

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

**ESTUDO VIBRACIONAL DO ACETATO DE LÍTIO DIHI-
DRATADO: EFEITOS ISOTÓPICOS NO ESTADO SÓLIDO**

Pedro Antonio Muniz Vazquez

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Yoshiyuki Hase

Campinas

1987

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Yoshiyuki Hase, pela orientação.

Póstumo, ao Prof. Kurt Elicker, pelo apoio inicial.

A Prof. Dra. Ione M. Balbich, pelo incentivo dado.

Ao Prof. Dr. Roberto Rittner Neto, pela confiança que depositou em mim permitindo que eu realizasse os meus estudos neste IQ.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala, que gentilmente permitiu a obtenção dos espectros Raman no IQ-USP.

Aos meus amigos do Instituto de Química, e a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma neste trabalho.

Ao CNPq e a UNICAMP, pelas bolsas de estudo concedidas.

Ao CNPq, FINEP, FAP e BUNKA, pelos auxílios financeiros a este projeto.

ÍNDICE

Página

I	Introdução	
1.1	Preliminares	1
1.2	Revisão dos estudos sobre o acetato de lítio dihidratado	4
1.3	Objetivos	8
II	Experimental	
2.1	Preparação dos compostos	11
2.2	Obtenção dos espectros	13
III	Análise Vibracional	
3.1	Análise de grupo de fator	16
3.2	Efeitos isotópicos	27
IV	Resultados e Discussão	
4.1	Introdução	34
4.2	Resultados experimentais	35
4.3	Discussão e conclusões	64
V	Perspectivas e Sugestões Para Futuros Trabalhos	75
VI	Bibliografia	77
	Apêndice	81

SUMÁRIO

Título : Estudo vibracional do acetato de lítio dihidratado:
Efeitos isotópicos no estado sólido.

Autor : Pedro Antonio Muniz Vazquez

Orientador : Prof. Dr. Yoshiyuki Hase

Instituição: Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6154

CEP 13081 - Campinas - SP

O estudo vibracional de oito compostos isotópicos de acetato de lítio dihidratado ($\text{CH}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CD}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CD}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CH}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$, $\text{CD}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$, $\text{CD}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$) foi realizado.

Os oito compostos foram sintetizados e os seus espectros Raman e infravermelho foram medidos de amostras policristalinas. Os efeitos isotópicos observados sobre as vibrações internas e externas foram discutidos em termos das regras isotópicas para o estado sólido.

Os desvios entre as razões isotópicas experimentais e os respectivos valores calculados teoricamente são explicados levando-se em consideração a existência de acoplamentos dos modos vibracionais entre as vibrações internas e/ou externas do cristal.

SUMMARY

Title : Solid State Vibrational Study and Isotopic Effects of
Lithium Acetate Dihydrate

Author : Pedro Antonio Muniz Vazquez

Supervisor : Prof. Dr. Yoshiyuki Hase

Institution: Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6154

CEP 13081 - Campinas - SP

A solid state vibrational study of eight isotopic compounds of lithium acetate dihydrate ($\text{CH}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CD}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CD}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$, $\text{CD}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$, $\text{CD}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$) was carried out.

The compounds were prepared and their Raman and infrared spectra were recorded for polycrystalline samples. The isotopic effects on the internal and external fundamental vibrations were discussed in terms of the isotopic rules for solid state vibrations.

The deviations of the experimental isotopic ratios from the theoretical ones are explained by considering the existence of vibrational mode couplings between the internal and/or external vibrations of the crystal.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 Preliminares

A sofisticação instrumental e a notável difusão dos seus conceitos básicos teóricos tem tornado a espectroscopia vibracional uma das técnicas mais utilizadas em química. Entretanto, apesar do desenvolvimento e ampla aplicação alcançados, o entendimento dos modos normais vibracionais em relação a atribuição das bandas observadas experimentalmente ainda apresenta-se como um problema fundamental de difícil solução. Entre as técnicas desenvolvidas para contorná-lo, uma das mais utilizadas, teórica e experimentalmente, é a substituição isotópica, ou seja, o uso de compostos isotopicamente substituídos.

Uma das consequências fundamentais da aproximação de Born-Oppenheimer [1] é que, enquanto a função potencial é invariante a qualquer substituição isotópica, a energia cinética vibracional encontra-se diretamente relacionada às massas atômicas. Partindo-se da aproximação do oscilador harmônico e dos conceitos do método da matriz GF desenvolvido por Wilson [2], os efeitos isotópicos para as vibrações moleculares podem ser interpretados utilizando-se a regra isotópica do produto [2,3].

Com o objetivo de estudar os efeitos isotópicos em compostos sólidos cristalinos, Hase juntamente com colaboradores

[4,5], tem se dedicado nos últimos anos ao desenvolvimento de um conjunto de técnicas e regras práticas que permitam estender a metodologia adotada para moléculas aos sólidos, e prever teoricamente as razões isotópicas e discutir de uma forma quantitativa as alterações nos espectros experimentais resultantes da substituição isotópica. O estudo feito através desta técnica permite evidenciar e discutir aspectos característicos importantes entre os quais merecem destaque: os deslocamentos de bandas de vibração interna devido ao campo cristalino; o desdobramento destas bandas em virtude da simetria de sítio e/ou pelo campo de correlação; e os acoplamentos vibracionais entre modos internos e externos [5].

Fazendo uso basicamente das substituições H/D e $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ e de amostras policristalinas, estes pesquisadores investigaram uma série de sais simples de lítio.

O estudo foi desenvolvido em etapas progressivas de complexidade das estruturas cristalinas, os compostos anidros: Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiOH e $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ foram estudados inicialmente [4], por possuírem apenas dois sítios não equivalentes, tendo sido feito o assinalamento completo das bandas com o auxílio da substituição isotópica $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ e das técnicas então propostas, as quais permitiram constatar, por exemplo no cristal de hidróxido de lítio, a existência de um acoplamento mecânico-vibracional fortíssimo entre os sítios aniônicos e catiônicos.

Na etapa seguinte [5] foram estudados sistemas com três sítios não equivalentes, no caso os compostos monohidratados: $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Os resultados obtidos permi-

tiram fundamentar os conceitos e procedimentos básicos dos cálculos das razões isotópicas e demonstrar a potencialidade do uso conjunto das substituições $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ e H/D tanto no estudo das vibrações externas quanto internas, e que, apesar, das vibrações externas serem sabidamente anarmônicas, a possibilidade de discutir os dados espectrais vibracionais utilizando os conceitos desenvolvidos para sistemas moleculares.

A partir do que acabamos de expor, pode-se constatar que embora o estudo vibracional de compostos sólidos policristalinos através de substituições isotópicas já conte com o auxílio de um conjunto eficiente de técnicas teóricas para a interpretação e análise dos espectros, as suas aplicações encontram-se ainda restritas a dois tipos de sistemas: aqueles constituídos por dois ou três sítios não equivalentes e que possuam as suas estruturas cristalinas bem determinadas.

Atualmente é conhecido um grande número de sais hidratados. Como, entre estes sais, muitos formam sistemas com quatro sítios cristalográficos não equivalentes, é muito interessante investigar a viabilidade de estender as técnicas citadas para este tipo de compostos. Mais importante, porém, é o fato de que vários dentre estes sistemas mostram que os resultados de medidas estruturais por difração de Raios-X não apresentam as suas estruturas e simetrias reais, mas, isto sim, as estruturas e simetrias médias resultantes de um grande número de medidas do experimento. Por estes motivos resolvemos estudar o acetato de lítio di-hidratado pois este sal além de possuir quatro sítios cristalográficos distintos, apresenta uma estrutura cristalina com ca-

racterística não-rígida (do ponto de vista vibracional) em virtude da deslocalização dos hidrogênios da metila.

1.2 Revisão dos estudos sobre o acetato de lítio dihidratado

O primeiro estudo estrutural cristalográfico do acetato de lítio dihidratado foi realizado em 1906 por Groth [6] que determinou, macroscopicamente, que este composto pertence ao sistema ortorrômbico. Este cristal só veio a ser estudado novamente em 1958 por Amirthalingam e Padmanabhan [7] que, utilizando a técnica de difração de Raios-X, propuseram a simetria C_{2v}^{11} para o grupo espacial deste composto.

A seguir Ananthanarayan [8], em 1962, reportou os primeiros espectros Raman dos monocristais dos acetatos dihidratados de lítio e de zinco, no intervalo de 4000 a 50 cm^{-1} , utilizando como excitação a linha Hg-253,7 nm. Nesse trabalho o autor chama a atenção para duas bandas muito intensas do composto, em 63 e 107 cm^{-1} , as quais atribui como vibrações externas rotacionais do íon acetato, e considera como combinações e "overtones" uma série de bandas fracas em 427, 527, 1250-1310 e 2700-2800 cm^{-1} . Pela comparação dos espectros dos dois sais Ananthanarayan concluiu que enquanto o cristal de zinco possui interações de pontes de hidrogênio muito fortes o mesmo não ocorre com o sal de lítio para o qual estas interações seriam pouco importantes na discussão do seu espectro vibracional.

Em 1963 Grigorev [9] apresentou, sem muitos detalhes, o primeiro espectro infravermelho do acetato de lítio dihidratado em um estudo comparativo dos acetatos dos Grupos I e II do sistema periódico. O autor restringiu as medidas à região 3100-740 cm^{-1} e não tomou maiores cuidados quanto a preparação dos compostos no que se refere ao controle do número de águas de hidratação. Os números de onda observados experimentalmente também não foram reportados completamente uma vez que o trabalho dirigia-se fundamentalmente à análise comparativa das vibrações de estiramento CO.

Neste mesmo ano a estrutura cristalina proposta por Amirthalingam e Padmanabhan foi contestada por Clark [10] ao preparar uma revisão [11] de estruturas de hidratos. Esta discordância fez com que um grupo de pesquisadores franceses iniciassem uma extensa série de trabalhos visando elucidar o problema. É digna de nota a construção, por Vergnoux e colaboradores [12], de uma estufa, por eles denominada do tipo "corpo negro", especificamente para a obtenção de monocristais de acetato de lítio dihidratado. Os autores ressaltam a grande solubilidade do sal, a facilidade com que atinge altos níveis de super-saturação, acarretando o crescimento rápido e caótico dos cristais, e a elevada viscosidade da solução como os principais obstáculos à obtenção de bons cristais através das técnicas convencionais.

Os monocristais obtidos por estes autores foram utilizados por Cadene e colaboradores para a investigação do acetato de lítio dihidratado através das técnicas de espectroscopia infravermelho de transmissão de amostras policristalinas e reflexão po-

larizada do monocristal [13], espectroscopia Raman polarizada do monocristal [14], e determinação das constantes ópticas em função da temperatura [15]. Os resultados obtidos por Cadene também conflitaram com a estrutura existente na literatura e levaram este pesquisador a propor uma nova hipótese de estrutura cristalina.

A hipótese de Cadene, grupo espacial D_{2h}^{19} foi confirmada em 1970 por Galigne, Mouvet e Falgueiretes [16] através de difração de Raios-X do monocristal. A investigação mostrou a existência de uma deslocalização acentuada dos átomos de hidrogênio do grupo metila e foi proposta a possibilidade de rotação interna pouco impedida deste grupo em torno do eixo C-C em relação ao grupo carboxila. Foi determinado também que o cátion lítio encontra-se em um sítio com vizinhança tetraédrica, coordenado a dois acetatos e duas moléculas de água pelos oxigênios.

Com a confirmação de seus resultados anteriores, Cadene, realizou mais dois estudos espectroscópicos vibracionais deste composto. O primeiro deles [17], em 1970, fez a reavaliação dos espectros Raman e infravermelho obtidos anteriormente procurando atribuir as bandas com base no grupo D_{2h}^{19} . Em virtude da complexidade de alguns grupos de bandas e dúvidas nas atribuições uma última investigação foi levada a efeito em 1972, fazendo uso, pela primeira vez, das substituições isotópicas CH_3/CD_3 , H_2O/D_2O e $^6Li/^7Li$. Neste estudo [18], Cadene utilizou os compostos $CH_3COO^7Li.2H_2O$, $CD_3COO^7Li.2H_2O$, $CH_3COO^7Li.2D_2O$, $CD_3COO^7Li.2D_2O$ e $CH_3COO^6Li.2H_2O$ para a identificação, através de deslocamento isotópico, das bandas não resolvidas. Utilizando a técnica Raman

sob luz polarizada para o monocristal de $\text{CH}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o autor atribuiu as espécies de simetria todas as bandas observadas no espectro. Os modos vibracionais internos e externos foram identificados com os espectros infravermelho de reflexão polarizada e de transmissão do pó, e com os espectros Raman. As vibrações do cátion lítio foram interpretadas em termos de um grupamento complexo $\text{Li}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$. A ausência de uma fundamental no espectro Raman que fosse atribuível a vibração de torção em torno do eixo C-C foi considerada como consequência de uma barreira rotacional muito baixa o que também explicaria os desdobramentos observados para algumas bandas de estiramento C-H no espectro Raman.

No que diz respeito a uma avaliação mais precisa das razões isotópicas, Cadene deixou a questão em aberto, utilizando-as apenas para a separação dos modos vibracionais internos e externos.

As posições dos hidrogênios da moléculas de água e a coordenação tetraédrica do cátion do acetato de lítio dihidratado foram também confirmadas pelas técnicas de ressonância magnética nuclear de próton [19] e de lítio-7 [20], respectivamente, parecendo não haver dúvidas quanto a estes aspectos.

Com relação ao grau de impedimento da rotação do grupo metila em torno do eixo C-C, Allen e Branson [21], estudando por relaxação protônica pelo método de ressonância magnética nuclear, o cristal parcialmente deuterado ($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$), sugeriram a rotação interna quase livre da metila. A partir deste resultados, Clought e colaboradores estudaram uma série de aceta-

tos, entre eles o de lítio ($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$), utilizando o método de espalhamento inelástico de nêutrons [22,23,24] e observaram que para este composto a barreira de rotação interna é muito baixa com uma separação entre os níveis da ordem de 2.0 cm^{-1} devido ao tunelamento.

1.3 Objetivos

Como deve ter ficado claro a partir dos resultados experimentais existentes até agora, ainda não foi realizada uma investigação espectroscópica vibracional detalhada de todas as variedades isotópicas possíveis do cristal acetato de lítio dihidratado. Além disto os trabalhos anteriores de Hase e colaboradores tem mostrado os erros graves de interpretação que podem ser induzidos em virtude de uma análise pouco detalhada dos efeitos isotópicos principalmente devido a existência de acoplamentos vibracionais.

O primeiro objetivo deste trabalho é, portanto, sintetizar os oito compostos isotópicos possíveis com CH_3/CD_3 , $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ e $^6\text{Li}/^7\text{Li}$: $\text{CH}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CD}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CD}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$, $\text{CD}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$, $\text{CD}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$; e medir os seus espectros Raman e infravermelho.

O segundo objetivo a ser alcançado é realizar a análise vibracional teórica do cristal utilizando teoria de grupos para prever o número e as simetrias de todos os modos normais vibra-

cionais e sua atividade óptica confrontando estes resultados com àqueles obtidos experimentalmente e com o auxílio dos dados disponíveis na literatura realizar uma atribuição tentativa de todas as bandas observadas nos espectros.

Como terceiro objetivo pretendemos aplicar os métodos teóricos de cálculo das razões isotópicas esperadas para todos os oito compostos isotópicos e compará-las com aquelas calculadas a partir dos dados experimentais.

A substituição ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ permitirá, por um lado, que as fundamentais translacionais devidas ao cátion sejam devidamente identificadas e retiradas da discussão das vibrações dos demais sítios e, por outro lado, avaliar e discutir as influências das substituições nos outros sítios sobre as vibrações deste cátion, isto é, os acoplamentos vibracionais.

Através da substituição CH_3/CD_3 esperamos, principalmente, poder analisar nos espectros todas as fundamentais relativas às vibrações internas do ânion acetato e de alguns de seus modos externos.

Embora as vibrações internas de estiramento das moléculas de água de cristalização ocorram em uma região bem definida dos espectros e separadas das demais bandas fundamentais o mesmo não pode ser dito das demais vibrações destas moléculas (em particular as vibrações externas) as quais podem encontrar-se sobrepostos com outras bandas. Por meio da substituição $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ tentaremos contornar este problema provocando o deslocamento isotópico destas bandas. Além disto utilizando as razões isotópicas observadas tentaremos caracterizar o tipo de movimento correspondente

a cada uma das bandas e os efeitos desta substituição sobre os outros modos vibracionais.

Por último, de posse dos resultados obtidos acima, os mesmos serão analisados dentro de um mesmo contexto procurando evidenciar os possíveis acoplamentos entre todos os sítios.

Com estes procedimentos esperamos efetuar um estudo extensivo do comportamento vibracional destes compostos e propiciar uma contribuição aos conhecimentos existentes e técnicas já desenvolvidas para o estudo e tratamento dos efeitos isotópicos em sólidos.

CAPÍTULO II

EXPERIMENTAL

2.1 Preparação dos compostos

2.1.1 Compostos com H_2O

A preparação e purificação de todos os compostos com H_2O : $CH_3COO^7Li.2H_2O$, $CD_3COO^7Li.2H_2O$, $CH_3COO^6Li.2H_2O$ e $CD_3COO^6Li.2H_2O$ foi realizada com água bi-destilada. Os compostos com 7Li foram obtidos a partir soluções aquosas de carbonato de lítio (Merck 97 % em lítio - abundância natural), enquanto que, na preparação dos compostos com 6Li , foi utilizado hidróxido de lítio sintetizado previamente neste laboratório a partir de lítio metálico (Oak Ridge National Laboratory, 99 átomos % de 6Li). As soluções de ácido acético empregadas foram obtidas ou de ácido acético (Malinkrodt, p.a.) ou de ácido acético- d_4 (Merck, 98 átomos % de D, UVASOL). Todas as soluções foram preparadas no instante de uso.

Os compostos foram obtidos pela reação das soluções de lítio com um pequeno excesso das respectivas soluções ácidas sob agitação e aquecimento moderado. Após a reação se completar a solução de acetato obtida foi deixada em repouso para que houvesse a formação dos cristais por evaporação lenta do solvente. Os cristais resultantes deste processo foram separados da sua água-mãe por filtração em funil de placa de vidro sinterizado.

A purificação dos compostos consistiu de recristalizações sucessivas monitoradas pelos espectros infravermelho visando a reprodutibilidade destes.

2.1.2 Compostos com D_2O

A forma de preparação dos compostos com D_2O : $CH_3COO^7Li \cdot 2D_2O$, $CD_3COO^7Li \cdot 2D_2O$, $CH_3COO^6Li \cdot 2D_2O$ e $CD_3COO^6Li \cdot 2D_2O$, seguiu o mesmo procedimento básico de obtenção dos compostos com H_2O : reação de uma solução de lítio com uma solução ácida, seguida de purificação por recristalizações sucessivas. Em todas as etapas foi utilizado D_2O com alto grau de enriquecimento (Merck, 98 átomos % em D, UVASOL). Com a finalidade de evitar contaminação atmosférica todo o processo foi conduzido sob atmosfera inerte de nitrogênio seco, em vidraria Wheaton para micro preparações, e a manipulação das soluções foi realizada com o uso de seringas. A contaminação através dos reagentes foi evitada substituindo alguns dos materiais de partida: a solução de ácido acético foi obtida no instante de seu uso pela hidrólise de anidrido acético (Carlo Erba, p.a.), e as soluções com 6Li foram preparadas no vaso reacional a partir do próprio metal (Oak Ridge National Laboratory, 99 átomos % de 6Li).

