 . O sítio do íon Li^+ neste cristal se encontra sobre um centro de simetria e portanto, não esperamos modos translacionais, ou seja, modos correspondentes ao $\nu\text{Li-O}$ ativos no espectro Raman.

A representação irreduzível para os modos translacionais do íon Li^+ é:

$$\Gamma_{\text{Transl.}}^{\text{Li}^+} = A_{1u} + A_{2u} + 2E_u,$$

ativos no infravermelho, com exceção do modo A_{1u} que é inativo.

Tarte⁽¹¹⁾ estudando alguns sais inorgânicos de lítio sugeriu que as frequências translacionais do íon Li^+ estariam abaixo de 300 cm^{-1} , numa região não estudada por ele, quando este íon fosse octaedricamente coordenado como LiO_6 . Espectros infravermelho para o LiNO_3 ^(67,70), envolvendo somente a abundância natural do íon Li^+ , mostram que os modos translacionais deste íon aparecem na região de 320 a 260 cm^{-1} , sendo confirmados

por análise de coordenadas normais⁽⁷¹⁾. O abaixamento de frequência dos modos translacionais do íon Li^+ , no LiNO_3 , é esperado se considerarmos que na passagem da coordenação tetraédrica para a octaédrica envolve um aumento da distância Li-O e um crescimento no caráter iônico da ligação.

Observamos no espectro infravermelho⁽⁷²⁾ uma banda larga e intensa em 300 cm^{-1} , e outra como um ombro em 265 cm^{-1} , que mostram deslocamentos de frequências por efeito isotópico com razões $\nu(^6\text{Li})/\nu(^7\text{Li})$ próximas a esperada para os modos translacionais do íon Li^+ . Atribuimos então estas frequências aos modos translacionais do íon Li^+ de espécie A_{2u} e E_u em 300 cm^{-1} , acidentalmente degenerados, e de espécie E_u em 265 cm^{-1} . A análise de coordenadas normais feita para o LiNO_3 ⁽⁷¹⁾ mostra que um dos modos E_u acha-se deslocado apenas 4 cm^{-1} do modo A_{2u} . Como se referem a bandas largas, é razoável serem observadas como bandas acidentalmente degeneradas.

3.2.3. Vibrações reticulares do íon NO_3^-

A análise de grupo de fator fornece as seguintes representações irredutíveis:

$$\Gamma_{\text{Transl.}}^{\text{NO}_3^-} = A_{2g} + A_{2u} + E_g + E_u, \text{ e}$$

$$\Gamma_{\text{Rotac.}}^{\text{NO}_3^-} = A_{2g} + A_{2u} + E_g + E_u$$

Como o íon NO_3^- é consideravelmente mais pesado que o íon Li^+ é razoável supormos, como fizemos anteriormente, que os modos acústicos estão contidos na representação irredutível translacional. Eliminando estes modos, teremos: $\Gamma_{\text{Transl.}}^{\text{NO}_3^-} = A_{2g} + E_g$. O modo A_{2g} é inativo. Assim, esperamos somente um modo translacional para o íon NO_3^- , ativo no espectro Ramán. Os

modos rotacionais serão representados por dois ativos no infravermelho e um no Raman.

Observamos⁽⁷²⁾ no espectro Raman duas bandas na região de baixa frequência em 235 e 123 cm^{-1} , que atribuímos respectivamente aos modos rotacional e translacional de espécie E_g , baseando nos dados obtidos por Miller⁽⁶⁶⁾ e colaboradores, num estudo do espectro Raman de monocristais com dados de polarização, e nos resultados da análise de coordenadas normais⁽⁷¹⁾.

No espectro infravermelho três bandas foram observadas anteriormente^(65,70) para o ${}^7\text{LiNO}_3$ em 166, 152 e 96 cm^{-1} . Entretanto o resultado da análise de coordenadas normais⁽⁷¹⁾ indica somente duas bandas abaixo de 200 cm^{-1} . Neste estudo não observamos a banda em 96 cm^{-1} que é muito próxima em frequência a uma banda de vapor de água⁽⁴⁴⁾, não sendo encontrada em ${}^7\text{LiNO}_3$ e nem em ${}^6\text{LiNO}_3$. Chegamos experimentalmente a esta conclusão, medindo-se a linha base dos espectros antes e após o registro do espectro de cada uma das variedades isotópicas estudadas do LiNO_3 . Portanto, atribuímos⁽⁷²⁾ as rotações do íon NO_3^- em 167 cm^{-1} correspondente à espécie E_u , e em 152 cm^{-1} correspondente à espécie A_{2u} .

O esquema dos deslocamentos aproximados dos átomos nos modos vibracionais do LiNO_3 acha-se ilustrado no apêndice 3.

Como no caso do LiNO_3 temos maior confiabilidade nas atribuições devido aos dados dos espectros de polarização em monocristais encontrados na literatura, e já citados oportunamente, vamos analisar os modos rotacionais do íon NO_3^- de um modo análogo aos compostos anteriormente estudados.

Existe a seguinte relação entre os momentos de inércia para o íon NO_3^- , no LiNO_3 , $I_z > I_x \sim I_y$. Usando as mesmas consi

derações feitas nos casos do Li_2CO_3 e do $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, quanto à relação entre o momento de inércia e a frequência rotacional, esperamos que exista a seguinte ordem em relação às frequências rotacionais do íon NO_3^- no retículo cristalino do LiNO_3 : $R_z < R_x$, R_y , ou seja, o modo A_{2u} que corresponde a uma rotação em torno do eixo z, deve ser a rotação de menor frequência, como realmente é observado.

Analisando a variação na elipsóide de polarizabilidade pelos deslocamentos dos átomos nestas rotações, conforme mostra o esquema do Apêndice 3, esperamos que esta variação dada pela rotação em torno do eixo z, (que é concordante com o eixo C_3 do NO_3^-), seja muito pequena devido à simetria do íon em torno deste eixo. As variações na elipsóide de polarizabilidade dadas pelas rotações em torno dos eixos x e y devem ser maiores, e portanto, esperamos que o modo E_g seja realmente o mais intenso, o que concorda com nossa observação e com os dados da literatura⁽⁶⁶⁾.

Analisando agora, a variação do momento dipolar pelos deslocamentos dos átomos nestas rotações, especialmente nos modos A_{2u} e E_u , percebemos que o modo E_u deve apresentar uma maior variação do momento dipolar, e portanto, deve ser o mais intenso, concordando com nossa observação e com os dados da literatura⁽⁷⁰⁾.

Parece-nos então, que este modelo de análise embora bastante qualitativo e grosseiro, é razoável para iniciarmos uma atribuição tentativa das vibrações reticulares em fase sólida, quando dados de polarização em monocristais não seja de fácil acesso.

Tabela 4

Frequências Vibracionais, em cm^{-1} , do Nitrato de Lítio (*).

${}^6\text{LiNO}_3$		${}^7\text{LiNO}_3$		$\nu({}^6\text{Li})/\nu({}^7\text{Li})$	Atribuição (**)
IV	R	IV	R		
1794m		1794m		1.000	(1069+738) E_u
	1674w		1674w	1.000	(2x837) A_{1g}
1463sh,w		1463sh,w		1.000	(738+734) $A_{1u}+A_{2u}+E_u$
1392vs		1392vs		1.000	$\nu_{\text{ass}}(\text{NO}_3) (\nu_3) E_u$
	1383s		1382s	1.001	$\nu_{\text{ass}}(\text{NO}_3) (\nu_3) E_g$
	1069vs		1069vs	1.000	$\nu_s(\text{NO}_3) (\nu_1) A_{1g}$
	1049w		1050w	0.999	ver texto
838s		838s		1.000	$\omega(\text{NO}_3) (\nu_2) A_{2u}$
817sh,w		817sh,w		1.000	ver texto
771w		771w		1.000	ver texto
737m		738m		0.999	$\delta(\text{NO}_3) (\nu_4) E_u$
	734s		734s	1.000	$\delta(\text{NO}_3) (\nu_4) E_g$
314br,s		300br,s		1.047	$T'(\text{Li}^+) A_{2u}, E_u$
275sh,s		265sh,s		1.038	$T'(\text{Li}^+) E_u$
	235vs		235vs	1.000	$R'(\text{NO}_3^-) (R_x, R_y) E_g$
168m		167m		1.006	$R'(\text{NO}_3^-) (R'_x, R'_y) E_u$
153w		152w		1.007	$R'(\text{NO}_3^-) (R'_z) A_{2u}$
	123m		123m	1.000	$T'(\text{NO}_3^-) (T'_x, T'_y) E_g$

(*) Todas as frequências foram medidas com resolução de 1-2 cm^{-1} , com exceção das bandas largas e do espectro infravermelho abaixo de 250 cm^{-1} , que podem ter resolução até de 5 cm^{-1} .

Os símbolos se encontram definidos na Tabela 1.

(**) Os símbolos se encontram definidos na Tabela 1.

4. Hidróxido de Lítio

4.1. Estrutura cristalina e análise por grupo de fator

Dados cristalográficos⁽⁷³⁾ indicam um cristal tetragonal para o LiOH com grupo espacial $P4/nmm \equiv D_{4h}^7$; $Z^B = 2$. Existem dois íons Li^+ equivalentes num sítio D_{2d} e dois íons OH^- equivalentes num sítio C_{4v} . A análise por grupo de fator fornece o seguinte resultado:

D_{4h}	N	T	T'		R'	n	Atividade
			Li^+	OH^-			
A_{1g}	2	0	0	1	0	1	R
A_{2g}	0	0	0	0	0	0	ia.
B_{1g}	1	0	1	0	0	0	R
B_{2g}	0	0	0	0	0	0	R
E_g	3	0	1	1	1	0	R
A_{1u}	0	0	0	0	0	0	ia.
A_{2u}	3	1	1	1	0	1	IV
B_{1u}	0	0	0	0	0	0	ia.
B_{2u}	0	0	0	0	0	0	ia.
E_u	3	1	1	1	1	0	IV

onde os símbolos já foram anteriormente definidos.

4.2. Interpretação dos espectros

O espectro infravermelho do hidróxido de lítio tem sido extensivamente estudado^(33,74-80), entretanto os estudos foram limitados ao estiramento O-H, com exceção daquele feito por Buchanan⁽⁸¹⁾ e colaboradores na região de $75-650\text{ cm}^{-1}$, o qual não sa

tisfaz completamente os deslocamentos de frequências esperados por efeito isotópico.

Harbach e Fischer⁽⁸²⁾ estudaram o espectro Raman de um monocristal de LiOH normal, e as bandas observadas por medidas de polarização foram discutidas pelo uso da análise por grupo de fator.

Revisamos e discutimos neste trabalho^(83,84), os espectros Raman e infravermelho de ${}^6\text{LiOH}(6\text{H})$, ${}^7\text{LiOH}(7\text{H})$, ${}^6\text{LiOD}(6\text{D})$ e ${}^7\text{LiOD}(7\text{D})$ policristalinos usando a análise por grupo de fator e o efeito isotópico. Fizemos a atribuição dos modos fundamentais do cristal levando-se em consideração os deslocamentos de frequências pelo uso dos isótopos (${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, H e D) e a regra do produto de Teller-Redlich estendida a cristais, conforme exposto no Capítulo II.

Resumiremos na tabela seguinte, (Tabela 5), as razões isotópicas calculadas para os modos internos, translações e rotações dos íons, baseando-nos nas aproximações descritas no Capítulo II, as quais serão usadas nas discussões posteriores.

Mostramos na Tabela 6 as frequências vibracionais ativas no Raman e no infravermelho para ${}^6,{}^7\text{LiOH}(\text{D})$, juntamente com as razões isotópicas observadas. Dividiremos a interpretação destes espectros em espécies, por simplificação.

Espécie A_{1g}

Esperamos duas espécies fundamentais do tipo A_{1g} ativas no espectro Raman, uma correspondente ao estiramento simétrico $\nu(\bar{\text{O}}\text{H})$ ou $\nu(\bar{\text{O}}\text{D})$, que será representado por $\nu(\bar{\text{O}}\text{X})$, e outra correspondente ao modo translacional $T'(\bar{\text{O}}\text{H})$ ou $T'(\bar{\text{O}}\text{D})$, que será representado por $T'(\bar{\text{O}}\text{X})$.

Tabela 5

Razões isotópicas calculadas.

Razão	$\nu_{\text{O-H(D)}} \left \frac{(\mu_{\text{O}^+ \text{H}})}{(\mu_{\text{O}^+ \text{D}})} \right ^{1/2}$	$\text{T}'\text{Li}^+ \left \frac{m(^7\text{Li})}{m(^6\text{Li})} \right ^{1/2}$	$\text{T}'\text{OH(D)} \left \frac{(m_{\text{O}}+m_{\text{D}})}{(m_{\text{O}}+m_{\text{H}})} \right ^{1/2}$	$\text{R}'\text{OH(D)} \left \frac{\text{I}(\text{OD})}{\text{I}(\text{OH})} \right ^{1/2}$
$\nu(6\text{H})/\nu(6\text{D})$	1.374	1.000	1.029	1.375
$\nu(7\text{H})/\nu(7\text{D})$	1.374	1.000	1.029	1.375
$\nu(6\text{H})/\nu(7\text{H})$	1.000	1.080	1.000	1.000
$\nu(6\text{D})/\nu(7\text{D})$	1.000	1.080	1.000	1.000

onde: m = massa do átomo e μ = recíproco da massa do átomo.

Observamos o estiramento $\nu(\text{OX})$ em 3664 cm^{-1} relativo ao $\nu(\text{OH})$, que se desloca por deuteração a 2703 cm^{-1} , concordando com os dados da literatura^(33,74-80). As razões isotópicas observadas $\nu(6\text{H})/\nu(7\text{H}) = \nu(6\text{D})/\nu(7\text{D}) = 1.000$ e $\nu(6\text{H})/\nu(6\text{D}) = \nu(7\text{H})/\nu(7\text{D}) = 1.356$ são próximas aos valores calculados.

O modo translacional $\text{T}'(\text{OX})$ foi observado por Harbach e Fischer⁽⁸²⁾ em 329 cm^{-1} relativo ao hidróxido de lítio normal. Levando em conta esta informação e as razões isotópicas calculadas, atribuímos a banda observada em 329 cm^{-1} , para $^6\text{LiOH}$ e $^7\text{LiOH}$, ao modo $\text{T}'(\text{OH})$, e a banda observada em 321 cm^{-1} , para $^6\text{LiOD}$ e $^7\text{LiOD}$, como $\text{T}'(\text{OD})$. As razões isotópicas observadas $\nu(6\text{H})/\nu(6\text{D}) = \nu(7\text{H})/\nu(7\text{D}) = 1.025$ e $\nu(6\text{H})/\nu(7\text{H}) = \nu(6\text{D})/\nu(7\text{D}) = 1.000$, são próximas às calculadas.

Destes resultados podemos concluir que ambos os modos de espécie A_{1g} não se interagem de forma apreciável com outros modos fundamentais do cristal e as pequenas diferenças encontradas entre as razões isotópicas observadas e calculadas podem ser

atribuídas aos termos de anarmonicidade no campo de força do cristal.

Espécie B_{1g}

Esperamos somente um modo fundamental ativo no espectro Raman, correspondente à translação do íon Li^+ , $T'Li^+$.

Estudo anterior⁽⁸²⁾ mostra uma banda em 299 cm^{-1} para 7LiOH que pode ser atribuída a este modo. Observamos uma banda em 321 cm^{-1} para 6LiOH e 6LiOD a qual se desloca para 299 cm^{-1} em 7LiOH e 7LiOD , atribuída ao modo $T'Li^+$ de espécie B_{1g} . As razões isotópicas observadas $\nu(6H)/\nu(7H) = \nu(6D)/\nu(7D) = 1.074$ e $\nu(6H)/\nu(6D) = \nu(7H)/\nu(7D) = 1.000$ encontram-se próximas aos valores calculados.

Espécie E_g

Esperamos três modos vibracionais ativos no espectro Raman, de espécie E_g , compreendendo uma translação do íon Li^+ , uma translação e uma rotação do íon $\bar{O}X$.

Conforme a tabela 6, observamos um conjunto de bandas fracas em $288(6H)$, $287(7H)$, $281(6D)$ e $282(7D)\text{ cm}^{-1}$. As razões isotópicas observadas $\nu(6H)/\nu(6D) = 1.025$, $\nu(7H)/\nu(7D) = 1.018$, $\nu(6H)/\nu(7H) = 1.003$ e $\nu(6D)/\nu(7D) = 0.996$ são próximas as calculadas para o modo translacional $T'\bar{O}X$, sendo portanto atribuídas como $T'\bar{O}X$ de espécie E_g .

O conjunto de bandas em $626(6H)$, $622(7H)$, $439(6D)$ e $442(7D)\text{ cm}^{-1}$ mostra razões isotópicas $\nu(6H)/\nu(6D) = 1.426$, $\nu(7H)/\nu(7D) = 1.407$, $\nu(6H)/\nu(7H) = 1.006$ e $\nu(6D)/\nu(7D) = 0.993$ que são próximas as esperadas para as rotações do íon $\bar{O}X$, as quais atribuímos como $R'\bar{O}X$ de espécie E_g .

Atribuímos o conjunto de bandas fracas que observamos em 553(6H), 520(7H), 565(6D) e 529(7D) cm^{-1} como modo $T'Li^+$ de espécie E_g , pois apresentam as razões isotópicas $\nu(6H)/\nu(7H) = 1.063$, $\nu(6D)/\nu(7D) = 1.068$, $\nu(6H)/\nu(6D) = 0.979$ e $\nu(7H)/\nu(7D) = 0.983$ próximas as calculadas para este modo.

Apesar destes dois últimos conjuntos de bandas, que atribuímos respectivamente aos modos R'^-OX e $T'Li^+$, mostrarem razões isotópicas próximas as esperadas, são as que mais se diferenciam dos valores calculados, o que nos levou a sugerir⁽⁸⁴⁾ um acoplamento mecânico entre os modos rotacionais do íon ^-OX e o modo translacional do íon Li^+ . Embora este tipo de acoplamento mecânico não seja muito provável, o fato de observarmos as bandas em 553 e 520 cm^{-1} em 6LiOH e 7LiOH , respectivamente, as quais se deslocam para 565 e 529 cm^{-1} com a deuteração, parece reforçar a hipótese da interação entre os modos R'^-OX e $T'Li^+$ sugeridos. Outra observação que pode ser feita neste sentido é da variação nas intensidades relativas destes modos, com a substituição de H por D.

Espécie A_{2u}

Esta espécie apresenta três graus de liberdade vibracional, sendo um deles acústico. Eliminando este último, restam apenas dois modos fundamentais ativos no infravermelho. Um deles é o estiramento $\nu(^-OX)$ que observamos em 3679 cm^{-1} para 6LiOH e 7LiOH , o qual se desloca para 2713 cm^{-1} em 6LiOD e 7LiOD . As razões isotópicas observadas $\nu(6H)/\nu(7H) = \nu(6D)/\nu(7D) = 1.000$ e $\nu(6H)/\nu(6D) = \nu(7H)/\nu(7D) = 1.356$ são próximas as calculadas para este modo de vibração.

O segundo modo de espécie A_{2u} é $T'Li^+ + T'(^-OX)$, no qual

esperamos observar o efeito isotópico pela substituição de ${}^6\text{Li}$ por ${}^7\text{Li}$ e também de H por D. Em princípio teríamos dois conjuntos de frequências que poderiam ser atribuídas a este modo: o primeiro em 628(6H), 595(7H), 614(6D) e 582(7D) cm^{-1} e o segundo em 468(6H), 443(7H), 468(6D) e 448(7D) cm^{-1} , conforme a Tabela 6.

Para resolvermos este problema, usamos a regra do produto de Teller-Redlich estendida a cristais, conforme exposto no capítulo II. Considerando a fundamental A_{2u} como sendo o primeiro conjunto de frequências apresentado, teríamos o seguinte resultado para a regra do produto aplicada ao LiOH:

	$\nu(6H)/\nu(6D)$	$\nu(7H)/\nu(7D)$	$\nu(6H)/\nu(7H)$	$\nu(6D)/\nu(7D)$
Valor:				
calculado	1.384	1.385	1.057	1.058
observado	1.387	1.386	1.055	1.055
desvio percentual	0.289	0.072	0.189	0.284

Considerando agora como fundamental A_{2u} o segundo conjunto de frequências, teríamos o seguinte resultado para a regra do produto:

	$\nu(6H)/\nu(6D)$	$\nu(7H)/\nu(7D)$	$\nu(6H)/\nu(7H)$	$\nu(6D)/\nu(7D)$
Valor:				
calculado	1.384	1.385	1.057	1.058
observado	1.356	1.341	1.056	1.045
desvio percentual	2.023	3.177	0.095	1.229

Comparando-se estes valores, e levando-se em conta as razões isotópicas observadas, chegamos à conclusão⁽⁸³⁾ que o primeiro conjunto de frequências corresponde à fundamental A_{2u} .

Espécie E_u

Após eliminarmos um modo acústico de espécie E_u , esperamos dois modos fundamentais para esta espécie ativos no infravermelho, correspondente a $R'(\bar{O}X)$ e o outro correspondente a $T'(\bar{O}X) + T'(Li^+)$.

Observamos um conjunto de frequências em 421(6H), 419(7H), 302(6D) e 300(7D) cm^{-1} para os quais observamos as seguintes razões: $\nu(6H)/\nu(7H) = 1.005$, $\nu(6D)/\nu(7D) = 1.007$; $\nu(6H)/\nu(6D) = 1.394$ e $\nu(7H)/\nu(7D) = 1.397$, sendo próximas às razões esperadas para o modo $R'(\bar{O}X)$ e portanto, atribuídas como tal.

Atribuímos o conjunto de frequências em 468(6H), 443(7H), 468(6D) e 448(7D), ao modo $T'(Li^+) + T'(\bar{O}X)$ de espécie E_u , levando-se em conta as razões isotópicas observadas e a regra do produto de Teller-Redlich, conforme as tabelas 6 e 7. Os desvios das frequências que observamos para estas duas fundamentais de espécie E_u , em relação aos modos translacionais e rotacional puros, indicam a existência de acoplamento mecânico entre estes modos, de uma forma análoga ao observado para os modos de espécie E_g .

O resultado de um tratamento de análise de coordenadas normais estendida a cristais⁽⁸⁵⁾, feita por um dos autores (Y.H.), mostra concordância entre os valores observados e calculados para as frequências dos modos normais do LiOH, levando-se em conta a atribuição previamente feita^(83,84) e discutida neste trabalho, bem como confirma a degenerescência accidental para a ban

da forte, ativa no Raman, em 321 cm^{-1} em ${}^6\text{LiOD}$. Os acoplamentos mecânicos sugeridos entre os modos reticulares de espécie E_g e E_u do hidróxido de lítio foram confirmados pelos elementos da matriz \vec{L} (matriz autovetor da matriz \vec{GF})⁽⁸⁵⁾.

No estudo do espectro vibracional do hidróxido de lítio policristalino não desenvolvemos a análise qualitativa para os modos reticulares, em função das intensidades relativas, como fizemos nos demais compostos, pois aqui temos quatro variedades isotópicas do LiOH que permitem informações mais seguras que o modelo anterior. Mesmo assim, mostramos no Apêndice 4, o esquema dos deslocamentos dos átomos nos modos vibracionais do LiOH cristalino.

Tabela 6

Frequências Vibracionais, em cm^{-1} , do Hidróxido de Lítio (*).

${}^6\text{LiOH}(6\text{H})$		${}^7\text{LiOH}(7\text{H})$		${}^6\text{LiOD}(6\text{D})$		${}^7\text{LiOD}(7\text{D})$		$\frac{\nu(6\text{H})}{\nu(7\text{H})}$	$\frac{\nu(6\text{D})}{\nu(7\text{D})}$	$\frac{\nu(6\text{H})}{\nu(6\text{D})}$	$\frac{\nu(7\text{H})}{\nu(7\text{D})}$	Atribuição
IV	R	IV	R	IV	R	IV	R					
3679s		3679s		2713s		2713s		1.000	1.000	1.356	1.356	$\bar{\nu}\text{OH}(\text{D}) A_{2u}$
	3664vs		3664vs		2703vs		2703vs	1.000	1.000	1.356	1.356	$\bar{\nu}\text{OH}(\text{D}) A_{1g}$
628m		595br,m		614m		582m		1.055	1.055	1.023	1.022	$\text{T}'\text{Li}^+ + \text{T}'\text{OH}(\text{D}) A_{2u}$
	626m		622m		439br,vw		442br,vw	1.006	0.993	1.426	1.407	$\text{R}'\text{OH}(\text{D}) E_g$
	553br,vw		520br,vw		565br,w		529br,w	1.063	1.068	0.979	0.983	$\text{T}'\text{Li}^+ E_g$
468s		443s		468s		448s		1.056	1.045	1.000	0.989	$\text{T}'\text{Li}^+ + \text{T}'\text{OH}(\text{D}) E_u$
421s		419s		302s		300s		1.005	1.007	1.394	1.397	$\text{R}'\text{OH}(\text{D}) E_u$
	329s		329s		321s		321s	1.000	1.000	1.025	1.025	$\text{T}'\text{OH}(\text{D}) A_{1g}$
	321sh,m		299m		281w		299m	1.074	1.074	1.000	1.000	$\text{T}'\text{Li}^+ B_{1g}$
	288w		287w		281w		282w	1.003	0.996	1.025	1.018	$\text{T}'\text{OH}(\text{D}) E_g$

(*) Todas as frequências foram medidas com resolução de $1\text{-}2\text{ cm}^{-1}$, com exceção das bandas largas que podem ter resolução de até 5 cm^{-1} . Os símbolos se encontram definidos na Tabela 1.