O processo de purificação foi todo efetuado nestas condições. Tomando como base o número de recristalizações necessárias para os compostos com H_2O , estas foram aqui realizadas em número maior, visando evitar a abertura do sistema à atmosfera (para a monitoração) e sua consequente contaminação. Os espectros Ra-

man obtidos posteriormente, de amostras destes quatro compostos, não apresentaram quaisquer evidências de bandas na região característica de estiramento OH, indicando que a deuteração deu-se de forma completa sob este aspecto.

2.2 Obtenção dos espectros

2.2.1 Espectros infravermelho

Os espectros infravermelho dos oito compostos foram medidos pela técnica de "mull" de amostras trituradas e dispersas em Fluorolube (medidas na região de 4000 a 1300 cm^{-1}) ou Nujol (medidas na região de 4000 a 200 cm^{-1}).

Como suporte destas dispersões foram utilizadas janelas de cloreto de sódio (medidas de 4000 a 1300 cm^{-1}), iodeto de cério (medidas de 4000 a 200 cm^{-1}) ou polietileno (medidas de 500 a 200 cm^{-1}). Os espectros foram medidos em um espectrômetro Perkin-Elmer modelo IR-180 e em um espectrômetro Carl Zeiss-Jena Specord modelo M80 com a resolução espectral média ajustada para ser menor ou igual a 2 cm^{-1} na região de 4000 a 500 cm^{-1} , e de 5 a 10 cm^{-1} na região de 500 a 200 cm^{-1} . As posições das bandas dos compostos observadas em ambos os aparelhos foram calibradas com as bandas de um filme de poliestireno.

A preparação das dispersões dos compostos com D_2O exigiu a utilização de "glove bag", ou seja câmara hermética de plástico, e atmosfera de nitrogênio seco, em virtude da troca rápida ob-

servada entre a água pesada de cristalização e a água atmosférica durante a moagem. Apesar desta precaução não foi possível evitar completamente a contaminação das amostras durante a sua preparação, tendo sido observadas bandas de absorção de água para todos os compostos. Foi constatado também que estas bandas, para amostras do mesmo composto preparadas em diferentes ocasiões, mostraram variações de intensidade em relação as bandas correspondentes de D_2O , indicando que a contaminação encontra-se relacionada diretamente à etapa de preparação das dispersões. As implicações desta contaminação serão discutidas no Capítulo IV.

Os espectros obtidos foram divididos em três regiões características: 4000-2000, 1800-1300 e 1400-200 cm^{-1} , cada uma com comportamento próprio às substituições isotópicas, e encontram-se representados nas figuras A1 a A6 do Apêndice. Os números de onda observados para estes compostos foram tabulados e encontram-se nas Tabelas 4.1 e 4.2.

2.2.2 Espectros Raman

Os espectros Raman foram medidos de amostras policristalinas acondicionadas, logo após a preparação dos compostos, em tubos capilares de vidro selados sob atmosfera inerte de nitrogênio. As medidas foram efetuadas em um espectrômetro Jarrell-Ash 25-300 duplo monocromador, com excitação da linha 488,0 nm de um laser de íon argônio (Spectra Physics modelo 165). O intervalo espectral medido compreendeu a região entre 4000 e 50 cm^{-1} . A

resolução espectral média foi ajustada para ser menor ou igual a 2 cm^{-1} em todo o intervalo das medidas. As posições das bandas observadas foram aferidas, em relação a posição da linha de excitação, por meio de algumas das bandas Stokes e as suas bandas anti-Stokes correspondentes. Os valores de número de onda foram calibrados através de algumas das linhas de plasma do próprio laser. Nas figuras A7 a A14 do Apêndice encontram-se os espectros Raman dos oito compostos isotópicos. Nestas figuras procurou-se dividir o intervalo de medidas ($4000 - 50\text{ cm}^{-1}$) em quatro regiões que apresentam características peculiares em virtude dos efeitos isotópicos. Nas Tabelas 4.1 e 4.2 encontram-se os números de onda das bandas observadas.

CAPÍTULO III

ANÁLISE VIBRACIONAL

3.1 Análise de grupo de fator

A análise de grupo de fator do cristal de acetato de lítio dihidratado foi feita através do método de correlação descrito por Fateley e colaboradores [25].

3.1.1 Estrutura cristalográfica

De acordo com os resultados experimentais pelo método de difração de Raios-X [16], o acetato de lítio dihidratado, $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cristaliza no sistema ortorrômbico de base centrada, grupo espacial nº 65, ($\text{Cmmm} = \text{D}_{2h}^{19}$), contendo quatro unidades-fórmula por cela unitária cristalográfica ($Z=4$), compreendendo duas celas de Bravais ($Z_B=2$).

Na figura 3.1 encontra-se a representação aproximada da estrutura cristalina em perspectiva isométrica.

O grupo espacial D_{2h}^{19} possui na sua estrutura os seguintes sítios de posições especiais e gerais [26]:

$4 \text{D}_{2h} (1), 2 \text{C}_{2h} (2), 6 \text{C}_{2v} (2), \text{C}_2 (4), 4 \text{C}_s (4), \text{C}_1 (8)$

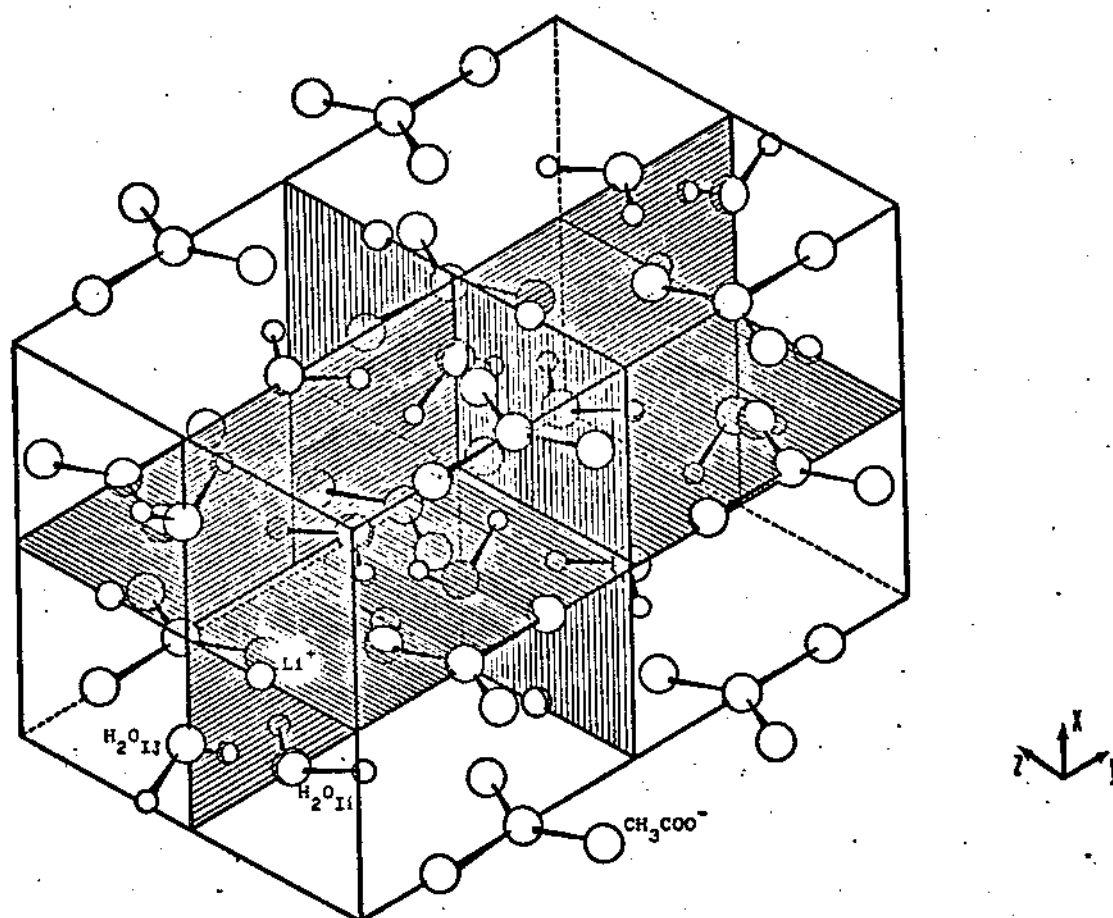


Figura 3.1 Representação aproximada em perspectiva isométrica das posições dos sítios no cristal de acetato de lítio dihidratado. Para maior clareza não encontram-se representados os hidrogênios das metilas.

Analisando as localizações destes sítios [26], juntamente com as posições atômicas experimentais [16], os sítios ocupados pelas moléculas e íons deste cristal foram facilmente determinados.

O cátion lítio ocupa um sítio de simetria C_{2v} , de notação de Wickoff "1". As posições cristalograficamente equivalentes deste sítio são: $(0, 0,5, +z)$ e $(0, 0,5, -z)$, com $z = 0,283$.

Existem dois tipos de moléculas de água no cristal de acetato de lítio dihidratado situadas em sítios distintos. O primeiro tipo, aqui denominado H_2O_I , tem o seu oxigênio coordenado ao cátion lítio e seus hidrogênios ligados por pontes de hidrogênio a cada oxigênio de duas moléculas diferentes de água do outro tipo. A segunda, aqui denominada H_2O_{II} , possui os seus hidrogênios ligados por pontes de hidrogênio a dois oxigênios de dois ânions acetato diferentes situados no mesmo plano. A molécula de H_2O_I ocupa um sítio de simetria C_{2v} , de notação de Wickoff "g", com as posições cristalográficas equivalentes $(+x, 0, 0)$ e $(-x, 0, 0)$, onde $x = 0,214$. A molécula de H_2O_{II} ocupa um sítio de simetria C_{2v} , notação de Wickoff "j", ocupando as posições cristalográficas equivalentes $(0, +y, 0,5)$ e $(0, -y, 0,5)$, onde $y = 0,186$.

O ânion acetato situa-se com a ligação carbono-carbono paralela ao eixo cristalográfico y e com os oxigênios situados no plano yz podendo-se aproximar a simetria do ânion como sendo praticamente igual a do sítio C_{2v} dos carbonos, notação de Wickoff "i", com as posições cristalográficas equivalentes $(0, +y, 0)$ e $(0, -y, 0)$, com $y = 0,288$.

3.1.2 Vibrações externas

Os movimentos externos dos sítios compreendem aqueles nos quais há uma variação periódica da posição do centro de massa do sítio em torno de um ponto de equilíbrio. Estas vibrações recebem a denominação de vibrações translacionais e são denotadas por T' .

O cátion lítio por ser monoatômico somente apresenta vibrações deste tipo. Como o sítio possui duas posições equivalentes na estrutura, cada modo de um dos sítios pode, por influência do campo de correlação cristalino, acoplar com o movimento de mesma simetria do outro sítio combinando-se entre si, em fase e fora de fase, originando duas outras vibrações. As espécies de simetria destas vibrações e suas atividades ópticas são:

Representação para T' Li^+	Atividade óptica
$\Gamma = \begin{matrix} 1 A_g + B_{2g} + B_{3g} \\ 1 B_{1u} + B_{2u} + B_{3u} \end{matrix}$	Raman infravermelho

Seguindo procedimento análogo obtém-se para as moléculas de água os seguintes resultados:

Representação para T' H_2O_I	Atividade óptica
$\Gamma = \begin{matrix} 1 A_g + B_{1g} + B_{2g} \\ 1 B_{1u} + B_{2u} + B_{3u} \end{matrix}$	Raman infravermelho

Representação para $T'H_2O_{II}$

Atividade óptica

$$\Gamma = \begin{matrix} 1 & A_g & + & B_{1g} & + & B_{3g} \\ 1 & B_{1u} & + & B_{2u} & + & B_{3u} \end{matrix}$$

Raman

infravermelho

Os ânions acetato tem seus esqueletos moleculares $C-CO_2$ localizados em sítios de simetria C_{2v} , embora a simetria exata do ânion não seja esta. Pode-se, portanto, em primeira aproximação, considerar que as vibrações translacionais deste ânion no sítio em que se encontra transformam-se segundo esta simetria e, contém as representações irredutíveis deste grupo. Sob esta abordagem chega-se aos seguintes resultados :

Representação para $T'CH_3COO^-$

Atividade óptica

$$\Gamma = \begin{matrix} 1 & A_g & + & B_{1g} & + & B_{3g} \\ 1 & B_{1u} & + & B_{2u} & + & B_{3u} \end{matrix}$$

Raman

infravermelho

Também caracterizam-se como vibrações externas dos sítios as oscilações dos sítios poliatômicos em torno de seus eixos inerciais locais dos sítios. Estas vibrações, representadas por R' , recebem os nomes de vibrações rotacionais ou librações .

As vibrações externas rotacionais dizem respeito somente aos sítios poliatômicos. Para ambos os tipos de moléculas de água , H_2O_I e H_2O_{II} , a simetria do sítio é a mesma da molécula livre. Usualmente estas três (3) vibrações rotacionais são

denominadas por: "twisting", para a oscilação em torno do eixo molecular que contém apenas o átomo de oxigênio, (τ H_2O), "wagging" para a oscilação perpendicular ao plano molecular H-O-H (ω H_2O), e "rocking", para a oscilação neste plano molecular (ρ H_2O). No caso do íon acetato, para a classificação de suas vibrações rotacionais, foi utilizada a mesma aproximação feita anteriormente para as vibrações translacionais e a mesma denominação adotada para as rotações de água. Desta forma as vibrações rotacionais possuem as seguintes representações irreduzíveis:

Representação para R' H_2O_I

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

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

$1 A_u$

Atividade óptica

Raman

infravermelho

opticamente inativa

Representação para R' H_2O_{II}

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

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

$1 A_u$

Atividade óptica

Raman

infravermelho

opticamente inativa

Representação para $R^+ CH_3COO^-$

Atividade óptica

$$\Gamma = 1 B_{1g} + 8 B_{2g} + 8 B_{3g}$$

Raman

$$\Gamma = 1 B_{1u} + 8 B_{3u}$$

infravermelho

$$1 A_u$$

ópticamente inativa

3.1.3 Vibrações internas das moléculas de água

A molécula de água livre possui os seguintes modos normais:

$$\Gamma = 2a_1 + b_2$$

estas três vibrações consistem de uma deformação do ângulo de valência H-O-H, um estiramento simétrico e um estiramento assimétrico das ligações O-H cujas notações usuais são δ H-O-H, ν_{OH} e $\nu_{as OH}$, respectivamente. Estas vibrações originam os seguintes modos vibracionais no cristal:

Modos internos H_2O I

Atividade óptica

$$\Gamma = 1 2A_g + 8 B_{1g}$$

Raman

$$1 2B_{3u} + 8 B_{2u}$$

infravermelho

Modos internos H_2O II

Atividade óptica

$$\Gamma = 1 2A_g + 8 B_{1g}$$

Raman

$$1 2B_{3u} + 8 B_{2u}$$

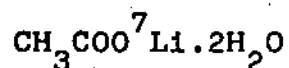
infravermelho

3.1.4 Vibrações internas do íon acetato

O íon acetato possui quinze (15) vibrações internas. Se considerarmos somente as vibrações do esqueleto $C-CO_2$ temos um estiramento da ligação $C-C$ (ν_{CC}), um estiramento simétrico e um assimétrico das ligações $C-O$ (ν_{sCO_2} e ν_{aCO_2}), uma deformação do ângulo de valência $O-C-O$ (δ_{CO_2}), uma deformação de "rocking" no plano CO_2 (ρ_{CO_2}) e uma deformação de "wagging" fora do plano CO_2 (ω_{CO_2}), totalizando seis (6) modos vibracionais. Por outro lado, o grupo metila sozinho, com simetria local C_{3v} , possui um estiramento simétrico e um assimétrico degenerado das ligações $C-H$ (ν_{sCH_3} e ν_{aCH_3}), uma deformação simétrica e outra assimétrica degenerada dos ângulos de valência $H-C-H$ (δ_{sCH_3} e δ_{aCH_3}), compreendendo quatro (4) vibrações. A conexão deste grupo ao eixo $C-C$ do esqueleto origina uma vibração degenerada de "rocking" do grupo CH_3 (ρ_{CH_3}) e, considerando as ligações $C-O$, uma vibração de torção em torno do eixo $C-C$ (τ_{CC}). Utilizando a aproximação proposta por Crawford[27] as duas (2) vibrações totalmente simétricas da metila mantém a sua simetria a_1 no grupo C_{2v} do esqueleto molecular e, juntamente com as três (3) vibrações simétricas do esqueleto formam cinco modos de espécie a_1 , os modos normais degenerados tem a suas degenerescências removidas e acoplam com as vibrações no plano e fora do plano do esqueleto originando duas vibrações de simetrias b_1 e b_2 , respectivamente, cada um totalizando cinco (5) modos de simetria b_1 e quatro modos de simetria b_2 . Com esta aproximação pode-se obter as vibrações internas do íon acetato no cristal. Estes resultados são:

Tabela 3.1

Resultado final da análise de grupo de fator



D ¹⁹ 2h	N.	T	T'				R'			n			Atividade
			Li ⁺	H2O(I)	H2O(II)	CH3COO ⁻	H2O(I)	H2O(II)	CH3COO ⁻	H2O(I)	H2O(II)	CH3COO ⁻	
Ag	13	0	1	1	1	1	0	0	0	2	2	5	Raman
B1g	11	0	0	1	1	1	1	1	1	1	0	4	Raman
B2g	6	0	1	1	0	0	1	1	1	0	0	1	Raman
B3g	12	0	1	0	1	1	1	1	1	0	1	5	Raman
Au	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	1	inativa
B1u	12	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	5	i.v.
B2u	12	1	1	1	1	1	1	0	0	1	2	5	i.v.
B3u	11	1	1	1	1	1	0	1	1	2	0	4	i.v.

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

Modos internos CH_3COO^-

Atividade óptica

$$\Gamma = \begin{array}{l} 1 \text{ } 5\text{Ag} + 4\text{B}_{1\text{g}} + \text{B}_{2\text{g}} + 5\text{B}_{3\text{g}} \quad \text{Raman} \\ 1 \text{ } \text{A}_\text{u} + 5\text{B}_{1\text{u}} + 5\text{B}_{2\text{u}} + 4\text{B}_{3\text{u}} \quad \text{infravermelho} \end{array}$$

Os resultados da análise vibracional para o cristal de acetato de lítio dihidratado feita desta forma encontram-se resumidos na Tabela 3.1.

Além desta aproximação foram considerados outros modelos de comportamento do íon acetato com relação a rotação interna do grupo metila: rígido e não-rígido. Para o modelo rígido foram consideradas, para o sítio, as simetrias C_1 e C_s , enquanto que para o não rígido foi analisada a simetria $\text{G}_{12}(\text{M})$ de permutação-inversão [28,29], que supõe rotação interna livre. Estes modelos entretanto não confirmam os resultados experimentais obtidos quanto ao número de bandas ou atividades ópticas e por isto foram abandonados.