Tabela 7

Resultado da aplicação da regra do produto de Teller-Redlich para o LiOH.

Espécies	Valores Observados e Calculados	$\frac{\nu(6H)}{\nu(7H)}$	$\frac{\nu(6D)}{\nu(7D)}$	$\frac{\nu(6H)}{\nu(6D)}$	$\frac{\nu(7H)}{\nu(7D)}$
		A_{1g}	Calc.	1.000	1.000
	Obs.	1.000	1.000	1.390	1.390
B_{1g}	Calc.	1.080	1.080	1.000	1.000
	Obs.	1.074	1.074	1.000	1.000
E_g	Calc.	1.080	1.080	1.413	1.413
	Obs.	1.073	1.056	1.431	1.412
A_{2u}	Calc.	1.057	1.058	1.383	1.385
	Obs.	1.055	1.055	1.387	1.386
E_u	Calc.	1.057	1.058	1.382	1.384
	Obs.	1.061	1.052	1.394	1.382

VI. CONCLUSÕES

No desenvolvimento deste trabalho procuramos mostrar que o espectro vibracional de sólidos policristalinos pode ser entendido de forma satisfatória utilizando a análise por grupo de fator, substituições isotópicas e dados de intensidade relativa de bandas.

A análise dos resultados obtidos dos espectros infravermelho e Raman para os compostos estudados, permitiu-nos ressaltar alguns pontos importantes como:

- o uso de isótopos, no caso de ^6Li e ^7Li , permitiu-nos distinguir com segurança os modos translacionais do íon Li^+ em todos os compostos estudados, e também pudemos sugerir a existência de acoplamentos mecânicos entre outros modos vibracionais com aqueles envolvendo o íon Li^+ .

Neste trabalho, observamos no Li_2CO_3 e $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bandas devidas aos modos translacionais do íon Li^+ ativas no espectro Raman, onde não haviam sido anteriormente registradas, devido à baixa intensidade destas bandas neste espectro.

- no estudo que desenvolvemos ficou evidenciado que em casos favoráveis, como no LiOH , se usarmos um número razoável de espécies isotópicas, temos condição de fazermos uma atribuição dos modos vibracionais do cristal com o mesmo nível de segurança que aquela desenvolvida para monocristais, usando dados de polarização. Os deslocamentos de frequências por efeitos isotópicos, no caso do LiOH , permitiu-nos caracterizar os modos internos, rotacionais e translacionais das espécies envolvidas, através das razões isotópicas observadas, e também pudemos sugerir a existên-

cia de acoplamentos entre alguns modos vibracionais. A aplicação da regra do produto de Teller-Redlich estendida a cristais foi muito útil na confirmação das atribuições do LiOH policristalino, e o fato desta regra ter sido reproduzida com boa aproximação neste caso, levou-nos a crer que as vibrações normais do cristal de LiOH são próximas às descrições aproximadas dos modos vibracionais sugeridos para este cristal.

- através das grandezas dos desdobramentos das bandas pelo efeito do campo de sítio ou pelo campo de correlação, foi possível sugerirmos em alguns casos, algumas interações importantes que podem ser consideradas na função potencial do cristal, as quais poderão ser futuramente revistas num estudo de análises de coordenadas normais para estes compostos. Neste aspecto ainda foi importante a análise das intensidades relativas dos modos reticulares, mesmo em função do modelo simplificado usado, pois a observação de intensidades relativas diferentes das esperadas reforçou a sugestão feita acima da existência de interações entre os íons vizinhos no cristal.

No caso do LiNO_3 observamos para os modos internos do íon NO_3^- um menor desdobramento pelo efeito do campo de correlação em relação ao observado nos casos do CO_3^{2-} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ no Li_2CO_3 e $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, respectivamente, o que nos levou a crer que houvesse uma menor interação do tipo dipolo-dipolo entre ânions vizinhos no retículo do LiNO_3 . Para este mesmo cristal, observamos que o modelo qualitativo de análise das intensidades relativas dos modos reticulares produz um melhor resultado que nos casos do Li_2CO_3 e $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, o que comprova a hipótese de menor interação entre os íons NO_3^- no retículo do cristal.

VII. BIBLIOGRAFIA

1. R.S. Halford, J. Chem. Phys. 14, 8 (1946).
2. R.S. Halford and O.A. Schaeffer, J. Chem. Phys. 14, 141 (1946).
3. G.B. Carpenter and R.S. Halford, J. Chem. Phys. 15, 99 (1947).
4. D. Hornig, J. Chem. Phys. 16, 1063 (1948).
5. W.E. Keller and R.S. Halford, J. Chem. Phys. 17, 26 (1949).
6. H. Winston and R.S. Halford, J. Chem. Phys. 17, 607 (1949).
7. R. Newman and R.S. Halford, J. Chem. Phys. 18, 1276 (1950).
8. R. Newman and R.S. Halford, J. Chem. Phys. 18, 1291 (1950).
9. S. Zwerdling and R.S. Halford, J. Chem. Phys. 23, 2221 (1955).
10. P. Tarte, Spectrochim. Acta 20, 238 (1964).
11. P. Tarte, Spectrochim. Acta 21, 313 (1965).
12. P. Tarte and J. Preudhomme, Spectrochim. Acta 26A, 747 (1970).
13. M.Th. Paques-Ledent and P. Tarte, Spectrochim. Acta 30A, 673 (1974).
14. E. Funck, A. Jungermann and W.E. Klee, Spectrochim. Acta 33A, 473 (1977).
15. I.S. Ignat'ev, A.N. Lazarev and V.A. Kolesova, Inorg. Mat. 12, 1024 (1976).
16. O. Redlich, Z. Physik. Chem. (Leipzig) B28, 371 (1935).
17. E. Teller, quoted in W.R. Angus, C.R. Bailey, J.B. Hale, C.K. Ingold, A.H. Leckie, C.G. Raisin, J.W. Thompson and C.L. Wilson, J. Chem. Soc. 971 (1936).
18. W.F. Edgell, J. Chem. Phys. 13, 377 (1945).

19. H. Takahashi, S. Meshitsuka and K. Higasi, *Spectrochim. Acta* 31A, 1617 (1975).
20. P. Tarte, *J. inorg. nucl. Chem.* 29, 915 (1967).
21. F. Harbach and F. Fischer, *Phys. Stat. Sol.* 66B, 237 (1974).
22. J. de Villepin and A. Novak, *J. Molec. Struct.* 30, 255 (1976).
23. S. Califano and W. Schettino, in "Infrared and Raman Vibrational Intensities", eds. W.B. Person and G. Zerbi (Elsevier, Amsterdam, a ser publicado).
24. S.P. Kumar, V.A. Padma and N.R. Rao, *J. Chem. Phys.* 60, 4156 (1974).
25. S.P. Kumar, V.A. Padma, A.R. Rao and N.R. Rao, *Indian J. Phys.* 50, 343 (1976).
26. O. Schnepf, *J. Chem. Phys.* 46, 3983 (1967).
27. A. Ron and O. Schnepf, *J. Chem. Phys.* 46, 3991 (1967).
28. J.E. Cahill and G.E. Leroi, *J. Chem. Phys.* 51, 97 (1969).
29. M. Brith, A. Ron and O. Schnepf, *J. Chem. Phys.* 51, 1318 (1969).
30. O. Schnepf and N. Jacoby, *Adv. Chem. Phys.* 22, 205 (1972).
31. H. Bonadeo and E.D'Alessio, *J. Chem. Phys.* 63, 38 (1975).
32. V. Schettino and S. Califano, conforme citado na referên-
cia 23.
33. R.M. Hexter, *J. Chem. Phys.* 34, 941 (1961).
34. M.H. Brooker and D.E. Irish, *Can. J. Chem.* 48, 1198 (1970).
35. Von H.J. Becher, F. Friedrich and H. Willner, *Z. anorg.
allg. Chem.* 426, 15 (1976).
36. J.C. Decius, *J. Chem. Phys.* 23, 1290 (1955).

37. G. Turrell, "Infrared and Raman Spectra of Crystals", 1972, Academic Press Inc. (London) Ltd..
38. S. Bhagavantam and T. Venkatarayudu, Proc. Indian Acad. Sci. 9A, 224 (1939); S. Bhagavantam, Proc. Ind. Acad. Sci. 13A, 543 (1941).
39. W.G. Fateley, F.R. Dollish, N.T. McDevitt and F.F. Bentley, "Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method", 1972, Wiley-Interscience, New York.
40. Von J. Zemmann, Acta Cryst. 10, 664 (1957).
41. N.F.M. Henry and K. Lonsdale, "International Table for X-Ray Crystallography", Vol. I, 2nd. ed., 1965, Kynoch, Birmingham, England.
42. E.R. Caley and P.J. Elving, Inorg. Synth. 1, 1 (1939).
43. R. Norman Jones and A. Nadeau, Spectrochim. Acta 20, 1175 (1964).
44. H.M. Randall, D.M. Dennison, N. Ginsburg and L.R. Weber, Phys. Rev. 52, 160 (1937).
45. K. Buijs and C.J.H. Schutte, Spectrochim. Acta 17, 927 (1961).
46. M.H. Brooker and J.B. Bates, J. Chem. Phys. 54, 4788 (1971).
47. W. Sterzel and E. Chorinsky, Spectrochim. Acta 24A, 353 (1968).
48. R.M. Hexter, J. Chem. Phys. 33, 1833 (1960).
49. R. Frech and J.C. Decius, J. Chem. Phys. 54, 2374 (1971).
50. J.B. Bates, J. Chem. Phys. 55, 494 (1971).
51. Y. Hase and I.V.P. Yoshida, Spectrochim. Acta 35A, 377 (1979).

52. Y. Hase and I.V.P. Yoshida, *Spectrochim. Acta* 35A, 379 (1979).
53. B. Beagley and R.W.H. Small, *Acta Cryst.* 17, 783 (1964).
54. F. Douvillé, C. Duval and J. Lecomte, *Bull. Soc. Chim.* 9, 548 (1942).
55. H. Murata and K. Kawai, *J. Chem. Phys.* 25, 589 (1956).
56. J. Fujita, K. Nakamoto and M. Kobayashi, *J. Phys. Chem.* 61, 1014 (1957).
57. M.J. Schmeltz, T. Miyazawa, S. Mizushima, T.J. Lane and J.V. Quagliano, *Spectrochim. Acta* 9, 51 (1957).
58. G.M. Begun and W.H. Fletcher, *Spectrochim. Acta* 19, 1343 (1963).
59. B.F. Pedersen, *Acta Chem. Scand.* 21, 801 (1967).
60. V. Lorenzelli, F. Gesmundo and G. Randi, *Rend. Accad. Naz. XL.* 16-17, 63 (1965-1966).
61. J.L. Arnau and P.A. Gigu ere, *Can. J. Chem.* 47, 3745 (1969).
62. G.A. Jeffrey and G.S. Parry, *Acta Cryst.* 76, 5283 (1954).
63. Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen", Band IV., Springer Verlag, Berlin (1955).
64. K. Buijs and C.J.H. Schutte, *Spectrochim. Acta* 18, 307 (1962).
65. D.W. James and W.H. Leong, *J. Chem. Phys.* 49, 5089 (1968).
66. R.E. Miller, R.R. Getty, K.L. Treuil and G.E. Leroi, *J. Chem. Phys.* 51, 1385 (1969).
67. M.H. Brooker and D.E. Irish, *Can. J. Chem.* 48, 1183 (1970).
68. M.H. Brooker, *J. Chem. Phys.* 53, 2670 (1970).
69. R.W.G. Wyckoff, "The Structure of Crystals", 2nd. ed., 1934, Chemical Catalog Co., Inc., New York.

70. J.R. Ferraro and A. Walker, J. Chem. Phys. 42, 1273 (1965).
71. I. Nakagawa and J.L. Walker, J. Chem. Phys. 51, 1389
(1969).
72. I.V.P. Yoshida and Y. Hase, Appl. Spectr. 32, 590 (1978).
73. T. Ernst, Z. physik. Chem. (Leipzig) B20, 65 (1933).
74. L.H. Jones, J. Chem. Phys. 22, 217 (1954).
75. B.A. Phillips and W.R. Busing, J. Phys. Chem. 61, 502
(1957).
76. K.A. Wickersheim, J. Chem. Phys. 29, 1197 (1958).
77. K.A. Wickersheim, J. Chem. Phys. 31, 863 (1959).
78. R.A. Buchanan, E.L. Kinsey and H.H. Caspers, J. Chem.
Phys. 36, 2665 (1962).
79. J.C. Decius and S.A. Lilley, J. Chem. Phys. 53, 2124 (1970).
80. R.E. Carlson and J.C. Decius, J. Chem. Phys. 60, 1251
(1974).
81. R.A. Buchanan, H.H. Caspers and H.R. Marlin, J. Chem. Phys.
40, 1125 (1964).
82. F. Harbach and F. Fischer, J. Phys. Chem. Solids 36, 601
(1975).
83. I.V.P. Yoshida and Y. Hase, Spec. Lett. 12, 409 (1979).
84. Y. Hase and I.V.P. Yoshida, Chem. Phys. Letters 65, 46
(1979).
85. Y. Hase and I.V.P. Yoshida, J. Mol. Struct. 56, 297 (1979).

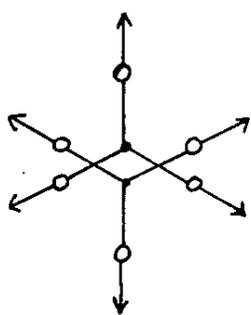
APÊNDICE 1

Esquema Representativo dos Modos Vibracionais
Aproximados do Carbonato de Lítio.

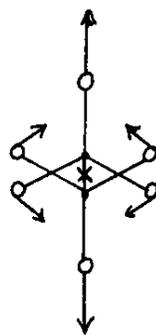
a) Modos Internos do Íon CO_3^{2-}

(• = C; ○ = O)

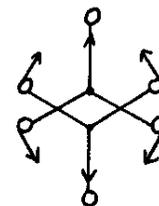
Espécie A_g



$(\nu_1), \nu_s \text{CO}_3^{2-}$

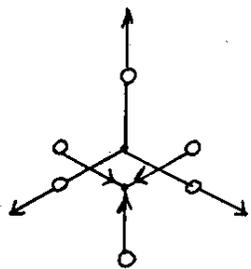


$(\nu_{3a}), \nu_{\text{ass}} \text{CO}_3^{2-}$

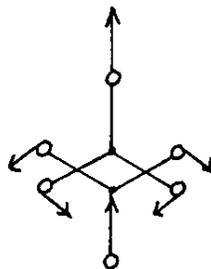


$(\nu_{4a}), \delta \text{CO}_2$

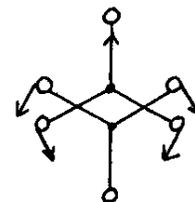
Espécie A_u



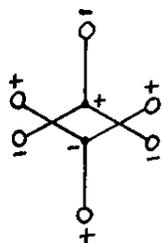
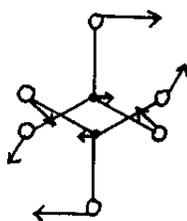
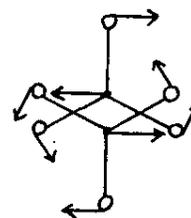
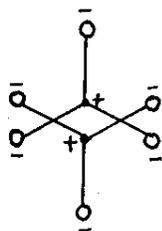
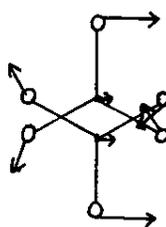
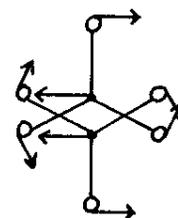
$(\nu_1), \nu_s \text{CO}_3^{2-}$

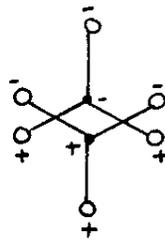
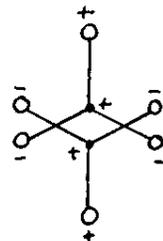
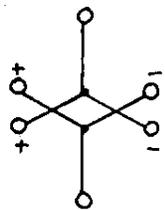
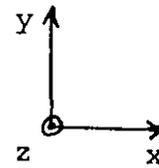
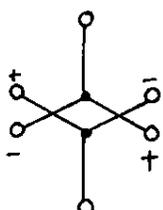
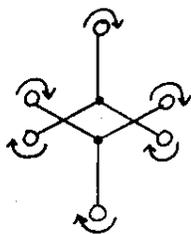
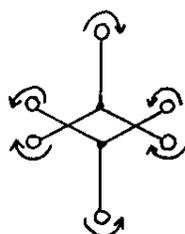


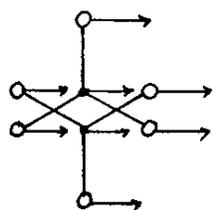
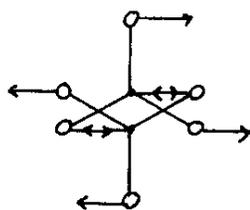
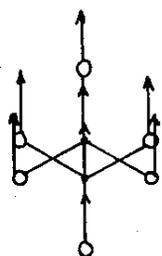
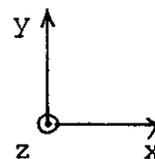
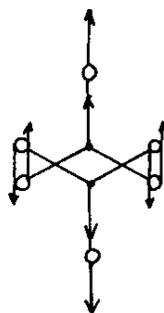
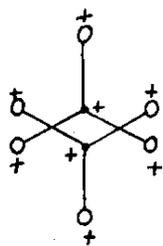
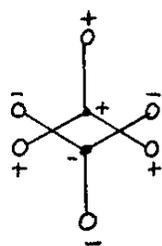
$(\nu_{3a}), \nu_{\text{ass}} \text{CO}_3^{2-}$



$(\nu_{4a}), \delta \text{CO}_2$

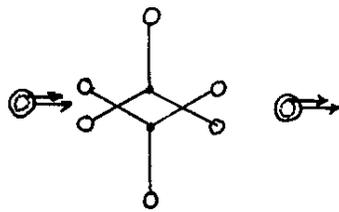
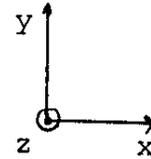
Espèce B_g  $(\nu_2), \omega \text{CO}_3^{2-}$  $(\nu_{3b}), \nu_{\text{ass}} \text{CO}_3^{2-}$  $(\nu_{4b}), \delta \text{CO}_2$ Espèce B_u  $(\nu_2), \omega \text{CO}_3^{2-}$  $(\nu_{3b}), \nu_{\text{ass}} \text{CO}_3^{2-}$  $(\nu_{4b}), \delta \text{CO}_2$

b) Modos Rotacionais do Ion CO_3^{2-}  $(R_x), B_g$  $(R'_x), B_u$  $(R_y), A_g$  $(R'_y), A_u$  $(R_z), B_g$  $(R'_z), B_u$

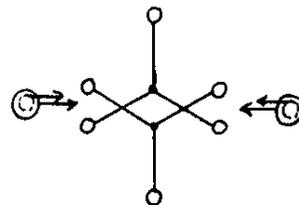
c) Modos Translacionais do íon CO_3^{2-}  $(T_x), B_u$ (acústico) $(T'_x), B_g$  $(T_y), A_u$ (acústico) $(T'_y), A_g$  $(T_z), B_u$ (acústico) $(T'_z), B_g$

d) Modos Translacionais do íon Li^+ .

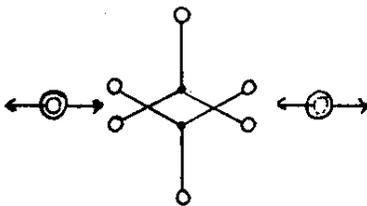
(\odot) = íons Li^+



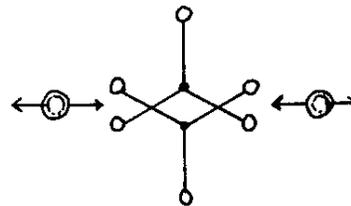
$(T_x), B_u$



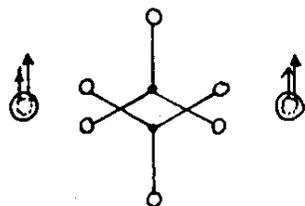
$(T'_x), A_g$



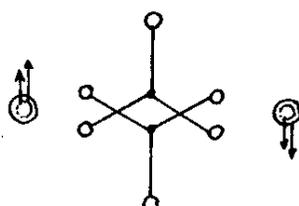
$(T_x), B_g$



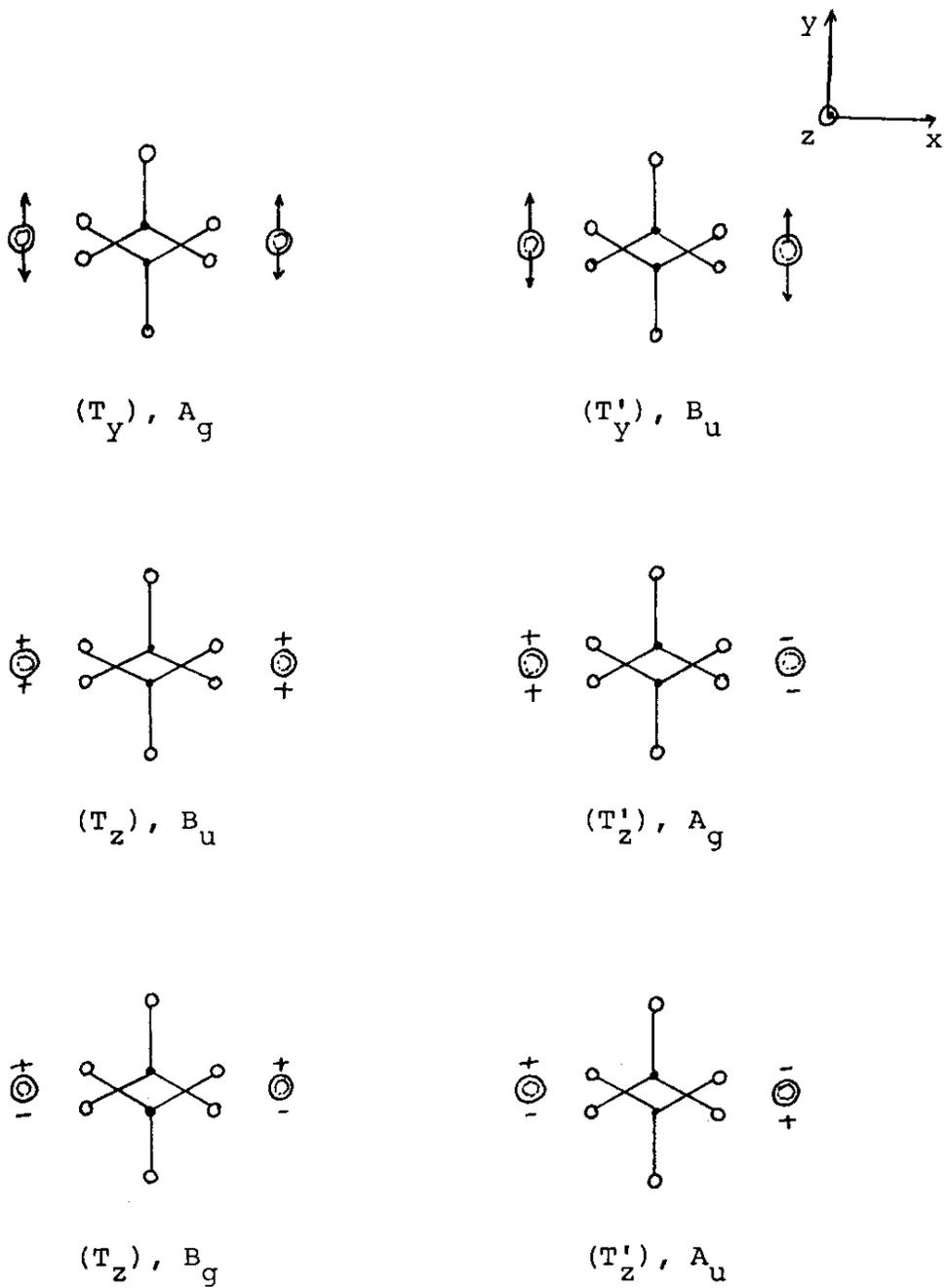
$(T'_x), A_u$



$(T_y), A_u$



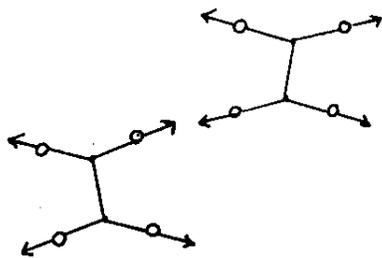
$(T'_y), B_g$



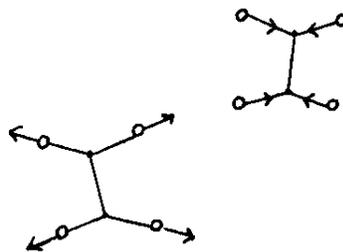
APÊNDICE 2

Esquema Representativo dos Modos Vibracionais
Aproximados do Oxalato de Lítio.