A análise para o sítio rígido de simetria C_1 impõe uma redefinição do grupo espacial para um de simetria mais baixa que $\text{D}_{2\text{h}}^{19}$, pois com a localização aleatória dos prótons da metila não é possível manter os elementos de simetria do cristal. Com esta redefinição todas as fundamentais tornam-se ativas no espectros Raman e infravermelho com números de onda coincidentes e, devido aos desdobramentos, deve ocorrer um aumento significativo no número de bandas.

O modelo rígido C_s por sua vez, possui duas conformações possíveis de acordo com a posição relativa de um dos hidrogênios da metila e o plano $C-CO_2$: ambos no plano, ou $C-H$ perpendicular ao plano $C-CO_2$. Em ambos os casos é necessário redefinir a cela de Bravais como sendo constituída por quatro unidades-fórmula e, em ambos os casos dobra o número de fundamentais.

O modelo de permutação-inversão se aplicado ao cristal como um todo gera um número excepcionalmente grande de combinações entre as permutações dos núcleos equivalentes. Entretanto, uma vez que o efeito de não-rigidez diz respeito apenas aos íons acetato, é possível uma simplificação se considerarmos que as consequências da rotação interna livre da metila se manifestam apenas sobre as vibrações internas destes ânions não se estendendo aos outros modos normais do cristal.

Uma vez feita esta aproximação pode-se determinar os modos vibracionais para um ânion no sítio, agora de simetria $G_{12}(M)$, e obter as representações irredutíveis do íon acetato não rígido no grupo de fator, pelo acoplamento das vibrações de duas unidades através do centro de simetria existente entre ambas. Os resultados obtidos são os seguintes:

Representação no sítio :

$$\Gamma = 5a_1' + 2a_1'' + a_2'' + 3e'$$

Representação no grupo de fator:

$$\Gamma = \begin{matrix} 1 & 5A_{1g} & + & 2B_{1g} & + & B_{2g} & + & 3E_g \\ 1 & 5B_{1u} & + & 2B_{2u} & + & B_{3u} & + & 3E_u \end{matrix}$$

A decorrência mais importante da não-rigidez é, portanto, a não remoção das degenerescências das vibrações do grupo metila pelo esqueleto C-CO₂ de simetria mais baixa. Cada modo origina somente uma banda no espectro Raman e uma no infravermelho com regra de exclusão mútua Raman-infravermelho.

3.2 Efeitos isotópicos

3.2.1 Razões isotópicas vibracionais

O tratamento das razões isotópicas vibracionais teóricas proposto por Hase, citado no Capítulo I deste trabalho, classifica o problema vibracional em quatro níveis de comportamento possíveis:

a) Nível I

Neste nível os efeitos isotópicos vibracionais teoricamente esperados, para os modos vibracionais totalmente desacoplados cinematicamente, podem ser calculados, de maneira aproximada,

através das massas atômicas e dos parâmetros geométricos. No caso dos modos vibracionais internos, as razões isotópicas podem ser calculadas através da aplicação da matriz G de Wilson [2], sendo utilizadas em geral coordenadas internas ou de simetria, enquanto que os elementos da matriz G para os modos vibracionais externos (translacionais e rotacionais) relacionam-se diretamente com as massas dos sítios poliatômicos:

$$\text{Modo interno} \quad \frac{\omega_1'}{\omega_1''} = \left(\frac{G_{11}'}{G_{11}''} \right)^{1/2}$$

$$\text{Translação} \quad \frac{\omega_1'}{\omega_1''} = \frac{\omega_A'}{\omega_A''} = \left(\frac{G_{11}'}{G_{11}''} \right)^{1/2} = \left(\frac{M_A''}{M_A'} \right)^{1/2}$$

$$\text{Rotação} \quad \frac{\omega_1'}{\omega_1''} = \frac{\omega_\alpha'}{\omega_\alpha''} = \left(\frac{G_{11}'}{G_{11}''} \right)^{1/2} = \left(\frac{I_\alpha''}{I_\alpha'} \right)^{1/2}$$

onde

ω_1 = número de onda do modo normal i,

G_{11} = elemento diagonal da matriz G do modo normal i,

ω_A = número de onda da translação do sítio a,

M_A = massa do sítio cristalográfico a,

ω_α = número de onda da rotação ao redor do eixo α

I_α = momento de inércia do sítio em relação ao eixo α

b) Nível II

Quando as magnitudes dos acoplamentos cinemáticos vibracionais mostram-se não desprezíveis, as equações do Nível I passam a ser inadequadas para a previsão das razões isotópicas. Torna-se necessária a consideração destas interações e, de modo prático, a razão isotópica pode ser avaliada aproximadamente, para um baixo grau de mistura, como o produto dos números de onda experimentais das bandas observadas, o qual pode ser relacionado diretamente com o produto dos elementos diagonais da matriz G dos modos vibracionais internos e/ou externos, correspondentes:

$$\text{Razão isotópica} = \prod_{i=1}^g \frac{\omega_i'}{\omega_i''} = \prod_{i=1}^g \left(\frac{G_{ii}'}{G_{ii}''} \right)^{1/2}$$

onde g abrange todos os modos vibracionais acoplados.

c) Nível III

Quando o grau de mistura entre as vibrações é muito grande, a decorrente complicação dos espectros observados quanto aos deslocamentos isotópicos das bandas fundamentais torna o tratamento do Nível II insuficiente para a interpretação dos dados experimentais. A utilização de uma forma mais precisa, que inclua as interações e possa explicar os dados experimentais, consiste no cálculo da razão isotópica a partir do quociente dos determinantes:

$$\text{razão isotópica} = \prod_1 \frac{g_1^{\omega_1'}}{g_1^{\omega_1''}} = \left(\frac{|G'|}{|G''|} \right)^{1/2}$$

d) Nível IV

No caso limite, onde todos os modos vibracionais normais pertencem ao mesmo bloco de simetria, isto é, quando um ou mais números de espécies de simetria deve ser levado em conta, temos a regra isotópica vibracional do produto do tipo Teller-Redlich [2,3], que pode ser estendida para os sistemas cristalinos [5].

Neste caso, quando todos os modos vibracionais do sistema são tratados simultaneamente, a equação que deve ser utilizada é a do Nível III, tornando o cálculo da razão isotópica extremamente simples:

$$\text{razão isotópica} = \prod_1 \frac{g_1^{\omega_1'}}{g_1^{\omega_1''}} = \prod_1 \left(\frac{m_1''}{m_1'} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{M_*'}{M_*''} \right)^{3/2}$$

onde

g' = graus de liberdade vibracional, $3N-3$,

N = número de átomos na cela unitária de Bravais,

M^* = massa total da unidade-fórmula.

Tabela 3.2

Descrição aproximada dos movimentos puros de vibração

 $(CX_3COO^nLi.2X'_2O, X, X'=H, D, n=6, 7)$

Movimento	Representação								Efeito isotópico	
									Gs	Gs
	Ag	B1g	B2g	B3g	Au	B1u	B2u	B3u	diagonalizada	não diagonalizada
$\nu_s CX_3$	1							1	H/D = 1,405	H/D = 1,395
$\nu_s CO_2$	1							1	H/D = 1,035	H/D = 1,000
$\delta_s CX_3$	1							1	H/D = 1,284	H/D = 1,300
ν_{CC}	1							1	H/D = 1,038	H/D = 1,000
δCO_2	1							1	H/D = 1,006	H/D = 1,000
$\nu_a CX_3$		1		1		1		1	H/D = (1,562) (1,544)	H/D = 1,348
$\nu_a CO_2$				1		1			H/D = 1,040	H/D = 1,000
$\delta_a CX_3$		1		1		1		1	H/D = (1,352) (1,357)	H/D = 1,359
ρCX_3		1		1		1		1	H/D = (1,062) (1,073)	H/D = 1,307
ρCO_2				1				1	H/D = 1,116	H/D = 1,000
$\nu_a OH$									H/D = 1,365	H/D = 1,365
$\nu_s OH$									H/D = 1,383	H/D = 1,383
$\delta X-O-X$									H/D = 1,365	H/D = 1,365
ωCO_2		1						1	H/D = 1,111	H/D = 1,000
$\tau C-C$									H/D = 1,363	H/D = 1,363
$R'_t CX_3COO^-$			1		1					H/D = 1,038
$R'_\omega CX_3COO^-$				1		1				H/D = 1,103
$R'_\rho CX_3COO^-$		1						1		H/D = 1,059
$T' CX_3COO^-$	1	1		1		1	1	1		H/D = 1,025

Tabela 3.2 (continuação)

$R'_T X_2O$			1	1	2				H/D = 1,414
$R'_a X_2O$		1		1		1	1		H/D = 1,341
$R'_p X_2O$		1	1				1	1	H/D = 1,414
$T' X_2O$	2	2	1	1		2	2	2	H/D = 1,055
$T' Li^+$	1		1	1		1	1	1	${}^6_{Li}/{}^7_{Li} = 1,080$

X, hidrogênio ou deutério; v, estiramento da ligação; δ , deformação do ângulo de valência; a, modo assimétrico; s, modo simétrico; R', vibração rotacional; T', vibração translacional; p, movimento de "rocking"; w, movimento de "wagging"; τ , movimento de "twisting"; os valores em parênteses são para as vibrações de simetria b1 e b2 no sítio, respectivamente.

3.2.2 Cálculo das razões isotópicas

As razões isotópicas das vibrações normais do acetato de lítio dihidratado foram calculadas para os compostos : $CX'_3COO^NL1.2X''O$ onde $X', X'' = H$ ou D , e $n = 6$ ou 7 . Para o cálculo das matrizes G foram utilizados os programas computacionais BELEM e GELEM [30] e as geometrias moleculares obtidas por difração de Raios-X [12].

Os cálculos foram efetuados para cada bloco de simetria considerando os movimentos vibracionais internos aproximados sugeridos na literatura [31].

A partir dos elementos diagonais das matrizes G foram calculadas as razões isotópicas para as vibrações não acopladas (Nível I), e através dos autovalores resultantes da diagonalização destas matrizes foram obtidas as razões isotópicas para os modos cinematicamente acoplados (Nível III). Estes dois conjuntos de valores estão dispostos na Tabela 3.2.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Introdução

Os valores dos números de onda das bandas observadas nos espectros Raman e infravermelho de cada composto isotópico foram anotados e estão dispostos na tabela 4.1 (compostos com H_2O), e na tabela 4.2 (compostos com D_2O). A partir destes dados foram calculadas as razões isotópicas experimentais : ${}^6Li/{}^7Li$, CH_3/CD_3 e H_2O/D_2O . Estes resultados encontram-se nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente. Os espectros infravermelho ($4000 - 200\text{ cm}^{-1}$) e Raman ($4000 - 50\text{ cm}^{-1}$) dos oito compostos estão ilustrados no Apêndice, no final deste trabalho, correspondendo às figuras A1-A6 e A7-A14, respectivamente.

A análise de grupo de fator do Capítulo III mostrou que dos oitenta e sete (87) modos normais vibracionais opticamente ativos do cristal de acetato de lítio dihidratado, quarenta e dois (42) são ativos no Raman, somente, e trinta e cinco (35) são ativos somente no infravermelho. Os três modos acústicos, de espécies de simetria B_{1u} , B_{2u} e B_{3u} , podem ser considerados como resultantes da combinação linear (com coeficientes ponderados pelas massas dos sítios), para cada espécie de simetria, entre os movimentos translacionais dos sítios. Considerando as massas dos quatro tipos de sítios é plausível esperar uma participação maior das translações do ânion acetato para os modos acústicos.

A regra de exclusão mútua Raman-infravermelho deve ser observada nos espectros destes compostos em virtude da existência de centros de simetria na estrutura cristalina.

A exemplo do procedimento seguido no Capítulo III as vibrações internas e externas serão discutidas separadamente. Inicialmente, no item 4.2, os espectros serão analisados procurando-se caracterizar, pelos deslocamentos isotópicos, a natureza de todas as bandas observadas, e comparar estes resultados com aqueles esperados teoricamente. A seguir, no item 4.3, as características mais notáveis dos espectros, em termos de comportamento vibracional e discrepâncias observados, serão analisadas e discutidas mais detalhadamente.

Neste ponto torna-se interessante simplificar a notação utilizada para representar os oito compostos isotópicos passando-se a referenciá-los por "nXY" onde n=6,7 denota o isótopo do lítio e X=H,D denota CH_3COO , CD_3COO e Y=H,D H_2O , D_2O respectivamente. Desta forma, exemplificando: por 6HD pretendemos fazer referência ao composto $\text{CH}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$.

4.2 Resultados Experimentais

4.2.1 Vibrações Internas

Com relação às vibrações internas dos dois tipos de moléculas de água de cristalização, são esperadas seis (6) bandas

Tabela 4.1

Dados espectrais Raman e infravermelho observados para o

acetato de lítio dihidratado $CX_3COO^N Li \cdot 2H_2O$, $X=H,D$, $n=6,7$

	$CH_3COO^6 Li \cdot 2H_2O$		$CH_3COO^7 Li \cdot 2H_2O$		$CD_3COO^6 Li \cdot 2H_2O$		$CD_3COO^7 Li \cdot 2H_2O$	
ν	Raman	i.v.	Raman	i.v.	Raman	i.v.	Raman	i.v.
1	3330 F,lar	3342 MF,lar	3340 F,lar	3342 MF,lar	3320 F,lar	3340 MF,lar	3325 F,lar	3340 MF,lar
2	3240 om				3240 om		3245 om	
3	3143 F,lar	3144 MF,lar	3140 F,lar	3146 MF,lar	3142 F,lar	3145 MF,lar	3144 F,lar	3146 MF,lar
4		(2364) f		(2366) f		(2366) f		(2363) f
5	3048 f		3048 f		2289 ■		2286 ■	
6					2237 ■		2234 ■	
7					2214 F		2212 F	
8	2951 MF		2953 MF		2124 MF		2124 MF	
9					2077 f,om		2076 f,om	
10		1726 mf,om		1725 mf,om		1725 mf,om		1724 mf,om
11*								
12		1595 F,lar		1595 F,lar		1580 F,lar		1583 F,lar
13					1473 f		1473 f	
14	1445 F	1433 F,lar	1444 F	1433 F,lar	1430 F	1425 F,lar	1439 F	1424 F,lar
15	1356 ■	1349 mf,om	1356 ■	1347 mf,om	1101 ■	1085 mf	1100 ■	1086 mf
16		1057 ■		1055 ■		930 ■		930 ■
17	(1020) ff,lar	1045 ■,om	(1020) ff,lar	1045 ■,om	850 f	858 mf,om	849 f	860 mf,om

Tabela 4.1 (continuação)

18	940	NF		940	NF		891	NF		891	NF					
19			852	F,lar			856	F,lar		856	F,lar	858	F,lar			
20*																
21			696	F,lar			695	F,lar		698	F,lar		695	F,lar		
22	670	m	656	f,om	669	m	656	f,om	638	m	627	m	641	m		
23	615	m	638	f,om	616	m	636	f,om	526	m	543	f	531	m		
24	585	f,lar			587	f,lar			587	f,lar			587	f,lar		
25	486	mf,lar	525	mf,om	448	mf,lar	497	mf,om	466	mf,lar	522	m	440	mf,lar		
26	443	f	517	ff,om	427	f	513	m	482	f	464	f	393	f		
27			418	f,om			402	f,om			419	f,om		400	f,om	
28			365	m			350	m			357	m		350	m	
29	239	m,lar			239	m,lar			238	m,lar			239	m,lar		
30	214	F	216	m	214	F	214	m	214	F	215	m	214	F	215	m
31	171	F			171	F			169	F			170	F		
32	147	m			147	m			141	m			140	m		
33	129	F			129	F			127	F			127	F		
34	103	FF			101	FF			102	FF			102	FF		
35	65	FF			65	FF			64	FF			64	FF		

Números de onda em cm-1: FF, fortíssima; NF, muito forte; F, forte; m, média; f, fraca; mf, muito fraca; ff, fraquíssima; lar, larga; om, ombro; (), valores entre parênteses indicam bandas com incerteza quanto a sua posição; *, vide Tabela 4.2

Tabela 4.2

Dados espectrais Raman e infravermelho observados para o

acetato de lítio dihidratado $CX_3COO^{\text{n}}Li.2D_2O$, $X=H,D$, $n=6,7$

	$CH_3COO^6Li.2D_2O$		$CH_3COO^7Li.2D_2O$		$CD_3COO^6Li.2D_2O$		$CD_3COO^7Li.2D_2O$	
v	Raman	i.v.	Raman	i.v.	Raman	i.v.	Raman	i.v.
1	2414 om	2530 om	2417 om	2530 om	2417 om	2530 n,om	2417 om	2531 om
2	2370 MF,lar	2372 MF,lar	2384 MF,lar	2370 MF,lar	2383 MF,lar	2370 MF,lar	2385 MF	2369 MF,lar
3	2330 MF,lar	2330 om	2326 MF,lar	2330 om	2325 MF,lar	2332 om	2326 MF,lar	2330 om
4 *								
5	3046 f		3045 f		2290 n		2290 n	
6					2235 n		2236 n	
7					2210 F		2210 F	
8	2950 MF		2952 MF		2122 MF		2122 MF	
9					2073 f,om		2075 f,om	
10		1251 mf,om		1253 mf,om		1252 mf,om		1252 mf,om
11		1200 mf,lar		1201 mf,lar		1200 mf,lar		1203 mf,lar
12		1596 F,lar		1593 F,lar		1580 F,lar		1576 F,lar
13					1469 mf		1472 mf	
14	1448 F	1436 F,lar	1448 F	1436 F,lar	1430 F	1430 F,lar	1435 F	1428 F,lar
15	1361 n	1351 mf	1363 n	1351 mf	1095 n	1084 mf	1100 n	1084 mf
16		1056 n		1058 n		935 n		931 n
17	(1020) ff,lar	1040 n,om	(1020) ff,lar	1042 n,om	847 mf	858 n	849 mf	859 n

Tabela 4.2 (continuação)

18	941	NF		941	NF		888	NF		890	NF					
19			662	F			663	F		642	F	636	F			
20			600	F			570	F		581	F	576	F			
21			529	F			530	F		537	F	530	F			
22	670	n	662	f	670	n	663	f	637	n	642	f	639	n	636	f
23	619	n	640	m	616	n	641	m	525	mf,lar	548		530	n	548	
24	470	mf,lar			440	f,lar			467	f,lar			421	mf,lar		
25	470	mf,lar			440	f,lar			424	mf,lar			421	mf,lar	500	
26	438	f			423	f			397	f	462	n	390	n	462	mf
27			416	mf,om			400	mf,om			410	mf,om			393	f,om
28			360	n			350	n			366	n			345	n
29	235	n,lar			233	n,lar			229	n,lar			233	n,lar		
30	209	F	212	n	208	F	212	n	209	F	212	n	209	F	213	n
31	166	F			165	F			163	F			165	F		
32	148	n			140	n			139	n			139	n		
33	127	F			127	F			125	F			127	F		
34	103	FF			101	FF			103	FF			102	FF		
35	64	FF			64	FF			64	FF			61	FF		

Números de onda em cm⁻¹: FF, fortíssima; NF, muito forte; F, forte; n, média; f, fraca; mf, muito fraca; ff, fraquíssima; lar, larga; om, ombro; (), valores entre parênteses indicam bandas com incerteza quanto a sua posição; *, vide Tabela 4.1

Tabela 4.3

Efeitos isotópicos da substituição $^6\text{Li}/^7\text{Li}$
razões isotópicas observadas.