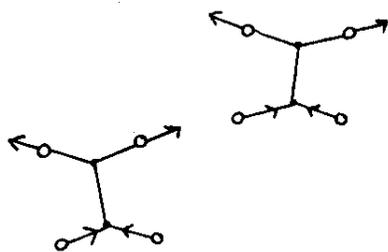
a) Modos Internos do Íon $C_2O_4^{2-}$



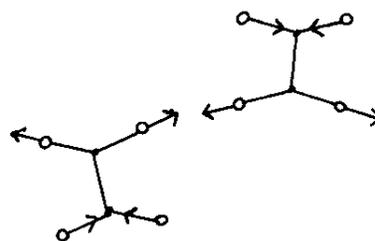
$(v_1), \nu_s CO_2, A_g$



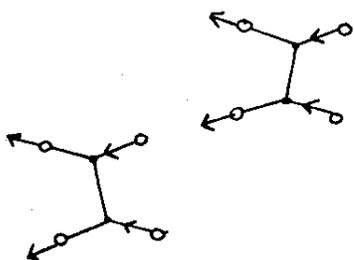
$(v_1), \nu_s CO_2, B_g$



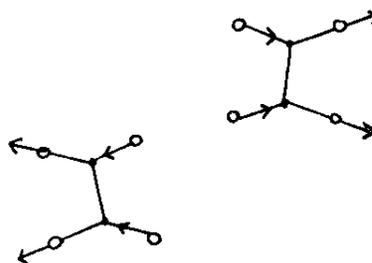
$(v_9), \nu_s CO_2, A_u$



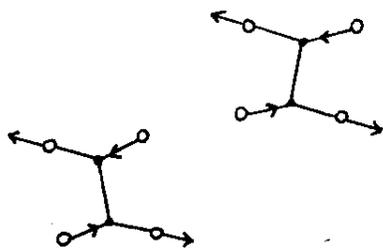
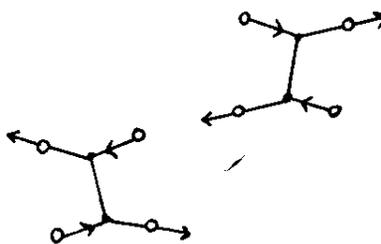
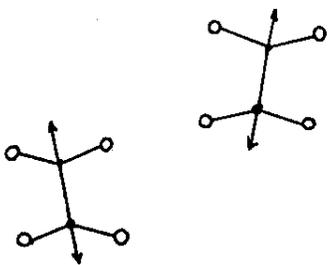
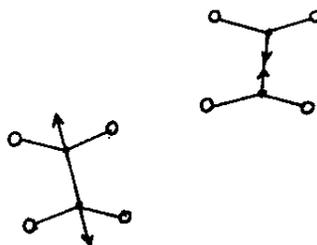
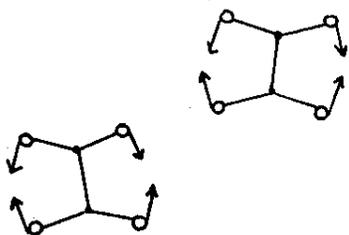
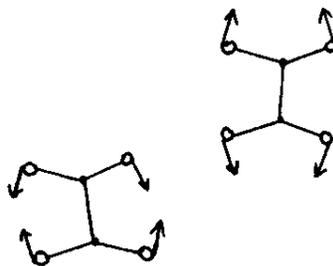
$(v_9), \nu_s CO_2, B_u$

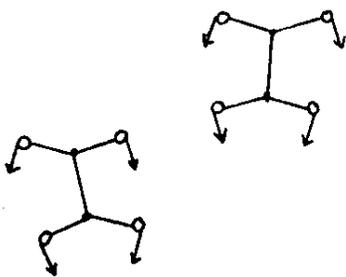
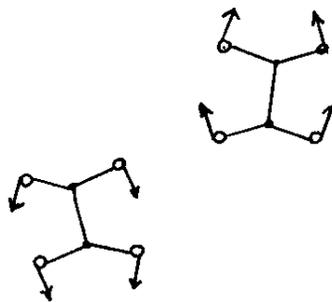
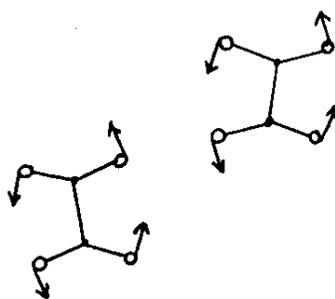
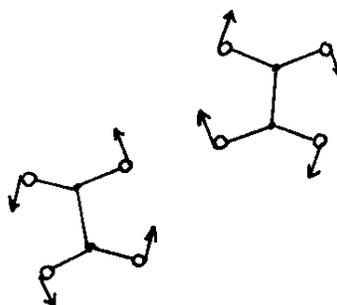
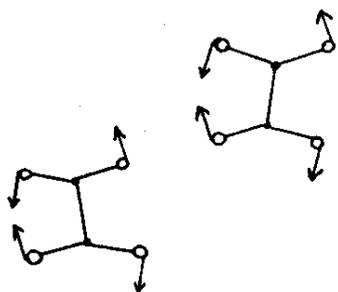
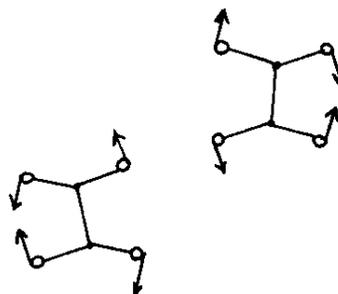


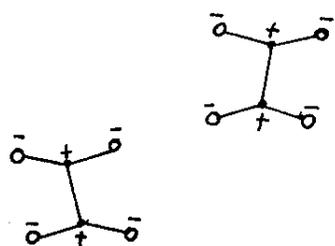
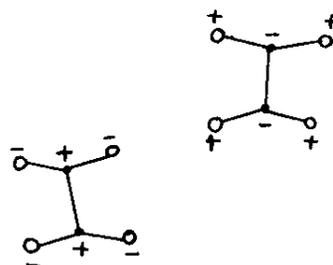
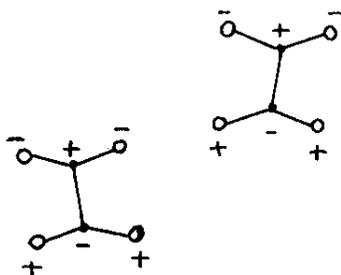
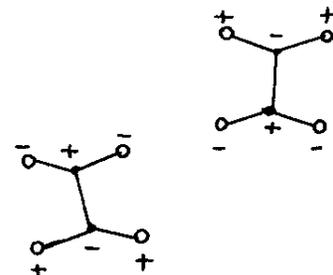
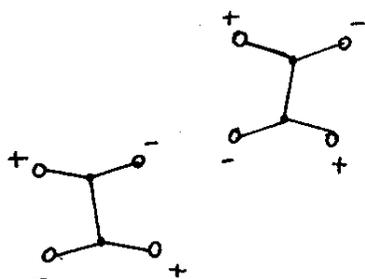
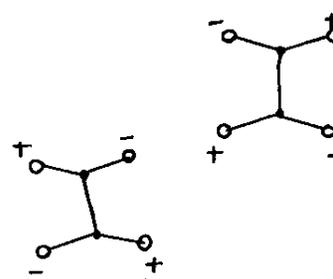
$(v_{11}), \nu_{ass} CO_2, B_u$



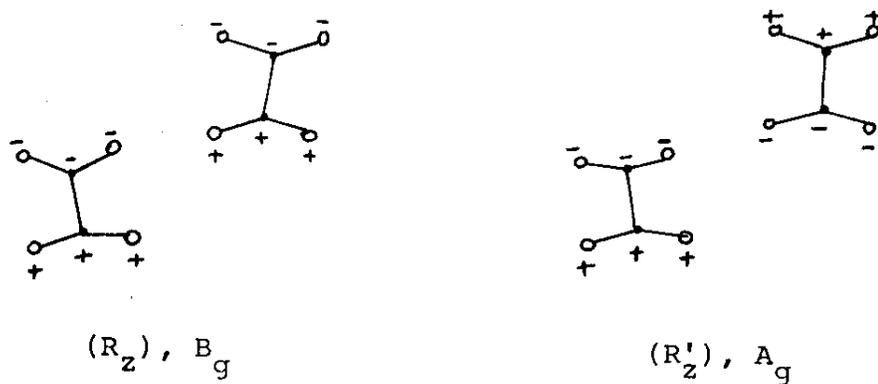
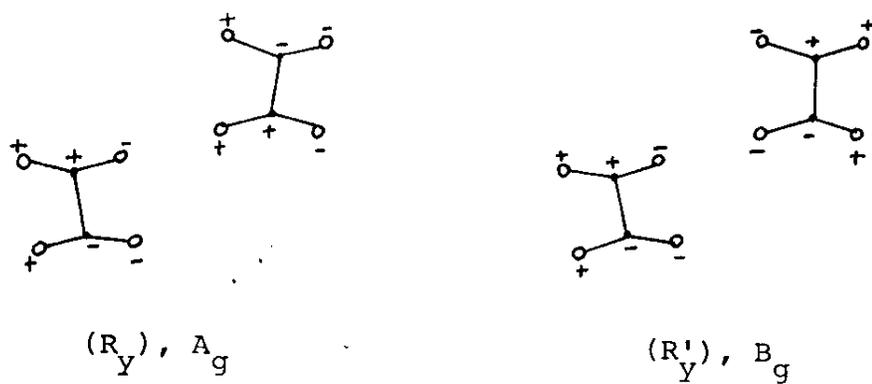
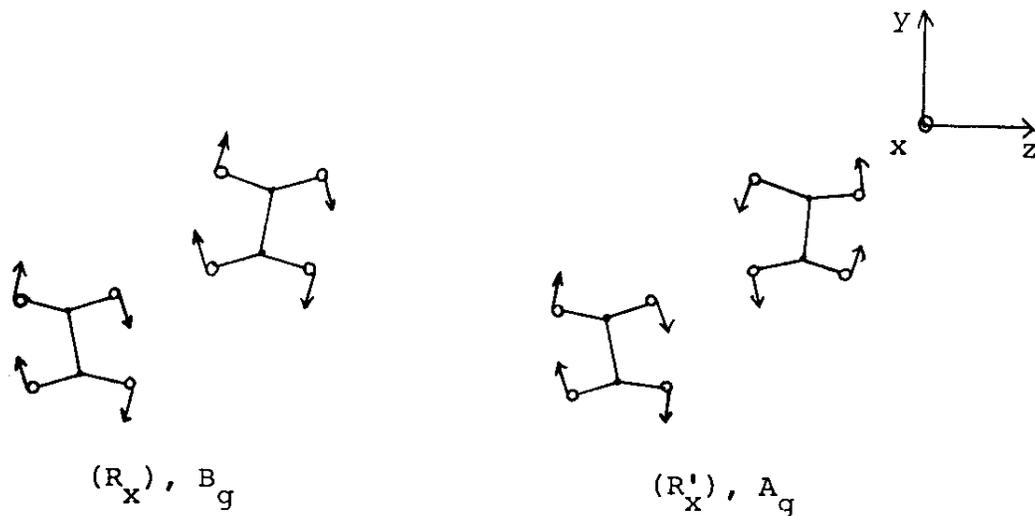
$(v_{11}), \nu_{ass} CO_2, A_u$