$\text{CH}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{CD}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{CH}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$		$\text{CD}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$		Descrição aproximada do modo normal vibracional	
$\text{CH}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{CD}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{CH}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$		$\text{CD}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$			
v	Raman	i.v.	Raman	i.v.	Raman	i.v.	Raman	i.v.	
1	0,997	1,000	0,998	1,000	0,999	1,000	1,000	1,000	ν_{OH}
2			0,998		0,994	1,001	0,999	1,000	ν_{OH}
3	1,001	0,999	0,999	1,000	1,002	1,000	1,000	1,001	ν_{OH}
4		0,999		1,001					
5	1,000		1,001		1,000		1,000		$\nu_a \text{CX}_3$
6			1,001				1,000		
7			1,001				1,000		
8	0,999		1,000		0,999		1,000		$\nu_s \text{CX}_3$
9			1,000				0,999		
10		1,001		1,001		0,998		1,000	$\delta \text{X-O-X}$
11						0,999		0,998	$\delta \text{X-O-X}$
12		1,000		0,998		1,002		1,003	$\nu_a \text{CO}_2$
13			1,000				0,998		
14	1,001	1,000	0,994	1,001	1,000	1,000	0,997	1,001	$\nu_s \text{CO}_2$
15	1,000	1,001	1,001	0,999	0,999	1,000	0,995	1,000	$\delta_s \text{CX}_3$
16		1,002		1,000		0,998		1,004	ρCX_3
17	1,000	1,000	1,001	0,998	1,000	0,998	0,998	0,999	ρCX_3

Tabela 4.3 (continuação)

18	1,000		1,000		1,000		0,998		vCC
19		0,995		0,998		0,998		1,009	R' X ₂ O
20						1,053		1,009	R' X ₂ O
21		1,001		1,004		0,998		1,013	R' X ₂ O
22	1,001	1,000	0,995	1,000	1,000	0,998	0,997	1,009	sCO ₂
23	0,998	1,003	0,991	1,000	1,005	0,998	0,991	1,000	wCO ₂
24	0,997		1,000		1,068		1,109		R' X ₂ O
25	1,071	1,056	1,045	1,050	1,068		1,007		T' Li ⁺
26	1,037	1,008	1,023	1,004	1,035		1,018	1,000	pCO ₂
27		1,040		1,048		1,040		1,043	T' Li ⁺
28		1,043		1,020		1,051		1,061	T' Li ⁺
29	1,000		0,996		1,009		0,983		T' X ₂ O
30	1,000	1,009	1,000	1,000	1,005	1,000	1,000	0,995	T' X ₂ O
31	1,000		0,994		1,006		0,988		T' X ₂ O
32	1,000		1,007		1,000		1,000		R' CX ₃ COO ⁻
33	1,000		1,000		1,000		0,984		T'
34	1,020		1,000		1,020		1,010		R' CX ₃ COO ⁻
35	1,000		1,000		1,000		1,049		R' CX ₃ COO ⁻

Tabela 4.4

Efeitos isotópicos da substituição CH_3/CD_3
razões isotópicas observadas.

	$\frac{\text{CH}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{CD}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$		$\frac{\text{CH}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{CD}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$		$\frac{\text{CH}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}}{\text{CD}_3\text{COO}^6\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}}$		$\frac{\text{CH}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}}{\text{CD}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{D}_2\text{O}}$		Descrição aproximada do modo normal vibracional
v	Raman	i.v.	Raman	i.v.	Raman	i.v.	Raman	i.v.	
1	1,003	1,001	1,005	1,001	0,999	1,000	1,000	1,000	ν_{OH}
2	1,000				0,995	1,001	1,000	1,000	ν_{OH}
3	1,000	1,000	0,999	1,000	1,002	0,999	1,000	1,000	ν_{OH}
4		0,999		1,001					
5	1,332		1,333		1,330		1,330		$\nu_a \text{CX}_3$
6									
7									
8	1,389		1,390		1,390		1,391		$\nu_s \text{CX}_3$
9									
10		1,001		1,001		0,999		1,001	$\delta \text{X-O-X}$
11						1,000		0,998	$\delta \text{X-O-X}$
12		1,009		1,008		1,010		1,011	$\nu_a \text{CO}_2$
13									
14	1,010	1,006	1,003	1,006	1,013	1,004	1,009	1,006	$\nu_s \text{CO}_2$
15	1,232	1,243	1,233	1,240	1,243	1,246	1,239	1,257	$\delta_s \text{CX}_3$
16		1,137		1,134		1,129		1,136	ρCX_3
17	1,200	1,218	1,201	1,215	1,204	1,212	1,201	1,213	ρCX_3

Tabela 4.4 (continuação)

18	1,055		1,055		1,060		1,057		vCC
19		0,995		0,998		1,031		1,042	R' X ₂ O
20						1,033		0,990	R' X ₂ O
21		0,997		1,000		0,985			R' X ₂ O
22	1,050	1,046	1,044	1,046	1,052	1,031	1,049	1,042	δCO ₂
23	1,169	1,175	1,160	1,171	1,179	1,168	1,162	1,170	ωCO ₂
24	0,997		1,000		1,006		1,045		R' X ₂ O
25	1,043	1,006	1,018	1,006	1,108		1,045		T' Li ⁺
26	1,102	1,114	1,087	1,110	1,103		1,085		pCO ₂
27		0,998		1,005		1,015		1,018	T' Li ⁺
28		1,022		1,000		1,005		1,014	T' Li ⁺
29	1,004		1,000		1,026		1,000		T' X ₂ O
30	1,000	1,005	1,000	0,995	1,000		0,995	0,995	T' X ₂ O
31	1,012		1,006		1,018		1,000		T' X ₂ O
32	1,043		1,050		1,065		1,065		R' CX ₃ COO ⁻
33	1,016		1,016		1,016		1,000		T'
34	1,010		0,990		1,000		0,990		R' CX ₃ COO ⁻
35	1,016		1,016		1,000		1,049		R' CX ₃ COO ⁻

Tabela 4.5

Efeitos isotópicos da substituição H_2O/D_2O
razões isotópicas observadas.

	$CH_3COO^6Li.2H_2O$		$CH_3COO^7Li.2H_2O$		$CD_3COO^6Li.2H_2O$		$CD_3COO^7Li.2H_2O$		Descrição aproximada do modo normal vibracional
	$CH_3COO^6Li.2D_2O$		$CH_3COO^7Li.2D_2O$		$CD_3COO^6Li.2D_2O$		$CD_3COO^7Li.2D_2O$		
v	Raman	i.v.	Raman	i.v.	Raman	i.v.	Raman	i.v.	
1	1,379	1,321	1,382	1,321	1,374	1,320	1,376	1,320	νOH
2	1,367				1,367		1,361		νOH
3	1,349	1,315	1,350	1,350	1,347	1,343	1,352	1,350	νOH
4									
5	1,000		1,001		1,000		0,998		$\nu_a CX_3$
6					1,001		0,999		
7					1,002		1,001		
8	1,000		1,000		1,001		1,001		$\nu_s CX_3$
9					1,002		1,000		
10		1,380		1,377		1,378		1,377	$\delta X-O-X$
11									$\delta X-O-X$
12		0,999		1,001		1,000		1,004	$\nu_a CO_2$
13					1,009		1,001		
14	0,998	0,998	0,997	0,998	1,000	0,997	1,003	0,997	$\nu_s CO_2$
15	0,996	0,998	0,995	0,997	1,005	1,001	1,000	1,002	$\delta_s CX_3$
16		1,001		0,997	1,000		1,004		ρCX_3
17	1,000	1,005	1,000	1,003	1,004	1,000	1,000	1,001	ρCX_3

Tabela 4.5 (continuação)

18	1,000	0,999	1,003	1,001		vCC
19	1,287	1,291	1,333	1,349		R' X ₂ O
20	1,420	1,502	1,473	1,490		R' X ₂ O
21	1,316	1,311	1,300	1,311		R' X ₂ O
22	1,000 0,964	0,999 0,989	1,002 0,977	1,003 0,986		δCO ₂
23	0,993 0,997	1,000 0,992	1,002 0,991	1,002 0,991		ωCO ₂
24	1,245	1,334	1,257	1,394		R' X ₂ O
25	1,021	1,018	1,085	1,045 0,994		T' L ₁ ⁺
26	1,011	1,009	1,013 1,004	1,008 1,000		ρCO ₂
27	1,005	1,005	1,022	1,018		T' L ₁ ⁺
28	0,992	1,000	0,995	1,014		T' L ₁ ⁺
29	1,017	1,026	1,039	1,026		T' X ₂ O
30	1,024 1,019	1,029 1,009	1,024 1,014	1,024 1,009		T' X ₂ O
31	1,030	1,036	1,037	1,030		T' X ₂ O
32	0,993	0,993	1,014	1,007		R' CX ₃ CO ₂ ⁻
33	1,016	1,016	1,016	1,000		T'
34	1,000	1,000	0,990	1,000		R' CX ₃ CO ₂ ⁻
35	1,016	1,016	1,000	1,049		R' CX ₃ CO ₂ ⁻

ativas somente no Raman, e seis (6) somente no infravermelho. As bandas relativas aos estiramentos OX (X=H,D) são normalmente observadas na região acima de 2000 cm^{-1} e as bandas de deformação X-O-X, abaixo desta região porém, acima de 1000 cm^{-1} .

Nos espectros infravermelho dos quatro compostos com H_2O existe um grupo de bandas, muito largo e intenso, situado em torno de 3150 cm^{-1} aproximadamente que possui dois picos (ν_1 e ν_3). O mesmo ocorre nos espectros Raman nos quais há, adicionalmente, um ombro (ν_2) sito entre os dois picos.

Pela substituição $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ este grupo de bandas sofre, no Raman, um deslocamento para a região em torno de 2370 cm^{-1} , sem que sejam observadas quaisquer bandas na região de estiramento OH. Nos espectros infravermelho dos compostos com D_2O , entretanto, além deste grupo de bandas constata-se a existência de um outro situado em torno de 3200 cm^{-1} .

Neste ponto é interessante discutir o problema, já citado no Capítulo II, de contaminação pela água atmosférica, dos compostos com D_2O durante a preparação de suas amostras para medidas no infravermelho.

Os espectros dos quatro compostos com D_2O foram medidos de dispersões em Fluorolube ou Nujol suportadas entre duas lâminas de material óptico apropriado. Para a preparação destas dispersões é necessário que uma pequena quantidade de amostra seja finamente dividida por trituração, em um almofariz de ágata, e, a seguir, misturada com o óleo dispersante durante um período de tempo razoavelmente longo.

Com a redução do tamanho dos cristais a superfície total cresce rapidamente, por exemplo, um cubo de 1mm de aresta, se reduzido a cubos de 0,125 mm de aresta, produz um aumento na superfície total de 6 mm^2 para 48 mm^2 . Ao mesmo tempo o processo de moagem faz com que os cristais fiquem carregados eletrostaticamente facilitando a adsorção de gases em sua superfície, e a pressão exercida pelo pistilo sobre a amostra favorece reações químicas entre esta e a substância adsorvida, neste caso H_2O .

Com a adsorção de H_2O atmosférica pelo cristal de acetato de lítio, nestas condições, os seguintes processos podem ocorrer:

- a - A molécula de H_2O simplesmente fica na superfície não reagindo com o composto caracterizando um processo de adsorção física;
- b - A molécula de H_2O desloca uma molécula de D_2O do cristal, passando a ocupar o sítio onde esta se encontrava, em virtude da diminuição da energia reticular que este processo poderia acarretar;
- c - A molécula de H_2O reage com uma molécula de D_2O do composto formando duas moléculas de HOD, uma adsorvida a superfície e outra ocupando o sítio onde antes se encontrava a molécula de D_2O ; este processo seria favorecido por um aumento da entropia do sistema e talvez pelo mesmo argumento do item -b-;
- d - Uma molécula de D_2O que foi deslocada no processo -b- reage com uma molécula de H_2O que, pelo processo -b-,

se encontra em um sítio do cristal da mesma forma que no processo -c-.

A literatura não registra estudos, nesta direção, para o cristal de acetato de lítio dihidratado. Entretanto acreditamos que os processos propostos são possíveis e ocorram simultaneamente em proporções diferentes. Particularmente somos inclinados a crer que os processos -c- e -d- ocorram em maior extensão e que a contaminação do material produza majoritariamente moléculas de HOD que passariam a ocupar tanto o sítio quanto a superfície do material.

Da mesma forma é bastante razoável propor que estes processos ocorram principalmente na superfície do material, porque esta encontra-se exposta diretamente ao ambiente, apresenta maior reatividade comparada às celas das camadas mais internas em virtude da existência de cargas livres, e, após a adição do óleo dispersante hidrofóbico, o material é isolado do ambiente devendo cessar a contaminação.

Resumindo, a hipótese que é proposta é que os compostos com D_2O apresentam bandas de estiramento OH no espectro infravermelho porque foram contaminados durante a preparação das dispersões pela água atmosférica. Desta contaminação resultou a formação de moléculas de HOD que passaram a ocupar sítios onde antes se encontravam moléculas de D_2O . Este processo ocorre principalmente na superfície das partículas durante a etapa de moagem e é interrompido ou reduzido drasticamente após a adição de Nujol ou Fluorolube. Finalmente, considerando as intensidades relativas

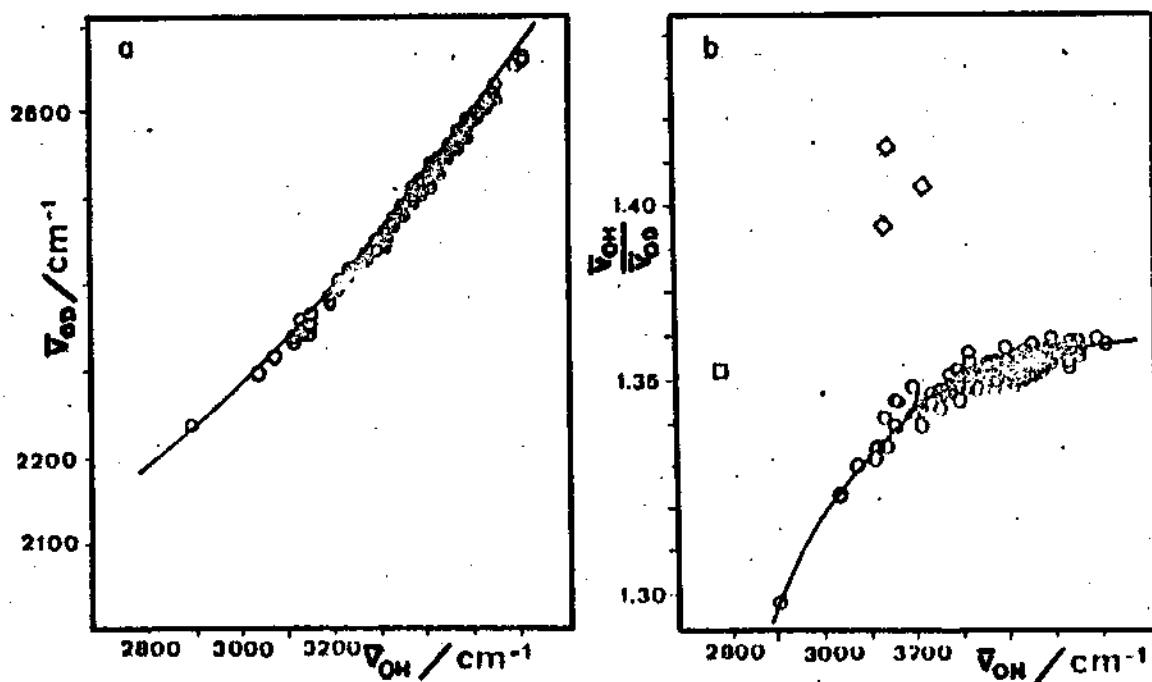


Figura 4.1 Correlações entre a frequência de estiramento O-H e :
 (a) frequência de estiramento O-D; (b) razão isotópica (H/D) observada experimentalmente. (Referência 32).

- a) $\nu_{O-D} = 1650 + 60,7 \exp(0,000781(\nu_{O-H}))$ r.m.q. = 5 cm^{-1}
 b) $R(H/D) = 1,360 - 4,674 \cdot 10^{-4} \exp(-0,004618(\nu_{O-H}))$ r.m.q. = 0,002

entre as bandas de estiramento OH e as bandas de estiramento OD pode-se afirmar que há uma predominância de celas cristalinas com D₂O em relação àquelas com HOD.

Uma forma de avaliar se as bandas de estiramento OD observadas são devidas a moléculas de D₂O ou HOD é fornecida por Mi-

Tabela 4.6

Posições das bandas de estiramento OD observadas e calculadas para HOD

Composto	ν OH obs.	ν OD obs.	ν OD calc.	Δ cm ⁻¹
6HD	3352	2530	2482	48
	3250	2372	2418	-46
	3176	2330	2375	-45
7HD	3350	2530	2480	50
	3250	2370	2418	-48
	3175	2326	2374	-48
6DD	3352	2530	2482	48
	3251	2388	2419	-36
	3176	2325	2375	-50
7DD	3352	2531	2482	49
	3251	2369	2419	-50
	3183	2330	2379	-49

$$\nu \text{ OD} = 1650 + 60,7 \exp(7,81 \cdot 10^{-4} \nu \text{ OH}) \quad \text{r.m.q.} = 5 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{Ref.32})$$

kenda [32]. Esse pesquisador estudou um grande número de hidratos mistos, entre eles o acetato de lítio ($\text{CH}_3\text{COO}^7\text{Li} \cdot 2\text{HOD}$), e obteve duas equações empíricas que permitem calcular a posição das bandas de estiramento OD e a razão isotópica $R(\nu\text{OH}/\nu\text{OD})$, a partir das posições das bandas de estiramento OH. Na figura 4.1 encontram-se reproduzidas as curvas obtidas por Mikenda em seu estudo e as equações de correlação correspondentes. Aplicando a estas equações os dados espectrais dos compostos 7HD, 6HD, 7DD e 6DD, foram obtidas as tabelas 4.6 e 4.7.

Tabela 4.7

Razões isotópicas $R(\text{OH}/\text{OD})$ observadas e calculadas
para HOD

6HD		7HD		6DD		7DD	
Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
1,32	1,35	1,32	1,35	1,32	1,35	1,32	1,35
1,37	1,35	1,37	1,35	1,36	1,35	1,37	1,35
1,36	1,34	1,36	1,34	1,37	1,34	1,37	1,34

$$R(\text{OH}/\text{OD}) = 1,36 - 4,674 \cdot 10^4 \exp(-4,618 \cdot 10^{-3} \nu\text{OH}) \quad (\text{Ref. 32})$$

$$\text{r.m.q.} = 2,10^{-3}$$

As diferenças $|v_{OD}^{obs.} - v_{OD}^{calc.}|$ e $|R_{obs.} - R_{calc.}|$ excedem significativamente o desvio quadrático médio das equações de forma que pode-se considerar válida parte de nossa hipótese, ou seja, que as bandas observadas em torno de 3200 cm^{-1} podem ser atribuídas como estiramentos OH de moléculas de HOD e as bandas em torno de 2300 cm^{-1} como sendo de vibrações de estiramento OD de moléculas de D_2O . As bandas de estiramento OD das moléculas de HOD devem encontrar-se sob o envelope das bandas de estiramento OD de D_2O .

Esta hipótese, se válida, é condição suficiente para permitir que os dados espectrais infravermelho, obtidos destes compostos, sejam considerados confiáveis para fins de identificação das bandas, muito embora a interpretação das razões isotópicas, em termos de seus valores observados experimentalmente e calculados teoricamente, deva ser feita cautelosamente para os espectros infravermelho dos compostos com D_2O .

Continuando a análise dos espectros, o grupo de bandas compreendido por v_1 , v_2 e v_3 , contém as quatro bandas de estiramento OH. Em virtude das larguras destas bandas somente é observado o envelope resultante da sua convolução.

Resta ainda identificar as duas bandas de deformação X-O-X (X=H,D). Observa-se, no infravermelho, que a banda v_{10} , um ombro largo e de pequena intensidade por volta de 1725 cm^{-1} , sofre um deslocamento pela substituição H_2O/D_2O sendo observada juntamente com v_{11} na região $1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. A razão isotópica observada de 1,38 encontra-se em concordância com o valor calculado de 1,37, considerando a inexatidão na medida de sua posição

em virtude da sua proximidade a ν_{12} . Quanto a ν_{11} deve encontrar-se totalmente sobreposta por ν_{12} e/ou ν_{13} nos compostos com H_2O , não sendo possível a sua observação.

Nos espectros Raman, por outro lado, estas bandas, embora opticamente ativas, não são observadas, devendo possuir uma intensidade muito fraca.

No caso das vibrações internas do íon acetato, são esperados quinze (15) modos normais com atividade óptica apenas no Raman, e quatorze (14) modos normais ativos somente no infravermelho. Estas vibrações internas foram investigadas experimentalmente e discutidas de forma excelente por Jones e McLaren [33]. Estes pesquisadores estudaram os compostos CH_3COONa e CD_3COONa e identificaram todas as bandas observadas nos espectros infravermelho. Em virtude de algumas dúvidas nas atribuições, Nakamura, posteriormente realizou cálculos de coordenadas normais para estes sais [34]. Os seus resultados até o presente momento parecem não apresentar problemas tendo sido bastante utilizados por outros investigadores no estudo vibracional de acetatos.

Da análise de grupo de fator (Capítulo III), e pelos resultados de Jones e McLaren [33], na região acima de 2000 cm^{-1} somente são esperadas as bandas de estiramento simétrico e assimétrico de CX_3 ($X=H,D$).

Nos espectros Raman observa-se, para os compostos com CH_3 , uma banda fraca, ν_5 , e outra muito intensa e fina, ν_8 , que, em virtude do efeito (CH_3/CD_3), originam cinco (5) bandas ν_5 , ν_6 , ν_7 , ν_8 e ν_9 , na região $2300-2000\text{ cm}^{-1}$. A razão isotópica experimental 1,39 para ν_8 e sua intensidade permitem identificá-la

como sendo o estiramento simétrico de CH_3 . Como nos compostos com CH_3 o estiramento assimétrico, ν_5 , encontra-se aparentemente degenerado, os íons acetato do cristal de acetato de lítio dihidratado parecem apresentar um comportamento vibracional semelhante àquele observado para o nitrometano gasoso [35,36] e considerar que esta degenerescência se mantém nos compostos com CD_3 . Desta forma ν_6 e ν_7 são bandas de combinação resultantes da combinação de ν_8 com as bandas fortíssimas ν_{32} e ν_{34} , e ν_9 resulta da combinação de ν_8 com ν_{35} .

Nos espectros infravermelhos dos oito compostos, por outro lado, não há evidências de bandas de estiramento CX_3 , as quais, embora opticamente ativas, devem possuir intensidades muito fracas.

No intervalo $1800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ devem encontrar-se nos espectros Raman e infravermelho as bandas dos dois (2) modos vibrationais de estiramento CO e as três deformações CX_3 ($\text{X}=\text{H},\text{D}$).

Nos espectros infravermelhos os estiramentos CO foram identificados facilmente pois constituem duas bandas muito intensas e largas, ν_{12} e ν_{14} , em torno de 1600 e 1480 cm^{-1} , respectivamente. Nos espectros Raman apenas ν_{14} pode ser identificada não havendo evidências de ν_{12} .

A intensidade e largura de ν_{14} , e a intensidade muito fraca das deformações CX_3 ($\text{X}=\text{H},\text{D}$) parecem ser os principais obstáculos para a observação das bandas de deformação nos espectros infravermelho. Apenas uma banda muito fraca, ν_{15} , é observada nos espectros dos compostos com CH_3 cujo deslocamento pela substituição CH_3/CD_3 permite identificá-la como $\delta_s \text{CH}_3$.

Nos espectros Raman dos compostos com CH_3 ν_{15} apresenta-se como uma banda média adjacente a ν_{14} deslocando-se caracteristicamente nos espectros dos compostos com CD_3 .

As vibrações de "rocking" do grupo metila do composto CH_3COONa foram observadas, no infravermelho, por Jones e McLaren [33] como duas bandas finas de média intensidade em torno de 1050 cm^{-1} . No presente estudo estas duas bandas, ν_{16} e ν_{17} , são observadas apenas nos espectros infravermelhos onde apresentam-se parcialmente sobrepostas.

Estas bandas são facilmente identificadas nos espectros infravermelho pelo efeito isotópico CH_3/CD_3 o qual provoca a sua separação e deslocamento para a região de $950-850 \text{ cm}^{-1}$. Nos espectros Raman dos compostos com CH_3 constata-se a existência de uma banda larga e muito fraca com centro em 1020 cm^{-1} que possivelmente contenha uma ou ambas destas vibrações. Nos espectros Raman dos compostos com CD_3 existe uma banda fraca em torno de 850 cm^{-1} que foi atribuída a ν_{17} .

As vibrações internas restantes do íon acetato consistem no estiramento C-C, a deformação O-C-O, o "rocking" e o "wagging" de CO_2 e, a vibração de torção em torno do eixo C-C ativa apenas no Raman.

A banda de estiramento C-C, ν_{18} , embora opticamente ativa em ambas as técnicas, é observada apenas no Raman constituindo uma das bandas mais intensas do espectro. Foi constatado no presente trabalho que esta banda é observada no infravermelho apenas para as amostras de acetatos de lítio que sofreram algum processo de desidratação. Algumas amostras deixadas intencio-

nalmente algumas horas em um dessecador passaram a exibir esta banda ao mesmo tempo em que se observou desdobramentos e uma degradação na qualidade das bandas restantes. Como este tipo de processo usualmente produz a formação de hidratos de estequiometria indefinida, ou seja, um abaixamento da simetria do cristal, pode-se sugerir que a fraca intensidade de ν_{CC} neste composto esteja relacionada com uma alta simetria de distribuição de cargas.

Os outros três modos vibracionais do íon acetato são esperados na região imediatamente abaixo ($900-350\text{ cm}^{-1}$), onde também estão previstas algumas bandas de vibração externa das moléculas de água e do íon lítio. Considerando as evidências experimentais de uma barreira rotacional muito baixa [21,22,23,24], a banda de τ_{CC} não deve ser esperada nesta região nos espectros Raman.

A complicação provocada nesta região por várias bandas de vibração externa ocorrerem juntamente com algumas de vibração interna mostra a grande potencialidade da técnica de substituição isotópica no estudo vibracional de sólidos. Enquanto nos espectros Raman o intervalo em questão é relativamente simples, pelo menor número de bandas observadas, o mesmo não é válido para os espectros infravermelho onde a existência de diversas bandas intensas, somada às superposições provocadas pela largura destas, torna extremamente difícil a identificação imediata das fundamentais.

O uso da substituição $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ torna-se imprescindível nesta etapa da análise pois permitirá identificar e remover da

discussão as fundamentais translacionais do cátion. O efeito CH_3/CD_3 , por sua vez é esperado, baseando-se nos elementos diagonais da matriz G diagonalizada, principalmente sobre δCO_2 , ωCO_2 e ρCO_2 pondo-as em evidência, e, por último, o uso da substituição isotópica $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ produzirá deslocamentos sobre as bandas de vibração externa das moléculas de água que se encontrem nesta região permitindo a sua identificação e a observação de outras bandas porventura por elas ocultas.

A partir destas considerações pode-se analisar os seguintes resultados experimentais observados nos espectros infravermelhos :

- a - Nos compostos 6HH e 7HH observa-se um total de oito (8) bandas no intervalo de 900 a 300 cm^{-1} . Entre estas destacam-se por sua intensidade forte ν_{19} , ν_{21} e ν_{28} sendo que somente esta última, juntamente com ν_{25} e ν_{27} sofrem o efeito $^6\text{Li}/^7\text{Li}$.
- b - Comparando os espectros dos compostos 6DH e 7DH verifica-se o mesmo comportamento destas bandas, mas ν_{22} , ν_{23} e ν_{26} encontram-se deslocadas em relação aos primeiros espectros (item -a-).

Com base nestas evidências, ν_{22} , ν_{23} e ν_{26} , podem ser atribuídas como vibrações internas do íon acetato. Além disto os valores das razões isotópicas destas bandas (tabelas 4.3 e 4.4), em cada caso, mostram-se em concordância com os valores teóricos (tabela 3.2).

Através destes valores e dos resultados dos cálculos de Nakamura [34] pode-se identificar sem dificuldade ν_{22} , ν_{23} e ν_{26} na forma em que se encontram nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5.

Uma vez identificadas nos espectros infravermelho estas bandas, ν_{22} e ν_{23} são facilmente identificadas nos espectros Raman porque além de possuírem intensidades relativas maiores do que as demais bandas em sua vizinhança, encontram-se separadas destas e comportam-se de maneira semelhante àquela observada no infravermelho frente as substituições isotópicas; ν_{26} , porém, além de ser muito larga e fraca, mostra-se muito sensível às três substituições isotópicas e, em particular para os compostos de lítio-7, a sua proximidade com ν_{25} aliada ao fato de ambas possuírem intensidades semelhantes dificulta a definição das suas posições. Nos compostos com D_2O esta situação é agravada pelo deslocamento de ν_{24} para esta região e, neste caso, a incerteza na distinção entre ν_{24} , ν_{25} e ν_{26} , torna muito difícil a determinação de suas posições.

4.2.2 Vibrações Externas

No final do item 4.2.1, a identificação das bandas dos modos vibracionais do íon acetato na região de $900-300\text{ cm}^{-1}$ mostrou que três bandas no infravermelho, ν_{25} , ν_{27} e ν_{28} , sofrem um comportamento característico para a substituição ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$. Analisando as razões isotópicas destas bandas e comparando-as com o valor teórico 1,080 previsto para as translações de lítio é pos-

sível atribuí-las às três vibrações externas deste cátion esperadas teoricamente pela análise de grupo de fator. A observação de ν_{25} , ν_{27} e ν_{28} neste intervalo confirma os resultados de Tar-
te [37] que constatou que nos compostos de lítio onde o cátion encontra-se tetraédricamente coordenado, as bandas de translação de lítio situam-se usualmente na região de 800 a 300 cm^{-1} . Por outro lado no Raman apenas uma banda, ν_{25} , foi observada. Esta banda larga possui intensidade muito fraca e em alguns compostos encontram-se acidentalmente degenerada com a banda ν_{24} . Este facto confirma citações anteriores [38] de que as vibrações de lítio mostram-se muito fracas no Raman.

Com relação as vibrações rotacionais das moléculas de água, são esperadas teoricamente quatro (4) bandas de rotação, opticamente ativas apenas nos espectros infravermelho e seis (6) bandas ativas somente no Raman.

Durante a discussão dos modos internos do íon acetato no intervalo de 900 a 300 cm^{-1} verificou-se que as bandas ν_{19} e ν_{21} nos espectros infravermelhos, e a banda ν_{24} no Raman não são vibrações relacionadas àquele ânion nem ao cátion lítio. A comparação dos espectros infravermelhos dos compostos com H_2O com os respectivos compostos com D_2O mostra que apenas neste caso ν_{19} e ν_{21} sofrem deslocamentos isotópicos significativos.

Segundo Tayal [39] as vibrações rotacionais das moléculas água de hidratação são usualmente observadas nesta região (900-300 cm^{-1}). Nos espectros infravermelhos estas bandas caracterizam-se por se apresentarem muito intensas e largas, ao contrário do Raman onde, via de regra, são de difícil observação em

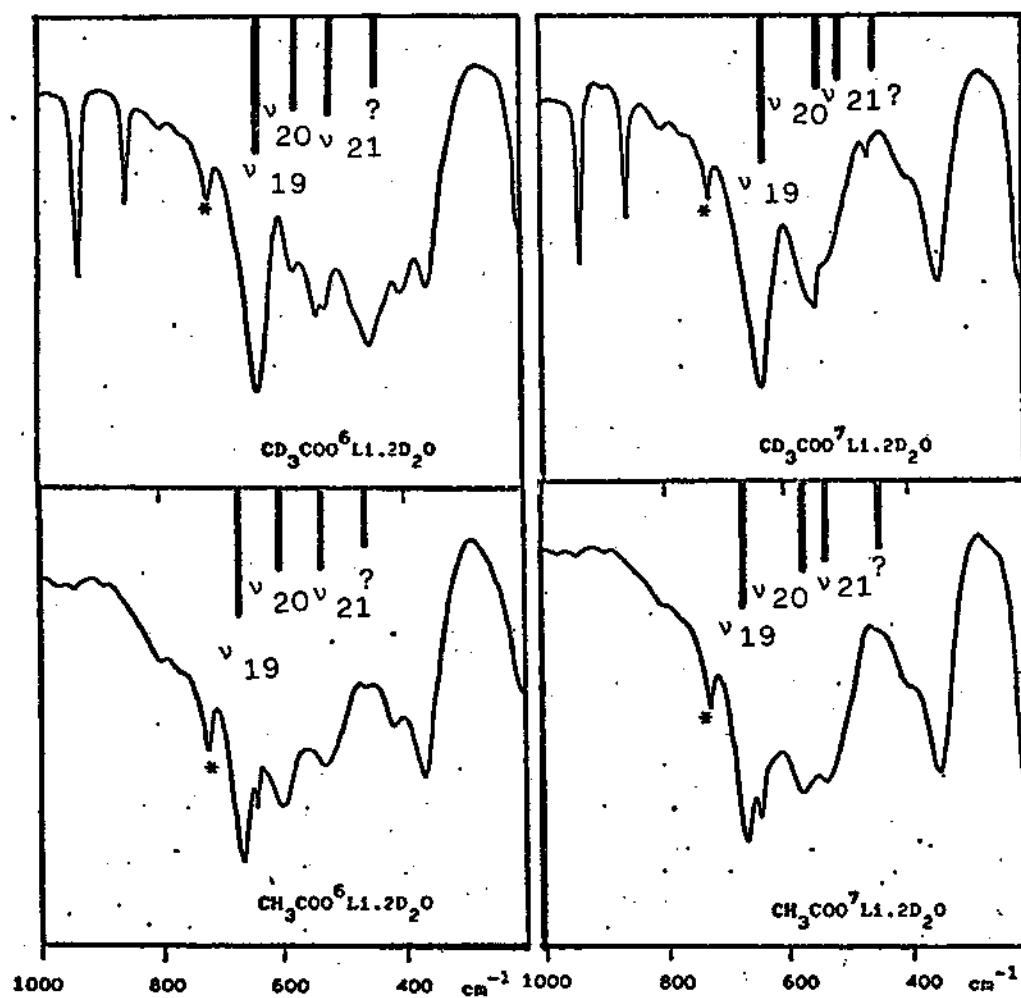


Figura 4.2 - Posições prováveis das bandas de libração das moléculas de água do acetato de lítio dihidratado. (Vide texto). * = banda de Nujol.

virtude de suas intensidades muito fracas tornando esta técnica inapropriada para o seu estudo.

Conforme foi dito, nos espectros infravermelho dos compostos com H_2O apenas duas bandas, ν_{19} e ν_{21} , sofrem deslocamento isotópico H_2O/D_2O . Com este deslocamento os espectros tornam-se extremamente complicados e podem ser definidas três bandas : ν_{19} , ν_{20} e ν_{21} . A determinação exata da posição de ν_{19} é dificultada pela degenerescência accidental desta com ν_{21} como pode ser visto nas figuras A5 e A6. As bandas ν_{20} e ν_{21} por sua vez encontram-se muito próximas a uma das bandas de translação de lítio e ao "rocking" e ao "wagging" de CO_2 do íon acetato. Por último comparando a posição da linha de base entre ν_{25} e ν_{28} dos compostos com H_2O e a posição nos compostos com D_2O pode-se perceber nitidamente a possibilidade de haver uma banda fraca nessa região.

Desta forma, no que diz respeito ao número de bandas de vibração externa rotacional de água, aparentemente, nos espectros dos compostos com H_2O , as bandas ν_{19} e ν_{21} são, na verdade, os envelopes resultantes da sobreposição de quatro bandas. Nos compostos com D_2O há o desdobramento destas bandas, entretanto, o grande número de fundamentais sobrepostas nesta região dos espectros, impossibilita a definição de suas formas e posições exatas. Para estes quatro compostos com D_2O na figura 4.2 é apresentada, de uma forma esquemática e resumida, a nossa proposta de localização das quatro bandas esperadas.

Para finalizar, é necessário ressaltar que, embora estes argumentos não permitam a análise direta dos deslocamentos iso-

tópicos observados, eles possibilitam a localização, nos espectros infravermelho, das bandas relacionadas às vibrações rotacionais de água.

No Raman apenas a banda ν_{24} mostra efeitos da substituição $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, e, apesar da sua degenerescência accidental com uma banda de translação de lítio, ν_{25} , em alguns compostos, a razão isotópica observada de 1,39 permite atribuí-la, sem dificuldade, como sendo uma vibração rotacional de água.

A partir deste ponto a discussão é reduzida somente às bandas observadas nos espectros Raman pois, à exceção de ν_{30} o equipamento empregado para registrar os espectros infravermelhos não permite acessar regiões abaixo de 200 cm^{-1} .

Faltam ainda a ser identificadas seis (6) vibrações translacionais das moléculas de água, três (3) vibrações rotacionais e três (3) vibrações translacionais do íon acetato totalizando doze (12) bandas.

A análise do espectro Raman nesta região deve levar em conta que os deslocamentos isotópicos podem ser da ordem da resolução e da exatidão do experimento. Além disso é muito importante frisar que as vibrações externas dos sítios podem encontrar-se altamente misturadas entre si formando os modos externos que são observados, e que estes movimentos podem, certamente, possuir uma anarmonicidade muito grande, apresentando uma razão isotópica experimental cujo valor não pode ser diretamente comparado com os valores teóricos obtidos para movimentos harmônicos simples e não acoplados.

Na região de número de onda a $250-50\text{ cm}^{-1}$ foram observadas ao todo sete (7) bandas. Os espectros dos oito compostos caracterizam-se neste intervalo por serem muito semelhantes não apresentando mudanças aparentes muito bruscas, e, pela presença de duas bandas fortíssimas, ν_{34} e ν_{35} . Estas bandas embora não se mostrem aparentemente sensíveis às substituições isotópicas, em virtude do valores muito pequenos de seu números de onda, podem ser atribuídas as vibrações rotacionais de "rocking" e "wagging" do ânion acetato se considerarmos a grande variação de polarizabilidade produzida por estes movimentos. As bandas ν_{29} , ν_{30} e ν_{31} mostram um acentuado caráter de translações de X_2O como se pode constatar das razões isotópicas observadas.