 $(v_s), v_{\text{ass}} \text{CO}_2, B_g$

 $(v_s), v_{\text{ass}} \text{CO}_2, A_g$

 $(v_2), v(\text{C-C}), A_g$

 $(v_2), v\text{C-C}, B_g$

 $(v_3), \delta \text{CO}_2, A_g$

 $(v_3), \delta \text{CO}_2, B_g$

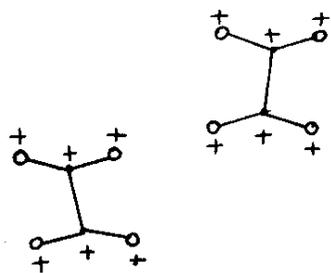
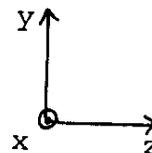

 $(\nu_{10}), \delta \text{CO}_2, A_u$

 $(\nu_{10}), \delta \text{CO}_2, B_u$

 $(\nu_6), \rho \text{CO}_2, B_g$

 $(\nu_6), \rho \text{CO}_2, A_g$

 $(\nu_{12}), \rho \text{CO}_2, B_u$

 $(\nu_{12}), \rho \text{CO}_2, A_u$


 $(\nu_8), \omega \text{ CO}_2, B_u$

 $(\nu_8), \omega \text{ CO}_2, A_u$

 $(\nu_7), \omega \text{ CO}_2, B_g$

 $(\nu_7), \omega \text{ CO}_2, A_g$

 $(\nu_4), \tau(\text{C-C}), A_u$

 $(\nu_4), \tau(\text{C-C}), B_u$

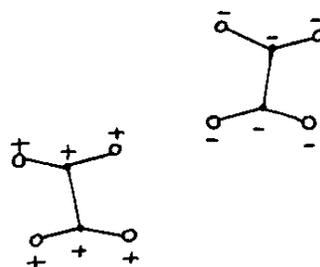
b) Modos Rotacionais do íon $C_2O_4^{2-}$.



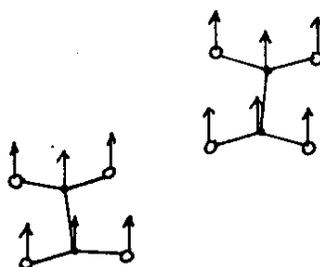
c) Modos Translacionais do íon $C_2O_4^{2-}$.



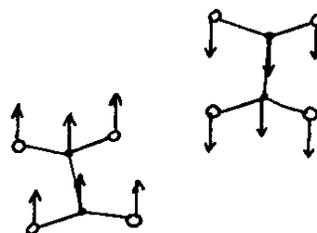
$(T_x), B_u$ (acústico)



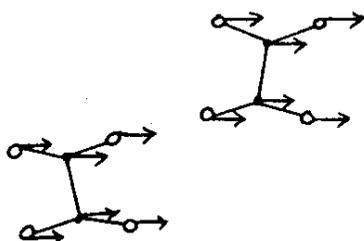
$(T'_x), A_u$



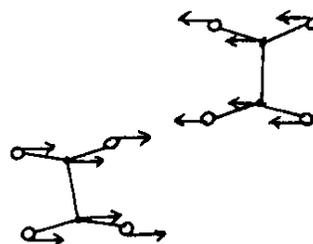
$(T_y), A_u$ (acústico)



$(T'_y), B_u$



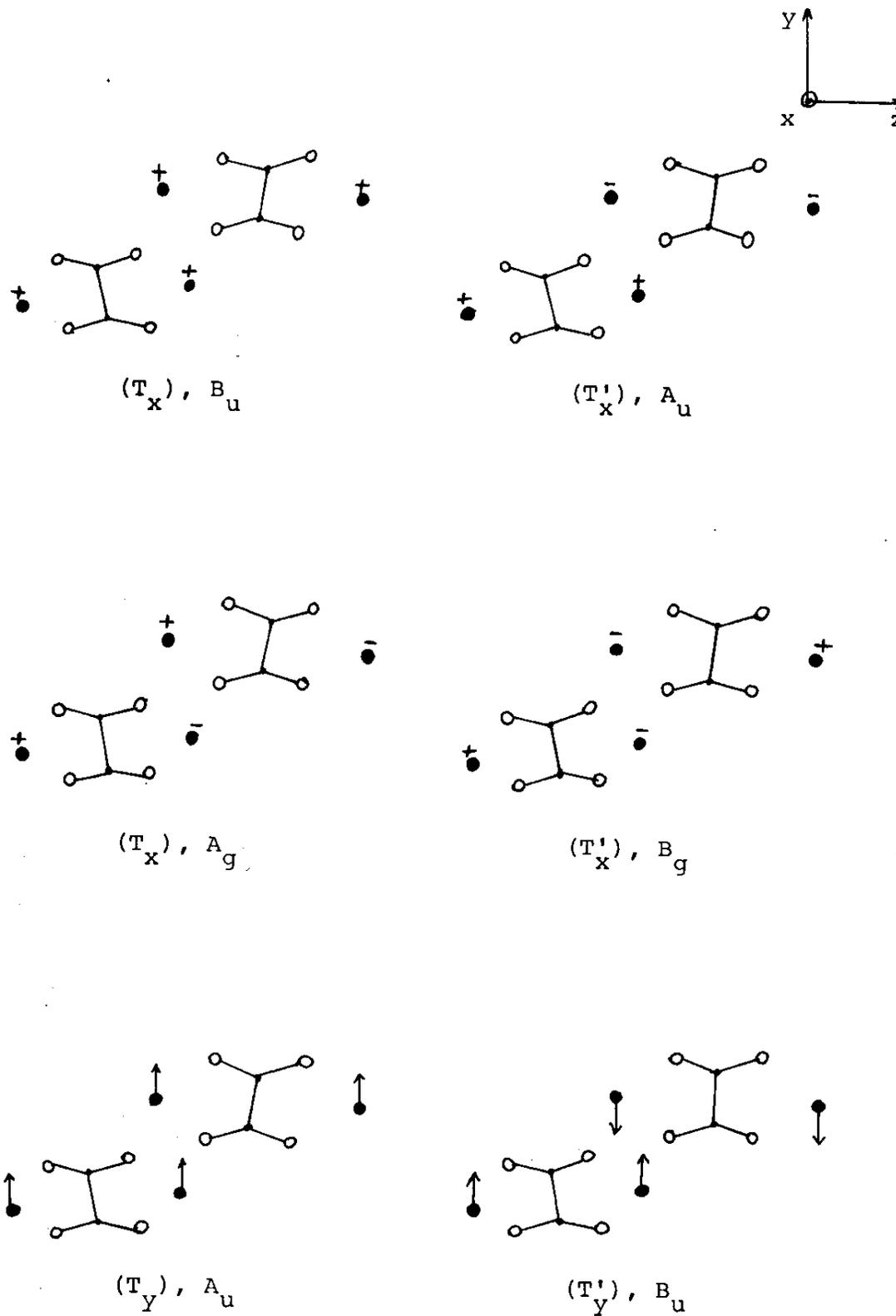
$(T_z), B_u$ (acústico)

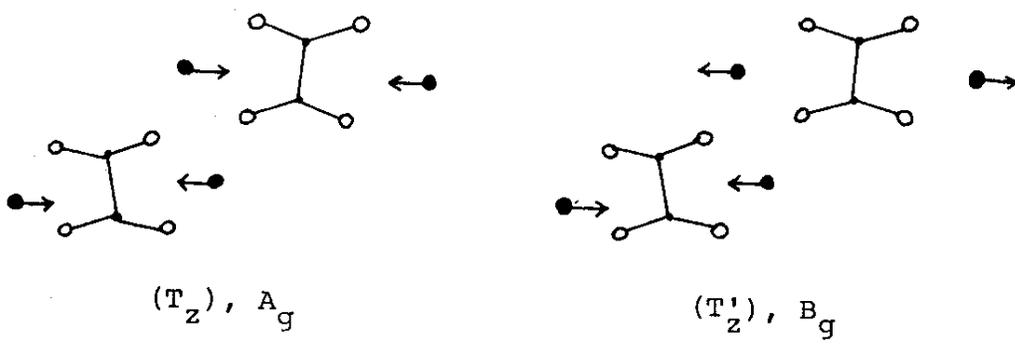
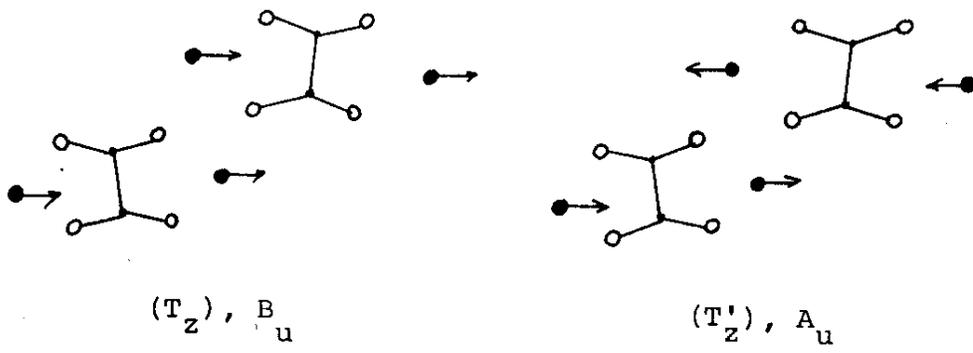
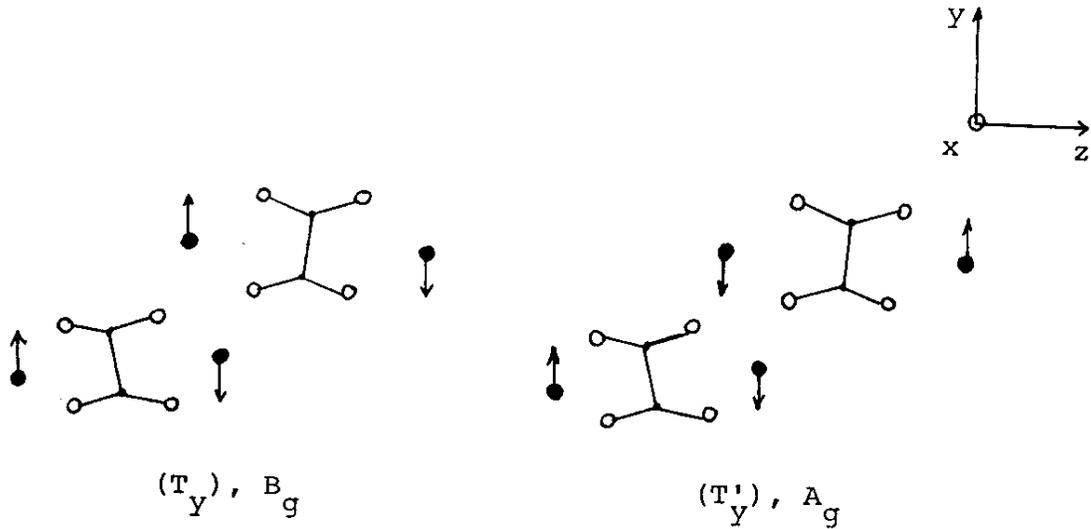


$(T'_z), A_u$

D) Modos Translacionais do íon Li^+ .

(● = íons Li^+)



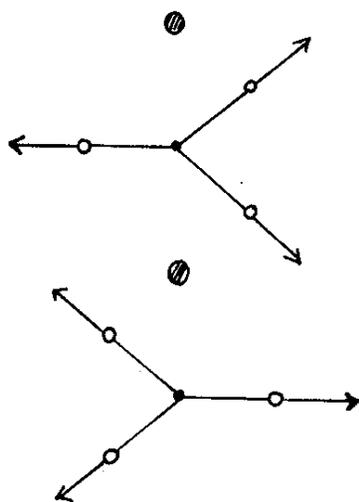


APÊNDICE 3

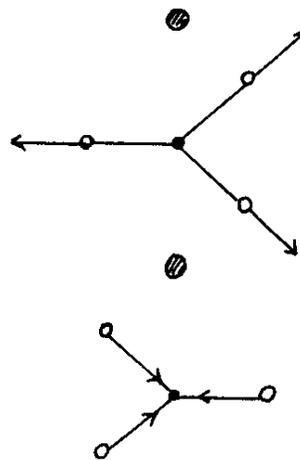
Esquema Representativo dos Modos Vibracionais
Aproximados do Nitrato de Lítio^(*).