A banda ν_{32} , devido ao valor da razão isotópica experimental de 1,065, para a substituição CH_3/CD_3 , deve possuir um acentuado caráter da vibração externa rotacional de "twisting" do ânion acetato, $(\text{CH}_3/\text{CD}_3) = 1,038$, e pode estar parcialmente acoplada com a vibração interna de torção em torno do eixo C-C, que não foi observada, cuja razão isotópica calculada é 1,363.

Por fim, ν_{33} , apresenta o comportamento de um movimento translacional resultante de um alto grau de mistura dos movimentos translacionais de todos os sítios pois é afetada pelas substituições $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ e CH_3/CD_3 .

4.3 Discussão e conclusões

4.3.1 Conclusões gerais experimentais

Os resultados da análise dos espectros Raman e infravermelho dos oito compostos isotópicos mostrou que o número de bandas observadas experimentalmente não é exatamente igual ao número de bandas previsto teoricamente, mas, inferior a este. Durante a análise feita no item 4.2 as ausências destas bandas foram interpretadas conforme a situação que se apresentava em cada um dos casos. Resumindo estes resultados experimentais, classificamos as bandas não observadas em quatro casos:

- a - No primeiro caso situam-se aquelas bandas que não foram observadas exclusivamente em virtude da limitação do instrumental utilizado;
- b - No segundo caso situam-se as bandas que, por sua natureza, apresentam, reconhecidamente, intensidades muito fracas no Raman ou no infravermelho;
- c - No terceiro caso enquadram-se as bandas que encontram-se de tal forma superpostas, a despeito de suas intensidades relativas, que mesmo com o uso de substituição isotópica não podem ser resolvidas;
- d - No quarto, e último, caso encontram-se aquelas bandas que, apesar de previstas teoricamente não podem ser classificadas em nenhum dos casos anteriores.

No caso -a- incluem-se principalmente todas as bandas de vibração externa previstas e que devem encontrar-se na região abaixo de 200 cm^{-1} no infravermelho, e possivelmente algumas bandas muito próximas (de 50 a 10 cm^{-1}) da linha Rayleigh no Raman.

O caso -b- compreende as bandas que exibem um comportamento como o das bandas de rotação de água e translação de lítio no espectro Raman, já citadas.

As bandas do caso -c- podem encontrar-se ocultas em duas situações diferentes, em uma delas, apesar destas bandas apresentarem uma intensidade comparável a das bandas que encontram-se em suas proximidades, as suas larguras naturais tornam-as impossíveis de observar. Um exemplo típico deste caso, é o das bandas de estiramento OX tanto no Raman quanto no infravermelho.

A outra situação que pode ocorrer no caso -c-, é aquela em que a banda em questão é muito larga e possui uma intensidade muito menor do que as das bandas em sua vizinhança. Neste caso temos, por exemplo, uma das bandas de deformação de água no infravermelho, ν_{11} , e as bandas de deformação assimétrica de CX_3 .

No caso -d- classificam-se aquelas bandas que, via de regra, são observadas em compostos semelhantes não havendo nenhum motivo evidente para justificar a sua ausência nos espectros, exceto o fato de suas intensidades serem acidentalmente muito fracas neste cristal. Os casos que mais se destacam neste estudo são os estiramentos CX_3 e a vibração de estiramento C-C no infravermelho.

Muito embora se possa supor que os estiramentos de CH_3 encontrem-se sob o envelope das bandas de estiramento OH, o mesmo ocorrendo com os estiramentos CD_3 nos compostos com D_2O , restam os compostos 7DH e 6DH nos quais também não foram observadas estas bandas.

A banda de estiramento C-C, por sua vez, é observada usualmente nos espectros infravermelho de uma série de acetatos já estudados na literatura [9,33,40,41]. Raghuvanshi e colaboradores [40] estudaram espectroscopicamente três acetatos isoestruturais (Ni, Mg e Co), com deuteração parcial $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, e observaram um efeito semelhante, de diminuição da intensidade de C-C, nos compostos com H_2O e que é destruído ou reduzido pela deuteração parcial.

4.3.2 Efeitos das substituições isotópicas

As vibrações translacionais do íon lítio possuem as simetrias Ag , B2g , B3g , B1u , B2u e B3u . Na região do espectro onde são observadas as bandas atribuídas às translações de lítio, encontram-se, também, as bandas de vibração interna do íon acetato de deformação de CO_2 (Ag e B2u), "wagging" de CO_2 (B1g e B3u) e "rocking" de CO_2 (B3g e B1u), assim como as bandas de rotação externa de "twisting" (B3g e Au), "wagging" (B2g e B1u) e "rocking" (B1g e B2u) de $\text{H}_2\text{O}_\text{I}$, e de "twisting" (B2g e Au), "wagging" (B1g e B3u) e "rocking" (B3g e B1u) de $\text{H}_2\text{O}_\text{II}$.

Desta forma, considerando as simetrias destas vibrações e os resultados de estudos anteriores [4,5], é possível que ocorram acoplamentos entre as translações de lítio e algumas destas vibrações. Analisando as posições dos sítios destas moléculas e íons no cristal é de se esperar que estes acoplamentos ocorram principalmente com as vibrações do ânion acetato e as vibrações externas da molécula de H_2O_I .

Nos espectros infravermelho dos compostos com H_2O as três bandas atribuídas às translações de lítio, ν_{25} , ν_{27} e ν_{28} , encontram-se relativamente distantes das bandas rotacionais de água, ν_{19} e ν_{21} , e como mostram os resultados da tabela 4.3, não é observada uma alteração significativa sobre ν_{19} e ν_{21} pela substituição $^6\text{Li}/^7\text{Li}$. Nos compostos 7HD e 6HD, por outro lado, observa-se que ν_{20} apresenta uma razão isotópica $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ de 1,053, que é da mesma ordem que àquela apresentada por ν_{28} . Pela análise das razões isotópicas $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ pode-se constatar que a banda ν_{20} apresenta uma razão isotópica muito maior que o valor calculado teoricamente. Se levarmos em conta que estas vibrações encontram-se acopladas entre si e com a deformação CO_2 , ν_{22} , todas de simetria B_{2u} , obtemos pelo produto das suas razões isotópicas experimentais os seguintes valores, $(6\text{HH}/6\text{HD}) = 1,36$, $(7\text{HH}/7\text{HD}) = 1,48$, $(6\text{DH}/6\text{DD}) = 1,43$ e $(7\text{DH}/7\text{DD}) = 1,48$, os quais, encontram-se bem mais próximos do valor teórico 1,39. Estes valores mostram, também, que há uma diferença de comportamento entre os compostos de lítio-6 e os de lítio-7 e para estes últimos o quociente $(1,48/1,39) = 1,065$ está muito próximo da razão isotópica para as translações de água, indicando que pode haver participação de uma destas vibrações neste processo.

Sobre as demais vibrações que se encontram nesta região, nos espectros infravermelho, não são observados outros efeitos desta magnitude, decorrentes da substituição $^6\text{Li}/^7\text{Li}$. Nos compostos 7HH e 6HH, a banda de "rocking" de CO_2 , ν_{26} , encontra-se extremamente sobreposta à banda de translação de lítio, ν_{25} , para que se possa discutir o seu comportamento. Nos compostos 7DH e 6DH, onde esta banda encontra-se resolvida, não há evidências de um acoplamento significativo por esta substituição isotópica. Por fim, nos compostos com D_2O não é possível a observação desta banda.

No espectro Raman esta banda sofre o efeitos das substituições $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$. Aplicando o mesmo procedimento anterior e calculando o produto das razões $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ para a banda de rotação de água, ν_{24} , a translação de lítio, ν_{25} e para o "rocking" de CO_2 , ν_{26} e levando em conta a degenerescência accidental de ν_{24} e ν_{25} nos compostos 6HD, 7HD e 7DD obtém-se os seguintes valores experimentais, $(6\text{HH}/6\text{HD}) = 1,29$, $(7\text{HH}/7\text{HD}) = 1,37$, $(6\text{DH}/6\text{DD}) = 1,38$ e $(7\text{DH}/7\text{DD}) = 1,47$. Estes valores mostram em primeiro lugar que a degenerescência accidental de ν_{24} e ν_{25} está afetando o cálculo para o primeiro e o quarto valor e em segundo lugar, que tomando por base o único caso onde este problema não ocorre, $(6\text{DH}/6\text{DD})$, obtém-se uma razão isotópica experimental excelente, (1,38), em contraste com o valor obtido unicamente a partir de ν_{24} , (1,26)

A substituição isotópica CH_3/CD_3 é, certamente, aquela que produz a maior alteração geral nos espectros, pois afeta todos os modos internos do íon acetato e deve ser analisada separada-

mente. A partir dos valores da tabela 3.2 é possível constatar que as razões isotópicas obtidas teoricamente a partir dos elementos diagonais da matriz G não diagonalizada não reproduzem adequadamente os valores calculados a partir dos dados observados. Por outro lado, as razões isotópicas calculadas a partir dos autovalores da matriz G , os quais incluem os acoplamentos cinemáticos entre os modos vibracionais ajustam-se muito bem aos valores experimentais.

A falta de um conjunto completo de bandas torna impossível a aplicação da regra do produto do Nível II às vibrações internas do íon acetato, exceto para o bloco de simetria A_g .

Para este bloco de simetria foram calculadas as razões isotópicas experimentais $(6HH/6DH) = 1,91$, $(7HH/7DH) = 1,89$, $(6HD/6DH) = 1,95$ e $(7HD/7DD) = 1,93$, as quais, mostram-se em excelente concordância com o valor teórico de 1,95.

Para os demais modos internos do íon acetato as razões isotópicas podem ser calculadas através de produtos parciais; isto é, a regra do produto é aplicada mas o valor obtido é multiplicado pelo inverso do produto das razões isotópicas das bandas não observadas.

As diferenças observadas entre as razões isotópicas calculadas e observadas para as vibrações de "wagging" e "rocking" de CO_2 mostram que cada uma destas vibrações encontra-se fortemente acoplada, mecanicamente, com um dos modos de "rocking", no plano e fora do plano, do grupo metila. As vibrações de estiramento assimétrico de CX_3 , observadas no Raman, aparentemente não participam deste acoplamento o que pode se justificar com base nos

argumentos de não rigidez. Com relação as vibrações assimétricas de deformação de CX_3 , entretanto, nada pode ser afirmado pois estas bandas não foram observadas experimentalmente. A conclusão a que se chega quanto as vibrações internas é que os modos vibracionais perpendiculares ao eixo molecular C-C de mesma simetria encontram-se fortemente acoplados neste cristal.

A substituição isotópica H_2O/D_2O por sua vez, foi utilizada neste trabalho com dois objetivos principais distintos e bem definidos. Por um lado buscou-se, através do deslocamento das bandas relativas às vibrações das águas de cristalização, identificá-las nos espectros e observar outras bandas que porventura estivessem ocultas sob aquelas nos compostos com H_2O . Por outro lado esperávamos, através da análise das razões isotópicas experimentais das bandas de vibração de água, poder diferenciar entre as diferentes vibrações que encontram-se acidentalmente degeneradas nos compostos com H_2O .

O primeiro objetivo foi totalmente atingido, como melhor exemplo disto temos a banda de "rocking" de CD_3 , ν_{17} , cujas existência e posição foram confirmadas desta forma, ou as bandas de deformação de X-O-X, ν_{10} e ν_{11} de difícil caracterização pelas outras duas substituições isotópicas.

Quanto ao segundo objetivo buscado, os resultados não foram tão satisfatórios. As bandas de estiramento OX encontram-se muito próximas tanto nos espectros no Raman quanto no infravermelho mesmo nos compostos com D_2O . As duas deformações X-O-X são observadas apenas nos espectros infravermelho dos compostos com D_2O .

Nos espectros infravermelho dos compostos com H_2O as quatro bandas esperadas para as vibrações rotacionais de água encontram-se sobrepostas, formando dois grupos, não permitindo a distinção entre "rocking" e "wagging" através de critérios empíricos como o de Miyazawa [43], que estabelece uma relação de intensidades de aproximadamente 2,7 entre "wagging" e "rocking".

De acordo com Tayal [39], as razões isotópicas das vibrações rotacionais das moléculas de água de hidratação são afetadas principalmente pela geometria da molécula de água dentro do cristal, pela anarmonicidade, pela largura das bandas e pelos acoplamentos que possam formar. Além disso se a distorção de geometria provocar o abaixamento da simetria do sítio a vibração de deformação H-O-H pode acoplar com a vibração rotacional de "rocking" com consequências sobre as intensidades e as razões isotópicas destas bandas.

As razões isotópicas das três (3) bandas observadas no infravermelho valem em média, 1,31, 1,47 e 1,31, aproximadamente, para ν_{19} , ν_{20} e ν_{21} , respectivamente. A discrepância observada para ν_{20} já foi discutida e explicada satisfatoriamente acima em termos da existência de um acoplamento significativo com uma translação de lítio e com a deformação de CO_2 . As razões isotópicas experimentais para ν_{19} e ν_{21} encontram-se em concordância com o valor calculado de 1,34 para o movimento de "wagging" e por isto foram assim atribuídas. A única banda de rotação de água observada no Raman, ν_{24} , foi explicada, como no caso de ν_{20} , pelo acoplamento com uma translação de lítio, ν_{25} , e o movimento de "rocking" de CO_2 .

É muito importante destacar que os valores das razões isotópicas experimentais para estas vibrações são muito superiores às razões isotópicas teóricas para a substituição H_2O/D_2O , 1,11, 1,25 e 1,21, e fornecem subsídios, mais uma vez, para a confirmação de nossa hipótese a respeito das consequências da contaminação atmosférica.

4.3.3 Efeitos do campo cristalino

O resultado da comparação, para cada composto, dos espectros Raman e infravermelho mostra fundamentalmente que em nenhum dos casos ocorrem coincidências de número de onda entre as bandas, ou seja: a regra de exclusão mútua Raman-infravermelho imposta pela existência de centros de simetria no grupo de fator é obedecida rigorosamente. As diferenças nas posições das bandas de espécie "g" no Raman, e as respectivas bandas de espécie "u" no infravermelho, são em média da ordem de 10 cm^{-1} indicando a existência de um forte campo cristalino.

Outro aspecto muito importante a ser analisado diz respeito ao comportamento vibracional do íon acetato em relação a deslocalização, por rotação interna, do grupo metila. Conforme foi discutido no tópico 4.2.1 observa-se experimentalmente que as vibrações de estiramento assimétrico de CX_3 encontram-se degeneradas nos espectros Raman. Por outro lado as vibrações de "rocking" da metila, observadas apenas no espectros infravermelho, mostram uma separação de aproximadamente 10 cm^{-1} , nos com-

postos com CH_3 , que aumenta para aproximadamente 70 cm^{-1} nos compostos com CD_3 .

Se considerarmos o fato de que existem dois ânions acetato em cada cela de Bravais, dentro da teoria de grupos para moléculas não rígidas este conjunto possui a mesma simetria de permutação da molécula de propano. Flurry [42] realizou a análise vibracional da molécula de propano, onde é observado um comportamento semelhante, segundo esta teoria, e explicou a diferença de comportamento entre estiramento e "rocking" de CX_3 através do valor da barreira de rotação interna (1000 cm^{-1}) desta molécula, que seria limiar de energia entre o comportamento rígido e o não rígido. As vibrações de estiramento de CX_3 , no propano, são de energia suficientemente alta para serem caracterizadas pelo grupo não rígido, enquanto que os modos de "rocking", por possuírem energias inferiores ao limiar devem ser descritos através do modelo rígido.

No cristal de acetato de lítio dihidratado, entretanto, todas as evidências experimentais existentes na literatura [21,22,23,24], somadas ao fato de não se observar, neste estudo, nenhuma banda atribuível à torção em torno do eixo C-C, apontam para uma barreira de rotação muito baixa, e o efeito da não rigidez, segundo as considerações de Flurry, deveria ser observado sobre todas as vibrações degeneradas. Acreditamos, por isto, que a separação observada deve-se muito mais a existência de um forte acoplamento entre as vibrações de "rocking" no plano, e fora do plano do grupo metila, com as vibrações de "rocking" e "wagging" do esqueleto molecular C-CO_2 , respectivamente. Esta

suposição é reforçada pela comparação dos elevados valores das razões isotópicas experimentais, 1,13 e 1,21 aproximadamente, com os valores teóricos de 1,06 e 1,07, respectivamente para as vibrações de "rocking" de CX_3 .

Para concluir a questão da não rigidez do grupo metila é necessário ressaltar que o modelo utilizado [27] mostrou-se adequado para a descrição vibracional dos oito compostos. A aproximação de uma simetria de sítio C_{2v} para o ânion acetato, no cristal, não contradiz os resultados experimentais obtidos.

Embora a utilização do modelo não rígido G12(M) conduza a resultados semelhantes, o modelo por nós utilizado é de aplicação muito mais simples e intuitiva. Além de uma interpretação fenomenológica, ele possibilita a previsão das razões isotópicas e a avaliação dos efeitos observados em termos de acoplamentos vibracionais entre os modos internos. A sua utilização simplificou a análise de grupo de fator para as demais vibrações do cristal, não sendo necessária a redefinição do grupo espacial em termos de um super-grupo de simetria de permutação.

CAPÍTULO V

PERSPECTIVAS E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que, apesar de terem sido atingidos os objetivos a que propunha, é de fundamental importância a obtenção de dados espectroscópicos infravermelho mais completos. Com isto queremos dizer que é necessário que o estudo seja estendido à região do infravermelho distante para a observação das bandas de vibração externa das moléculas de água e do íon acetato. Outra direção que deve ser seguida é a de procurar uma melhoria nos espectros nas regiões de média e alta frequência de tal forma que possam ser determinadas com maior exatidão as posições de bandas fracas e ombros.

A técnica interferométrica é a mais adequada em ambos os casos pois propicia uma relação sinal/ruído muito maior na região de baixas frequências, e, como acumula um grande número de medidas em cada espectro, permite, e incentiva, a aplicação de métodos numéricos tais como a subtração de espectros e a deconvolução de bandas.

Outro ponto que deve ser desenvolvido é o melhoramento sistemático da preparação de amostras para o infravermelho dos compostos com água de cristalização deuterada.

Quanto à espectroscopia Raman, seria muito interessante a obtenção dos espectros resultantes de medidas de polarização de

monocristal para todas as espécies isotópicas, uma vez que estes dados existem apenas para o composto com abundância natural de isótopos.

O estudo detalhado dos espectros destes compostos em função da temperatura deve ser encorajado, a despeito das prováveis alterações na estrutura cristalina oriundas de transições de fase.

Na área da análise vibracional, a determinação de um campo de força vibracional através de cálculos de coordenadas normais permitirá quantificar e compreender muito melhor as interações e acoplamentos entre os sítios.

VI - BIBLIOGRAFIA

- [1] Born, M., Oppenheimer, J. R., Ann. Physik., **84**, 457, (1927).
- [2] Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, P. C., "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, New York, (1955).
- [3] Muller A., in "Vibrational Spectroscopy - Modern Trends", Cap. 12, Barnes A. J., Orville-Thomas W. J., (Eds.), Elsevier, Oxford (1977). Ver também as referências citadas neste capítulo.
- [4] Yoshida, I. V. P., Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1980).
- [5] Hase, Y., Tese de Livre-Docência, Universidade Estadual de Campinas (1984).
- [6] Groth, P., "Chemische Krystallographie", Vol. 4, Engelman, Leipzig (1906-19).
- [7] Amirthalingam, V., Padmanabhan, V. M., Acta Crystallogr., **11**, 896 (1958).
- [8] Ananthanarayam, V., Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, **56**, 188 (1962).
- [9] Brigorev, A. I., Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), **8**, 802 (1963).
- [10] Clark, J. R., Acta Crystallogr., **12**, 459 (1964).
- [11] Clark, J. R., Rev. Pure Appl. Chem. (Australia), **13**, 50 (1963).
- [12] Vergnoux, A. M., Giordano, J., Ribet, J. L., J. Cryst.

Growth, 1, 110 (1967).

- [13] Cadene, M., J. Mol. Struct., 2, 193 (1968).
- [14] Cadene, M., Abenoza, M., Martin, L., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 262B, 1161 (1968).
- [15] Cadene, M., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 268B, 1079 (1969).
- [16] Galigne, J. L., Mouvet, M., Falgoutettes, J., Acta Crystallogr., B26, 368 (1970).
- [17] Cadene, M., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 270B, 166 (1970).
- [18] Cadene, M., Vergnoux, A.M., Spectrochim. Acta, 28A, 1663 (1972).
- [19] Padmanabhan, A. C., Srinivasan, R., Acta Crystallogr., B28, 3188 (1972).
- [20] Bhat, S. V., Padmanabhan, A. C., Srinivasan, R., Acta Crystallogr., B30, 846 (1974).
- [21] Allen, P. S., Branson, P., J. Phys. Chem., 11, L121 (1978).
- [22] Clough, S., Heidemann, A., Paley, M. N. J., J. Phys. C: Solid St. Phys., 13, 4009 (1980).
- [23] Clough, S., Heidemann, A., Paley, M. N. J., Suck, J. B., J. Phys. C: Solid St. Phys., 13, 6599 (1980).
- [24] Clough, S., Heidemann, A., Paley, M. N. J., J. Phys. C: Solid St. Phys., 14, 1001 (1981).
- [25] Fateley, W. G., Dolish, F.R., McDevitt N. T., Bentley F. F., "Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method", Wiley-Inter-

- science, New York (1972).
- [26] "International Tables for X-ray Crystallography", vol. 1, Henry, N. F. M., Lonsdale, K., (Eds.), Kynoch Press, Birmingham (1969).
 - [27] Crawford Jr., B. L., Wilson Jr., E. B., J. Chem. Phys., 2, 323 (1941).
 - [28] Papousek, D., Sarka, K., Spirko, V., Jordanov B., Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 890 (1971).
 - [29] Longuet-Higgins H. C., Mol. Phys., 6, 445 (1963).
 - [30] Hase, Y., "Programas para Análise de Coordenadas Normais", Universidade Estadual de Campinas, (1981).
 - [31] As descrições aproximadas propostas e utilizadas na referência [2] são normalmente aceitas pela comunidade de espectroscopia.
 - [32] Mikenda W., J. Mol. Struct., 142, 1 (1986).
 - [33] Jones L. H., McLaren E., J. Chem. Phys., 22, 1796 (1954).
 - [34] Nakamura K., Nippon Kagaku Kaishi, 22, 1411 (1958).
 - [35] Wilson, T. P., J. Chem. Phys., 11, 361 (1943).
 - [36] Wells, A. J., Wilson, Jr., E. B., J. Chem. Phys., 2, 314, (1941).
 - [37] Tarte, P., Spectrochim. Acta, 20, 238 (1964).
 - [38] Referência [5] , Capítulo I, e as referências citadas neste capítulo no tópico 1.2 página 6.
 - [39] Tayal, V. P., Srivastava B. K., Khandelwal D. P., Appl. Spectrosc. Rev., 16, 43 (1980).
 - [40] Raghuvanshi, G. S., Khandelwal, D. P., Bist H. D., Spectrochim. Acta, 41A, 391 (1985).

- [41] Ito, K., Bernstein, H. J., Can. J. Chem., 34, 170 (1956).
- [42] Flurry, Jr., R. L., J. Mol. Struct., 54, 88 (1975).
- [43] Miyazawa, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 34, 202 (1961).

APÊNDICE

Figuras dos espectros infravermelho (A1 até A6) e dos espectros Raman (A7 até A14) dos oito compostos isotópicos de acetato de lítio dihidratado.

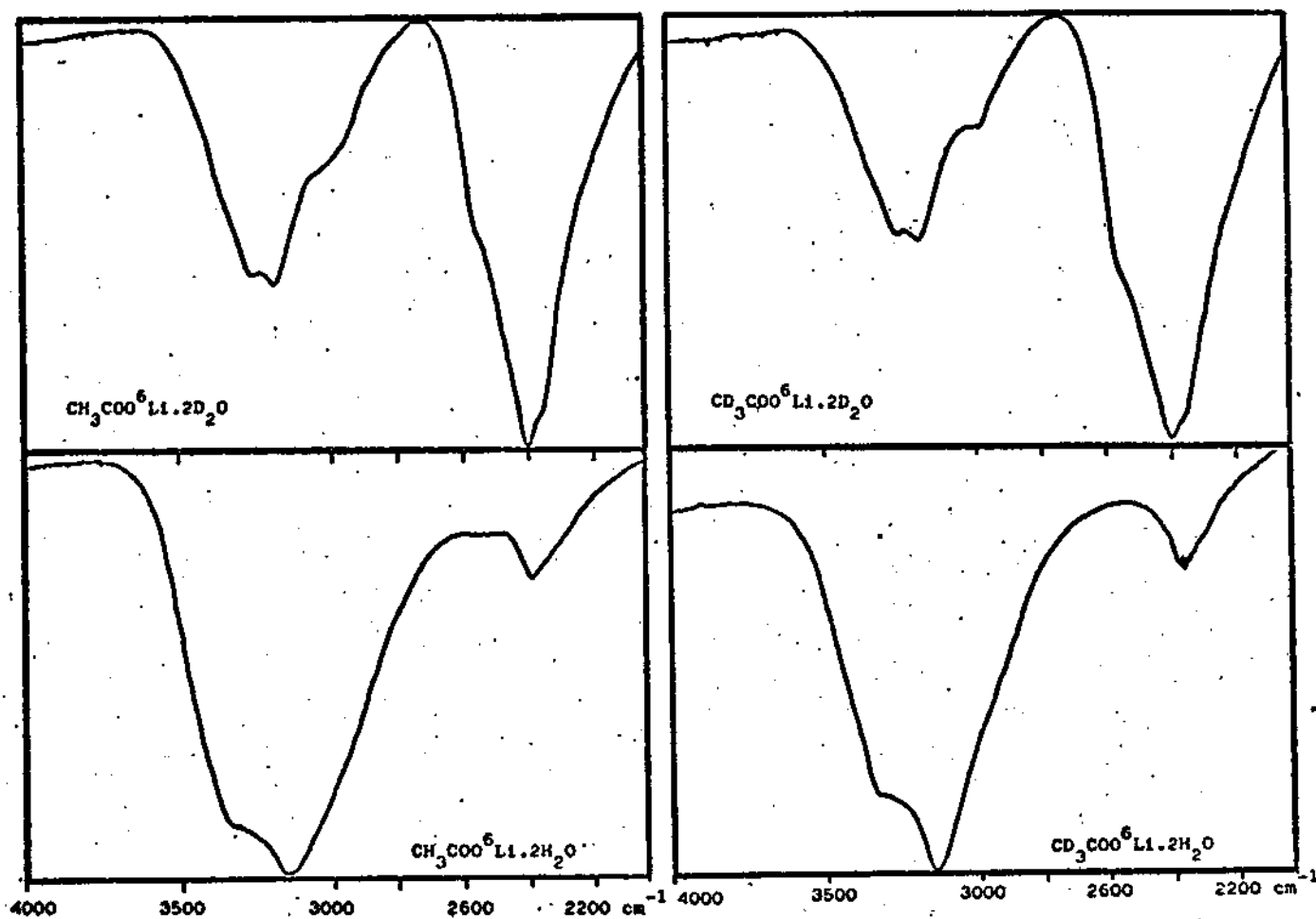


Figura A1 : Espectros infravermelho dos quatro compostos isotópicos de ⁶Li no intervalo 4000 - 2000 cm⁻¹. (% Transmitância)

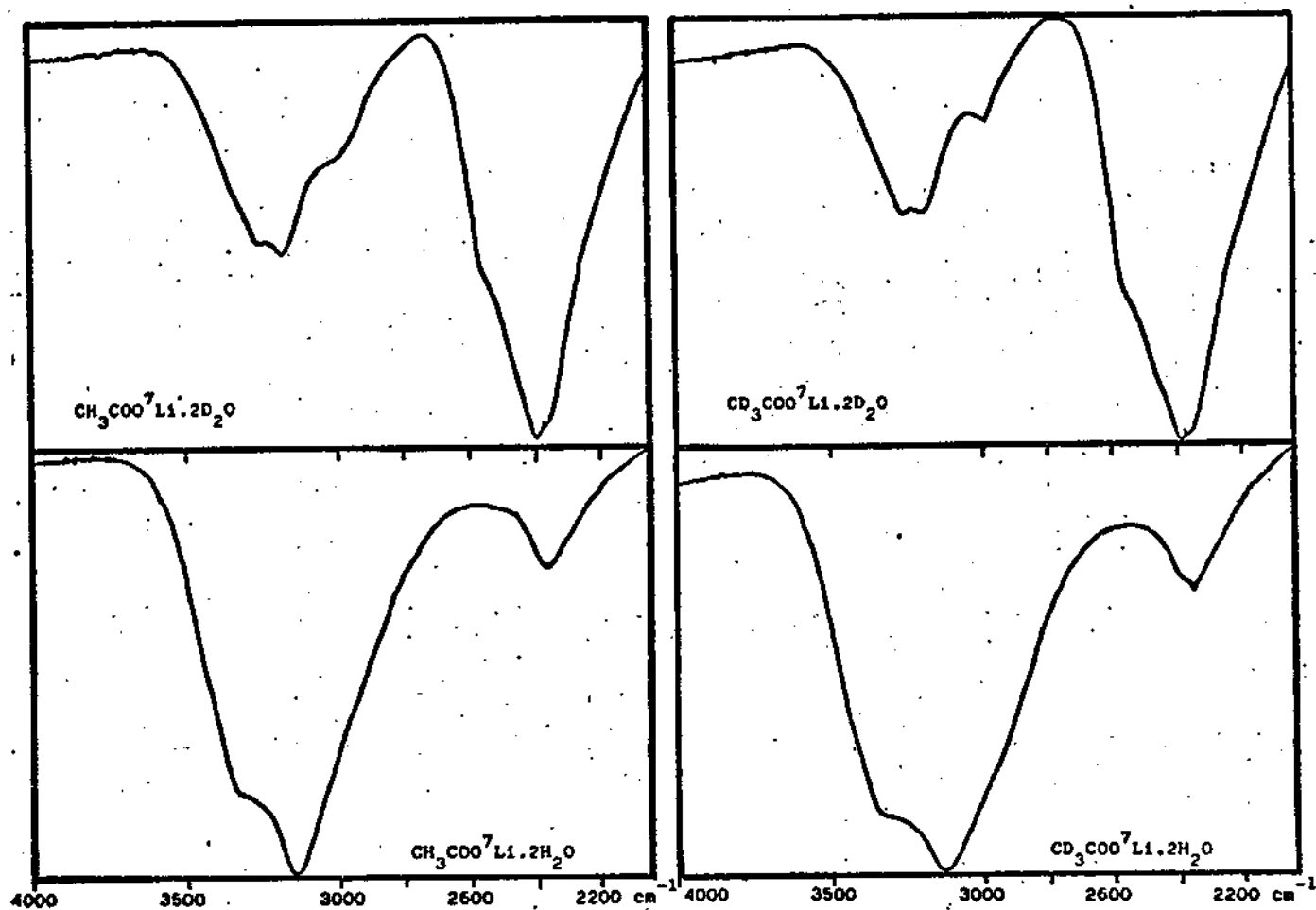


Figura A2 : Espectros infravermelho dos quatro compostos isotópicos de ⁷Li no intervalo 4000 - 2000 cm⁻¹. (% Transmitância)

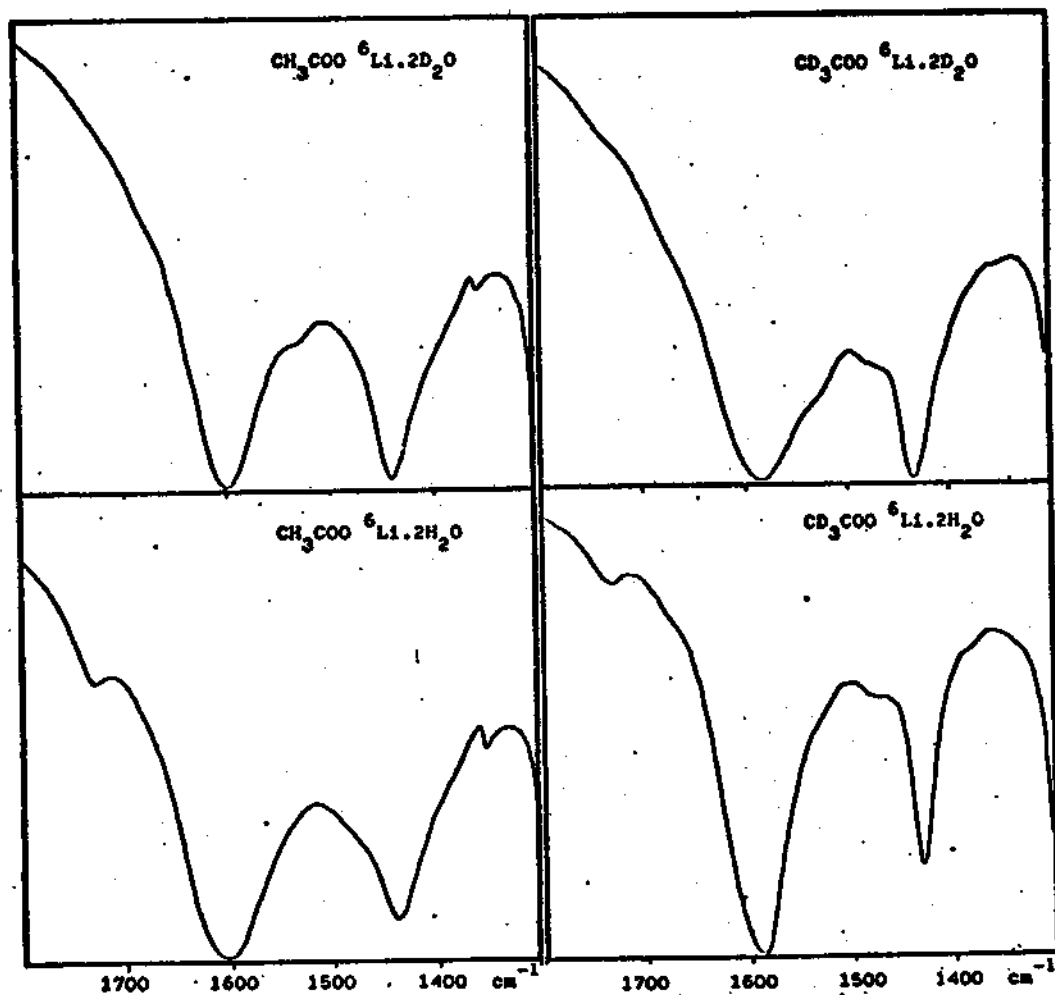


Figura A3 : Espectros infravermelho dos quatro compostos isotópicos de ${}^6\text{Li}$ no intervalo 1800 - 1300 cm^{-1} . (% Transmittância)

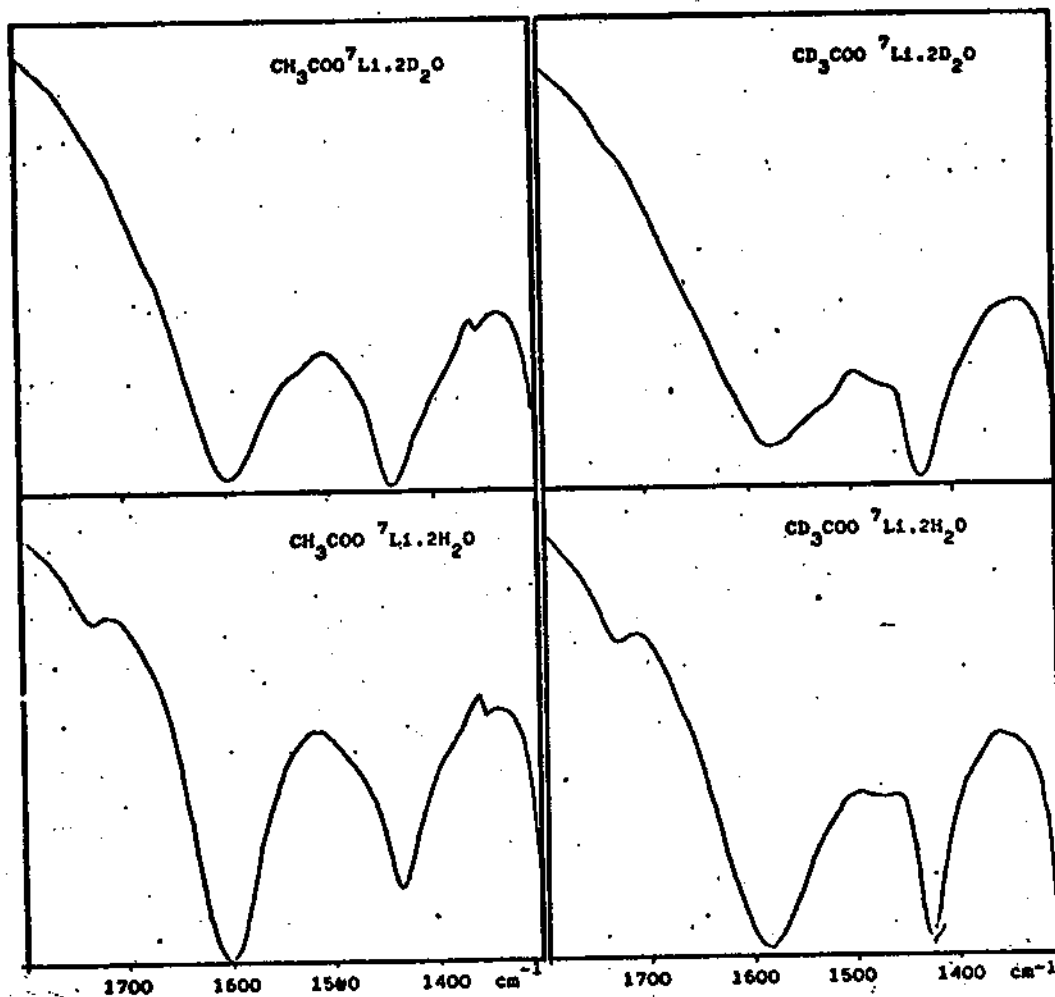


Figura A4 : Espectros infravermelho dos quatro compostos isotópicos de ^7Li no intervalo 1800 - 1300 cm^{-1} . (% Transmitância)