(\bullet = N; \circ = O; \otimes = Li^+)

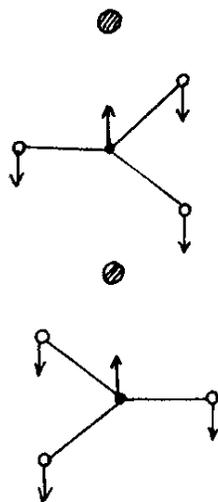
a) Modos Internos do Íon NO_3^- .



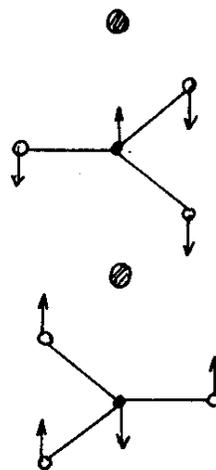
$(\nu_1), \nu_s \text{NO}_3^-, A_{1g}$



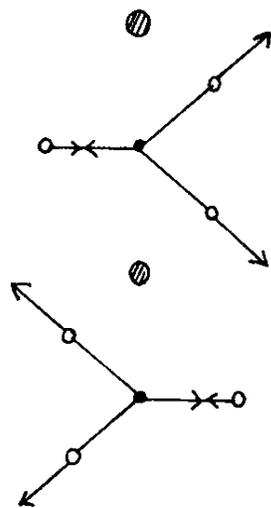
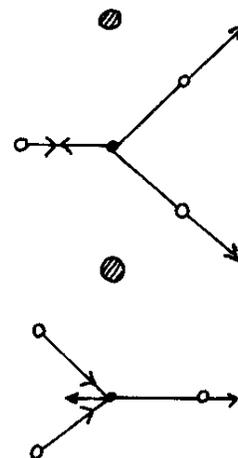
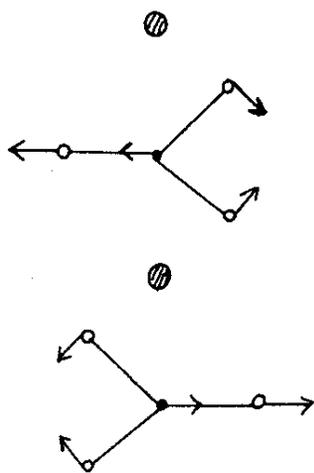
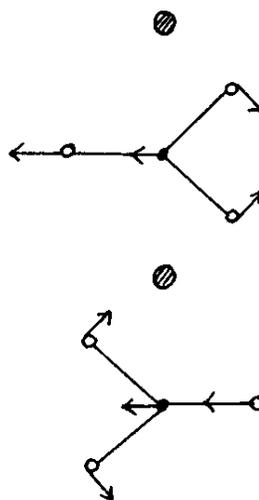
$(\nu_1), \nu_s \text{NO}_3^-, A_{1u}$

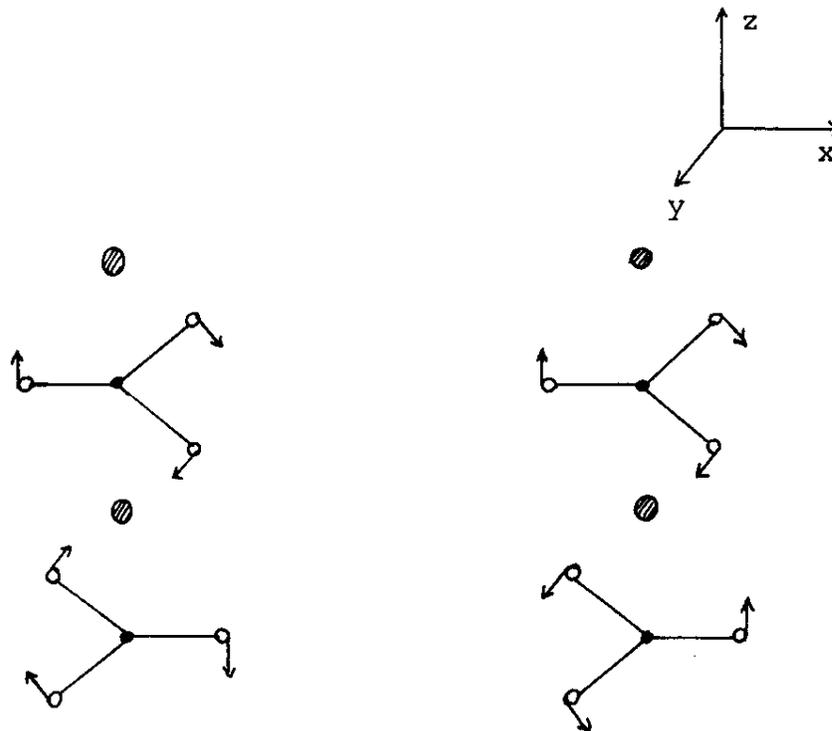
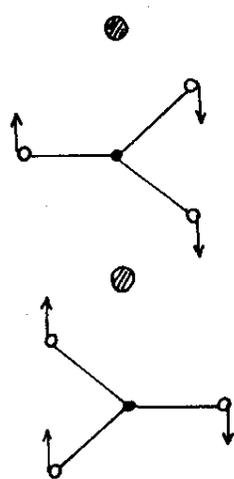
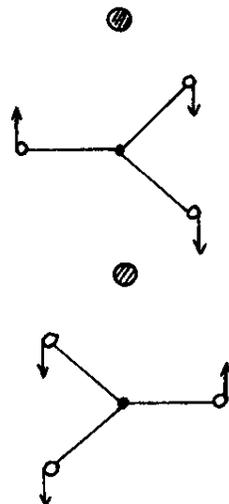


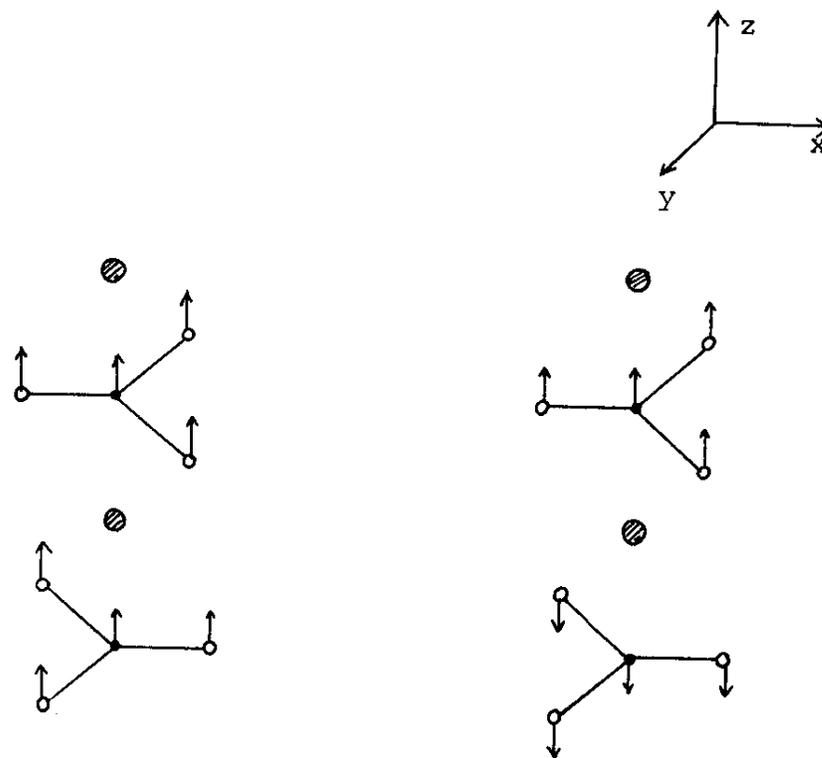
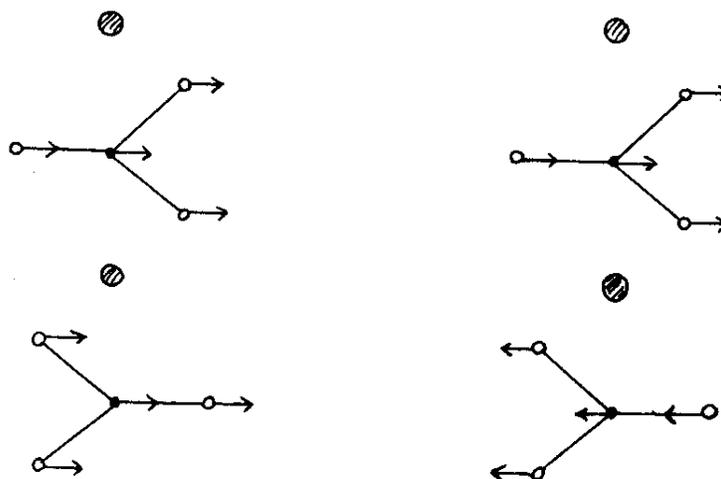
$(\nu_2), \omega \text{NO}_3^-, A_{2u}$

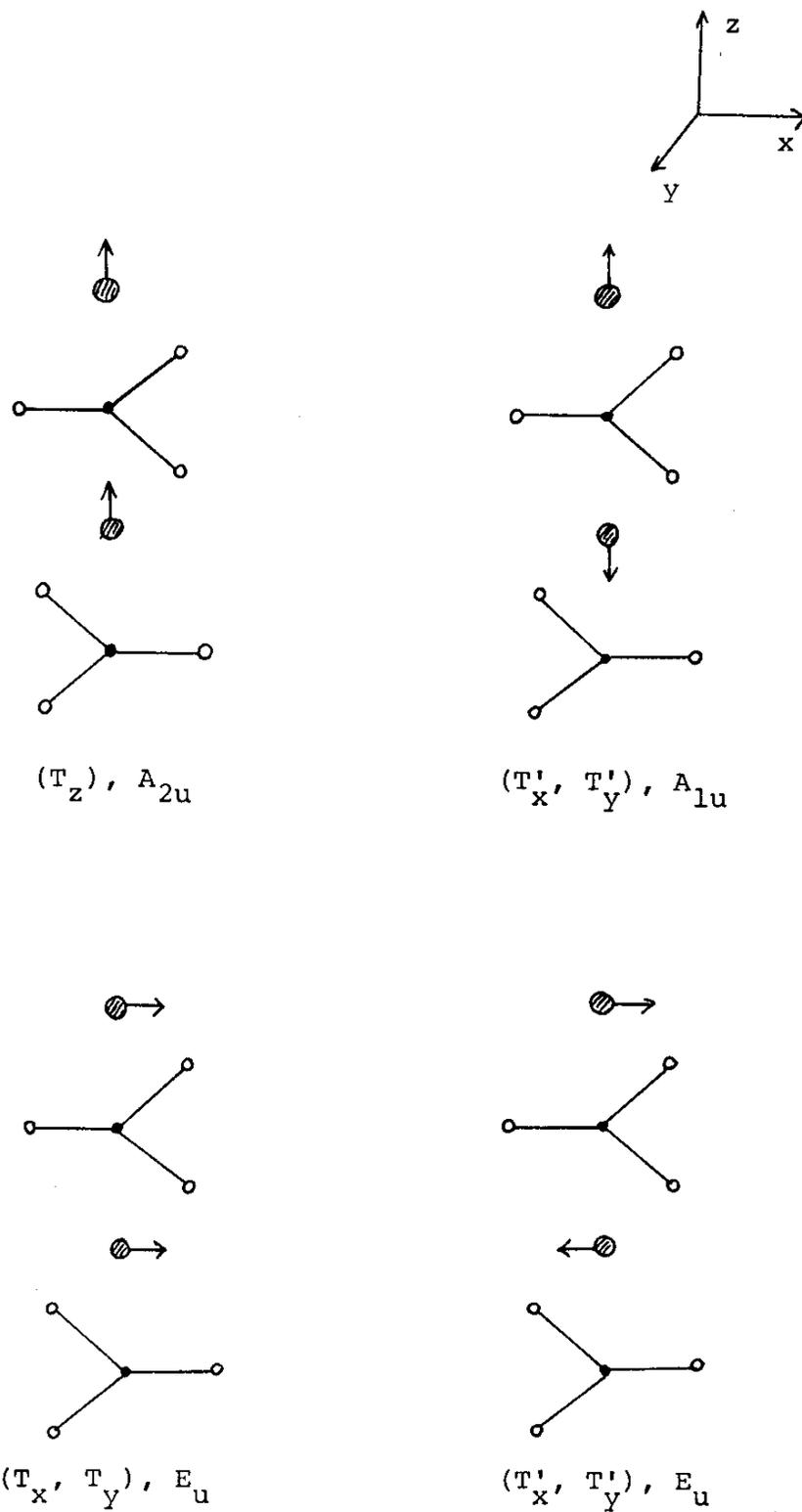


$(\nu_2), \omega \text{NO}_3^-, A_{2g}$


 $(\nu_3), \nu_{\text{ass}} \text{NO}_3^-, E_g$

 $(\nu_3), \nu_{\text{ass}} \text{NO}_3^-, E_u$

 $(\nu_4), \delta \text{NO}_3^-, E_g$

 $(\nu_4), \delta \text{NO}_3^-, E_u$

b) Modos Rotacionais do Íon NO_3^- . $(R_z), A_{2g}$ (inativo) $(R'_z), A_{2u}$  $(R_x, R_y), E_g$  $(R'_x, R'_y), E_u$

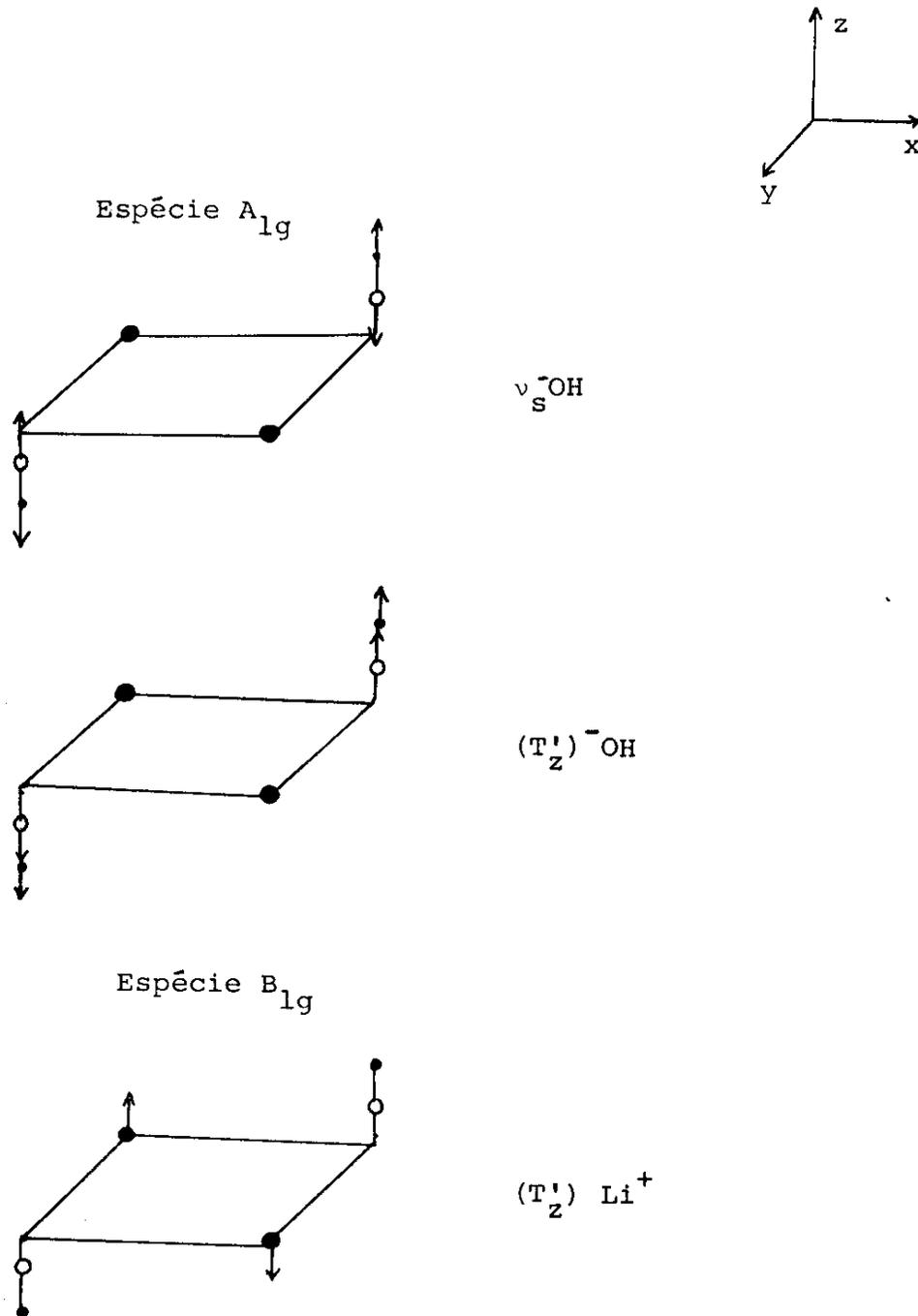
c) Modos Translacionais do íon NO_3^-  $(T_z), A_{2u}$ (acústico) $(T'_z), A_{2g}$ (inativo) $(T_x, T_y), E_u$ (acústico) $(T'_x, T'_y), E_g$

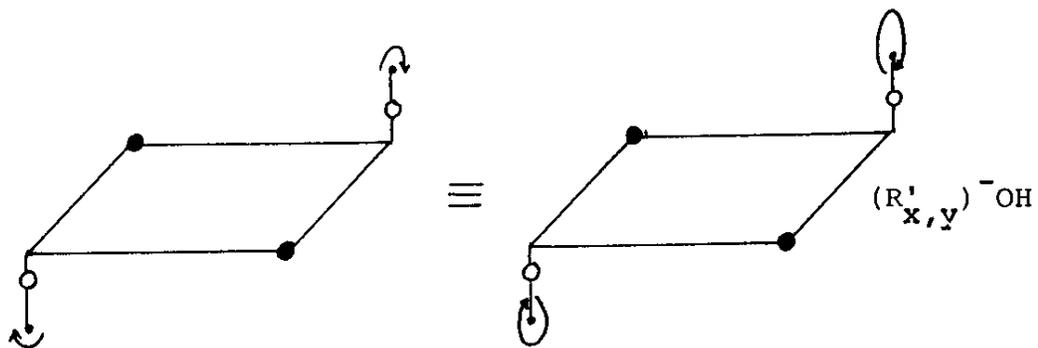
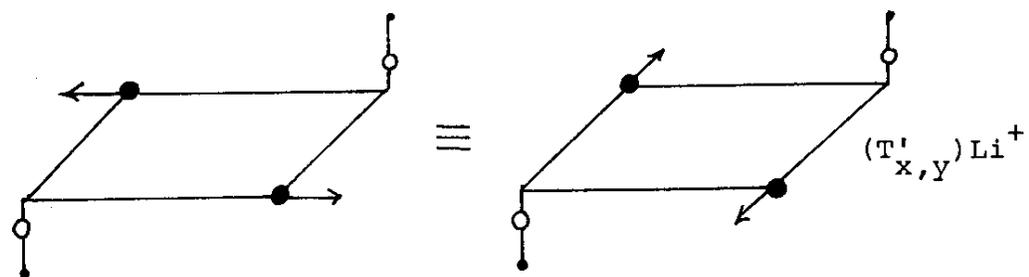
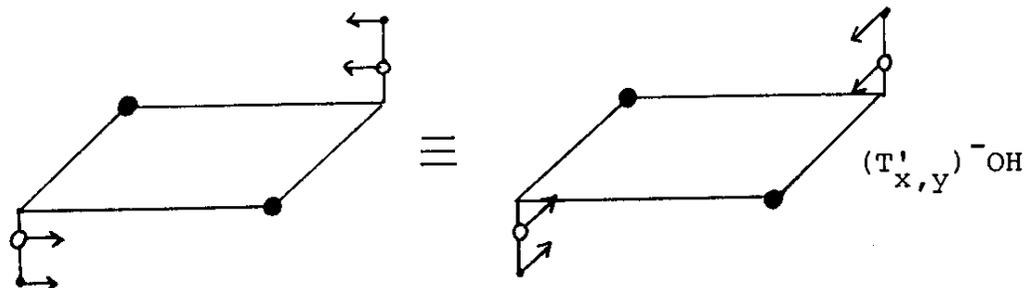
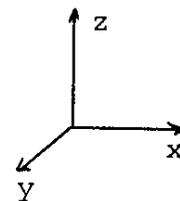
d) Modos Translacionais do íon Li^+ .

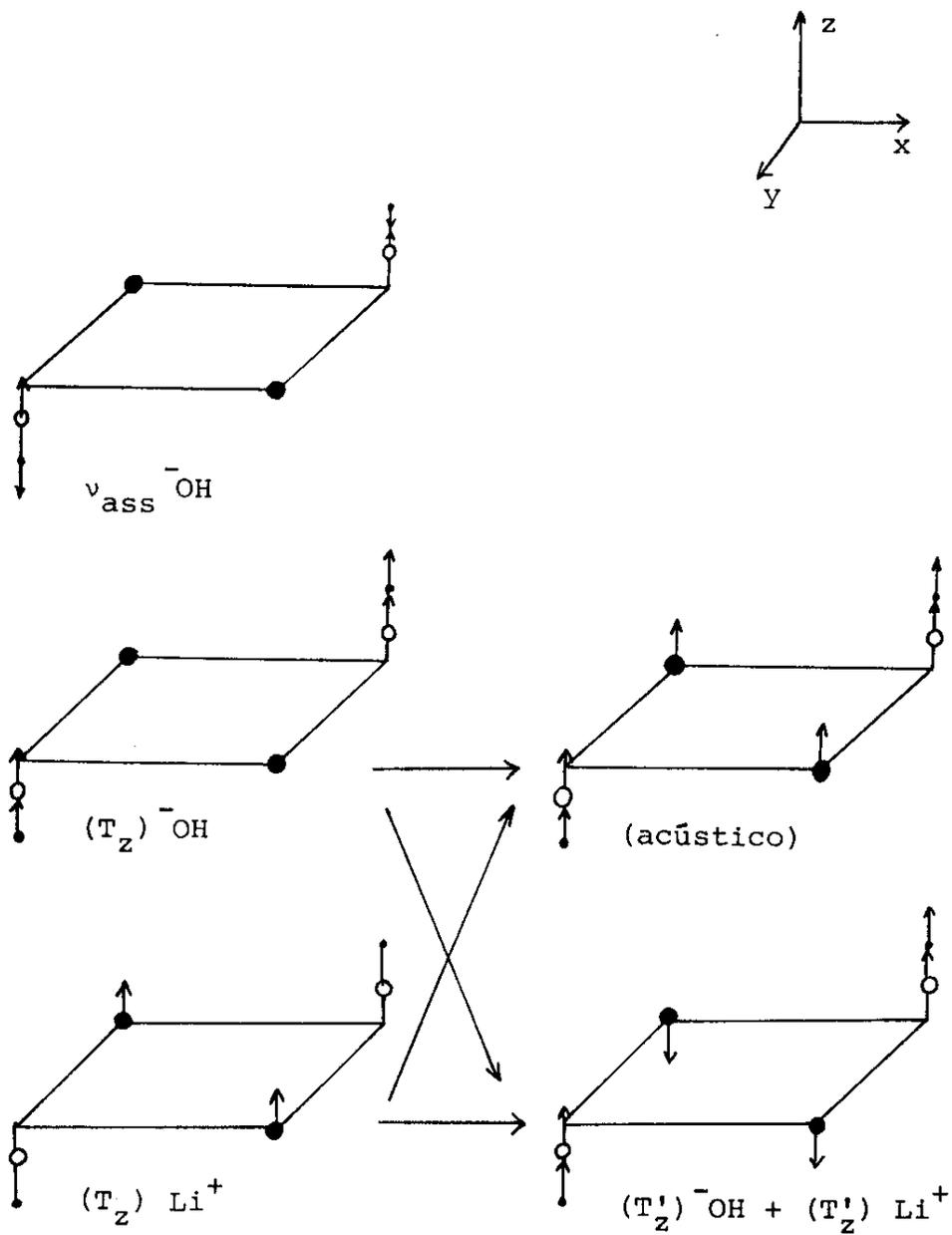
(*) Somente uma componente do par degenerado é desenhada para cada modo.

APÊNDICE 4

Esquema Representativo dos Modos Vibracionais
Aproximados do Hidróxido de Lítio.



Espécie E_g 

Espécie A_{2u} 

Espécie E_u