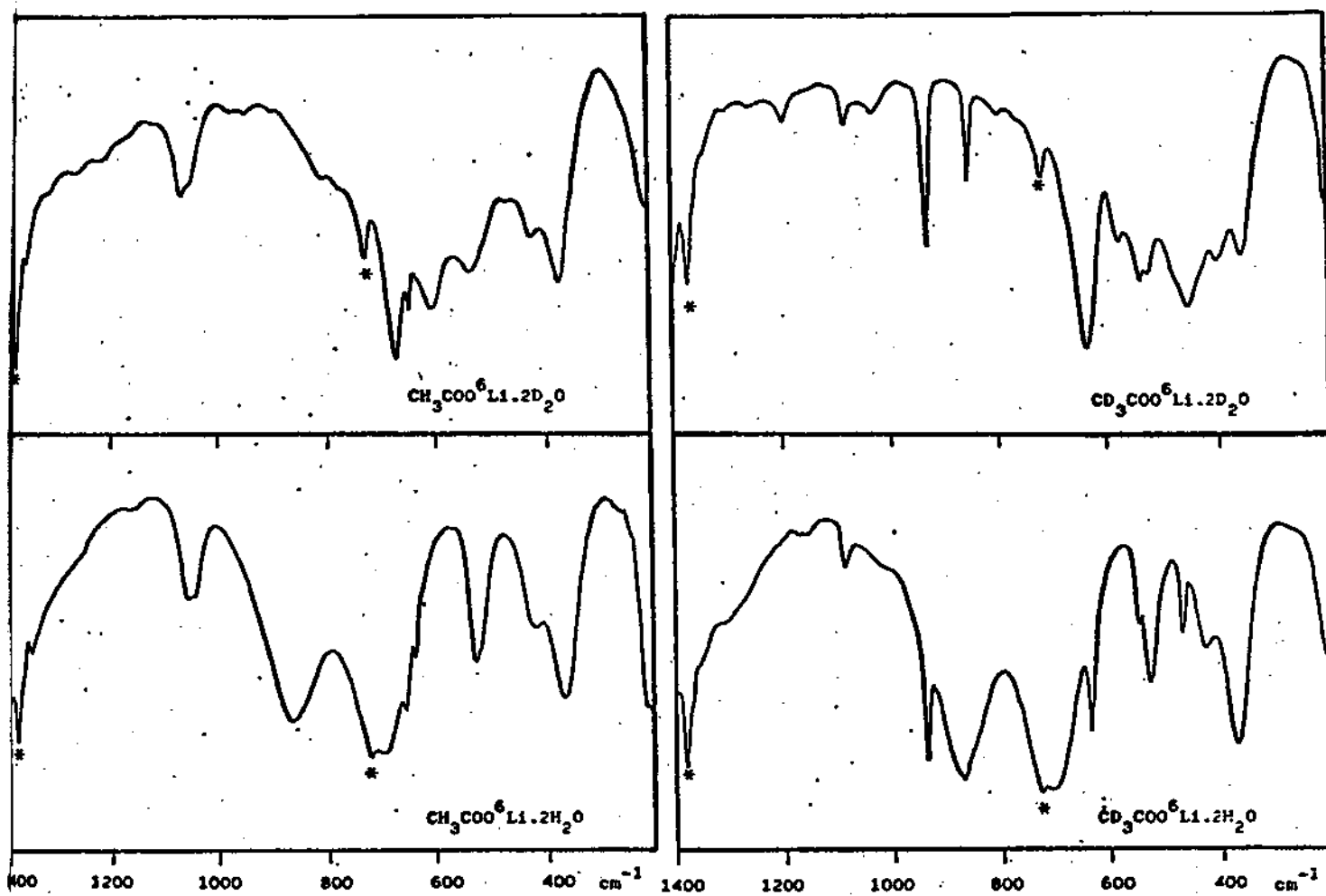


Figura A5 : Espectros infravermelho dos quatro compostos isotópicos de ${}^6\text{Li}$ no intervalo 1400 - 300 cm^{-1} . (% Transmitância)

* = Bandas de Nujol.

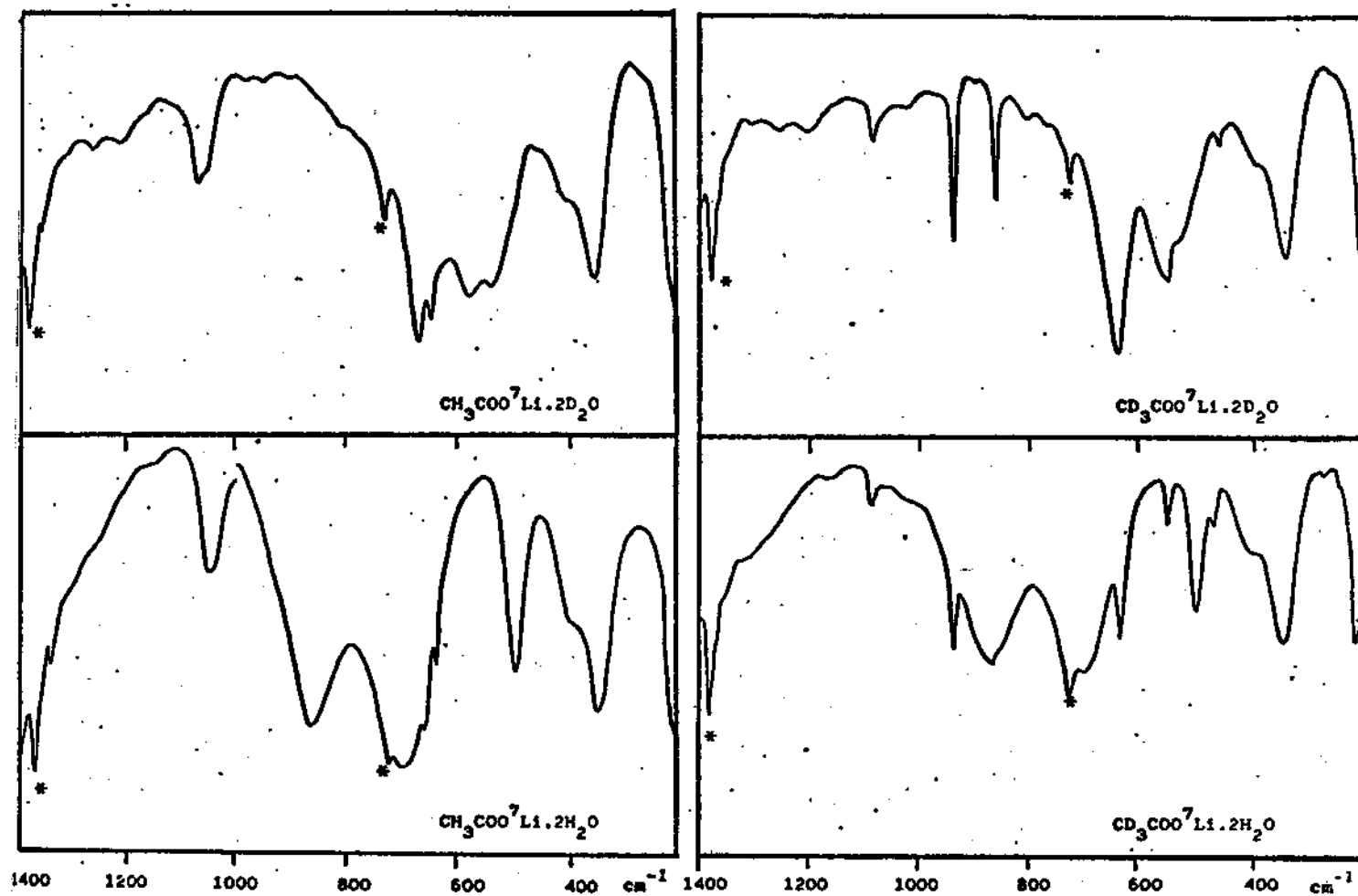


Figura A6 : Espectros infravermelho dos quatro compostos isotópicos de ⁷Li no intervalo 1400 - 300 cm⁻¹. (% Transmitância)

* = Bandas de Nujol.

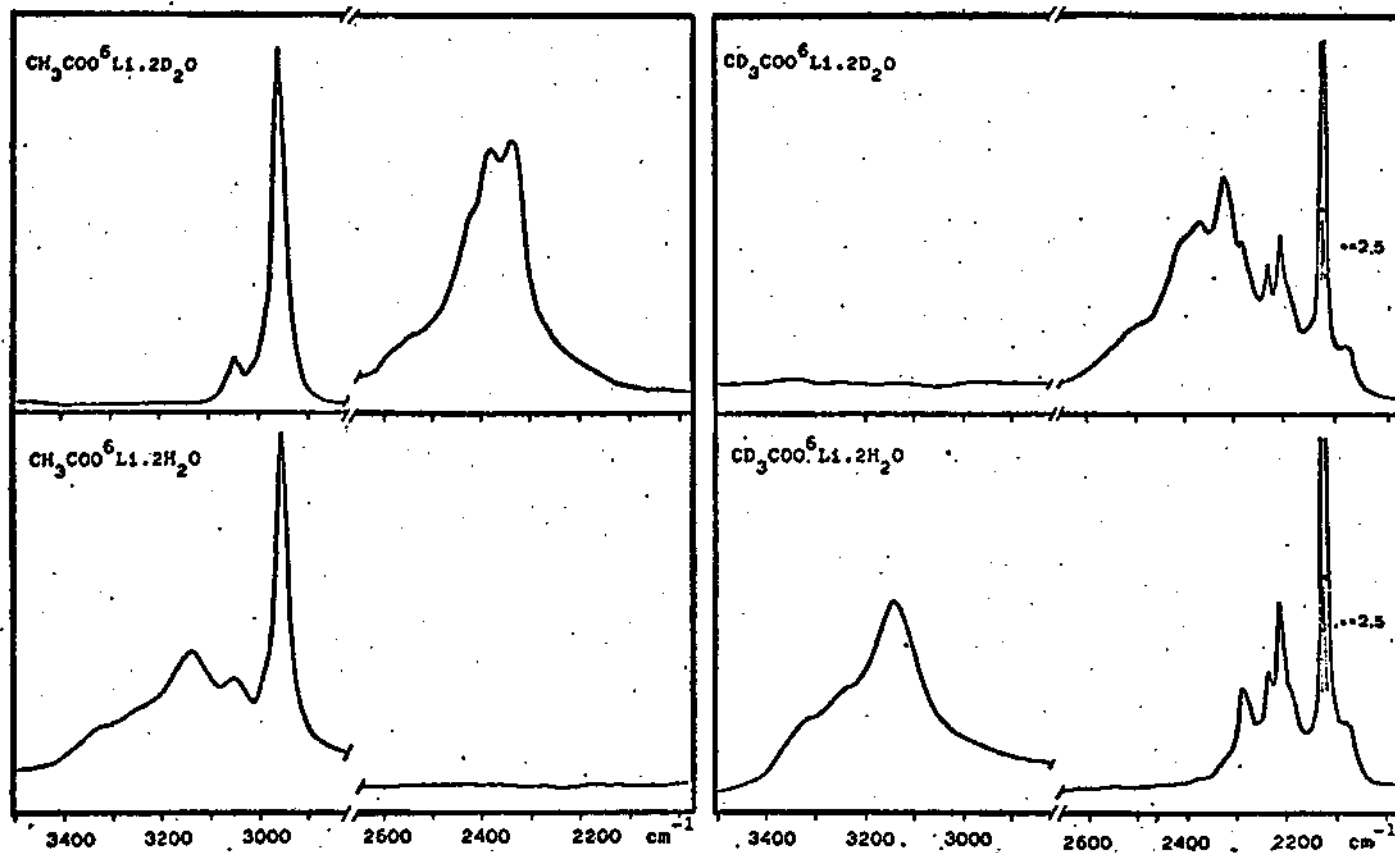


Figura A-7 : Espectros Raman dos quatro compostos isotópicos de ${}^6\text{Li}$ no intervalo 4000 - 2000 cm^{-1} . (Intensidades relativas)

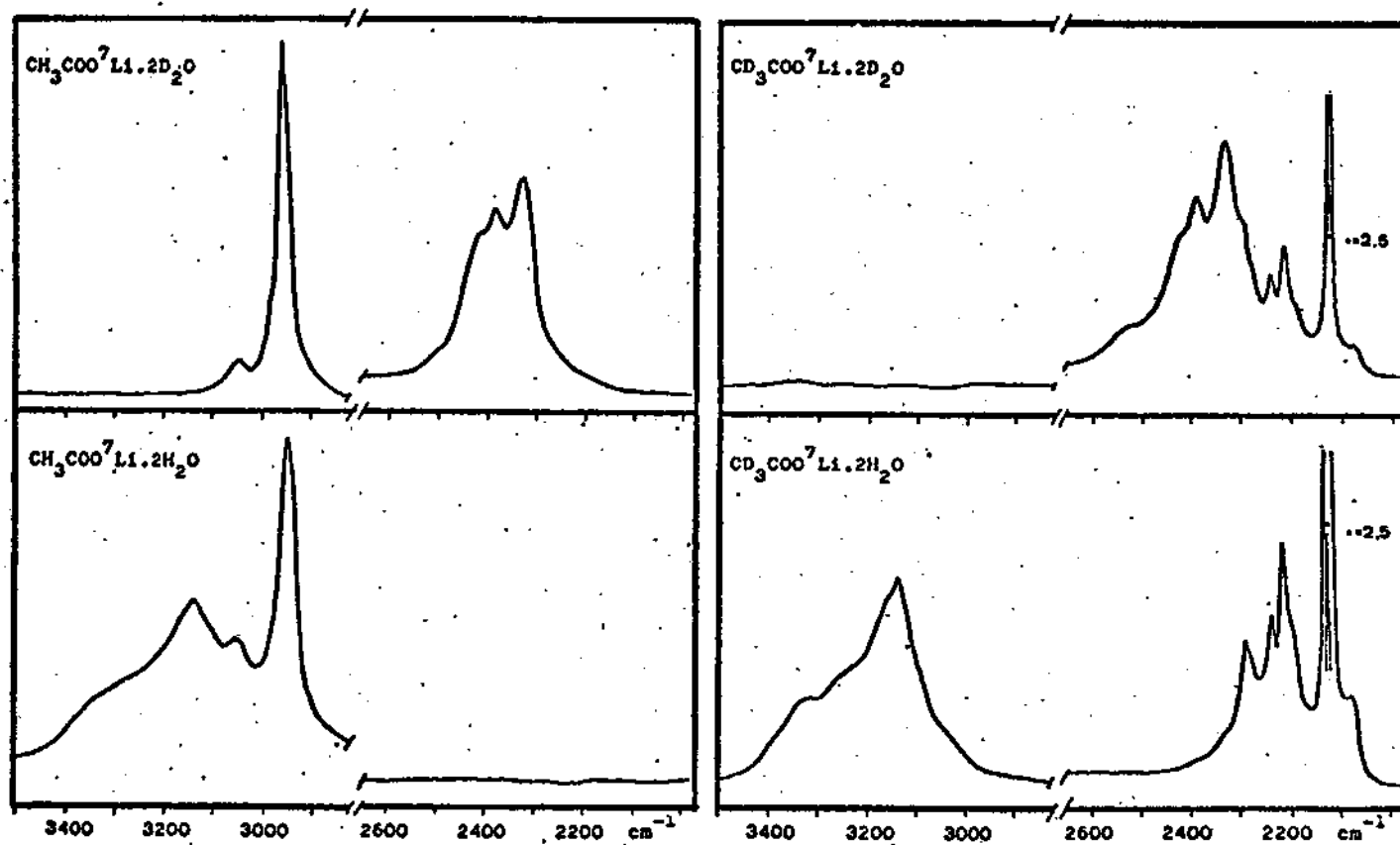


Figura A-8 : Espectros Raman dos quatro compostos isotópicos de ⁷Li no intervalo 4000 - 2000 cm⁻¹. (Intensidades relativas)

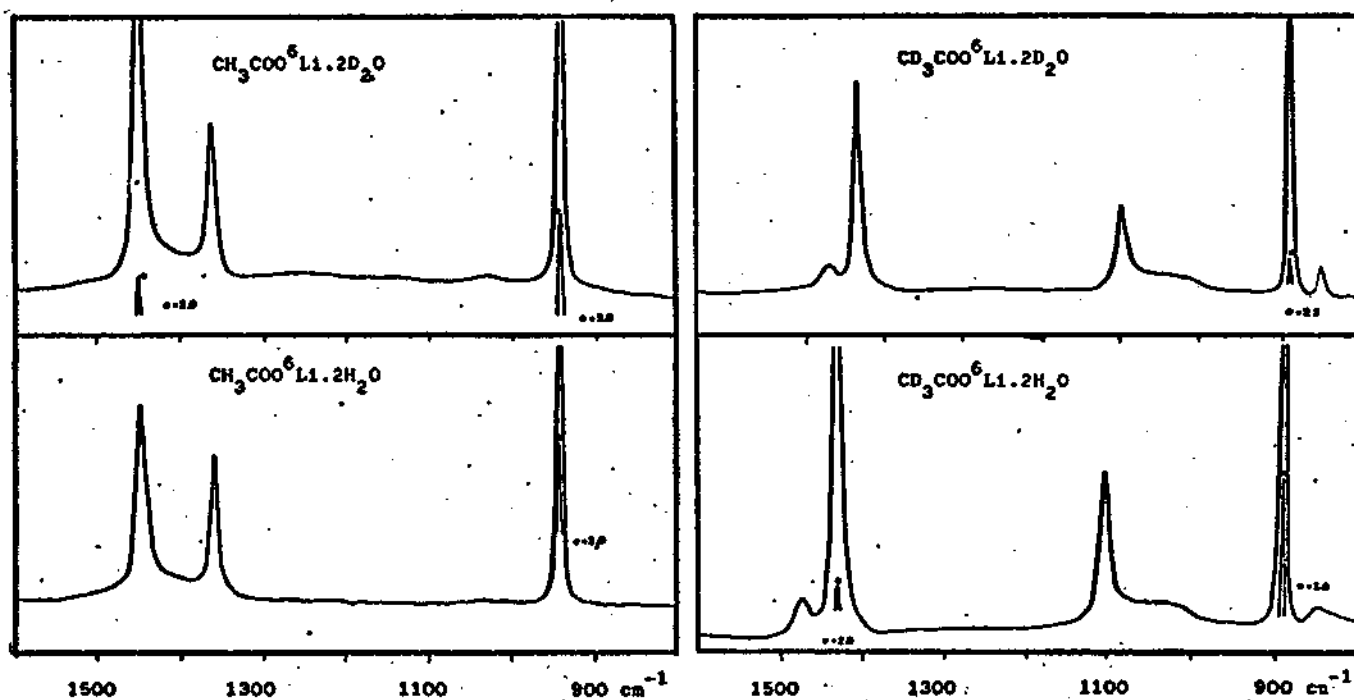


Figura A9 : Espectros Raman dos quatro compostos isotópicos de ^6Li no intervalo 1600 - 800 cm^{-1} . (Intensidades relativas)

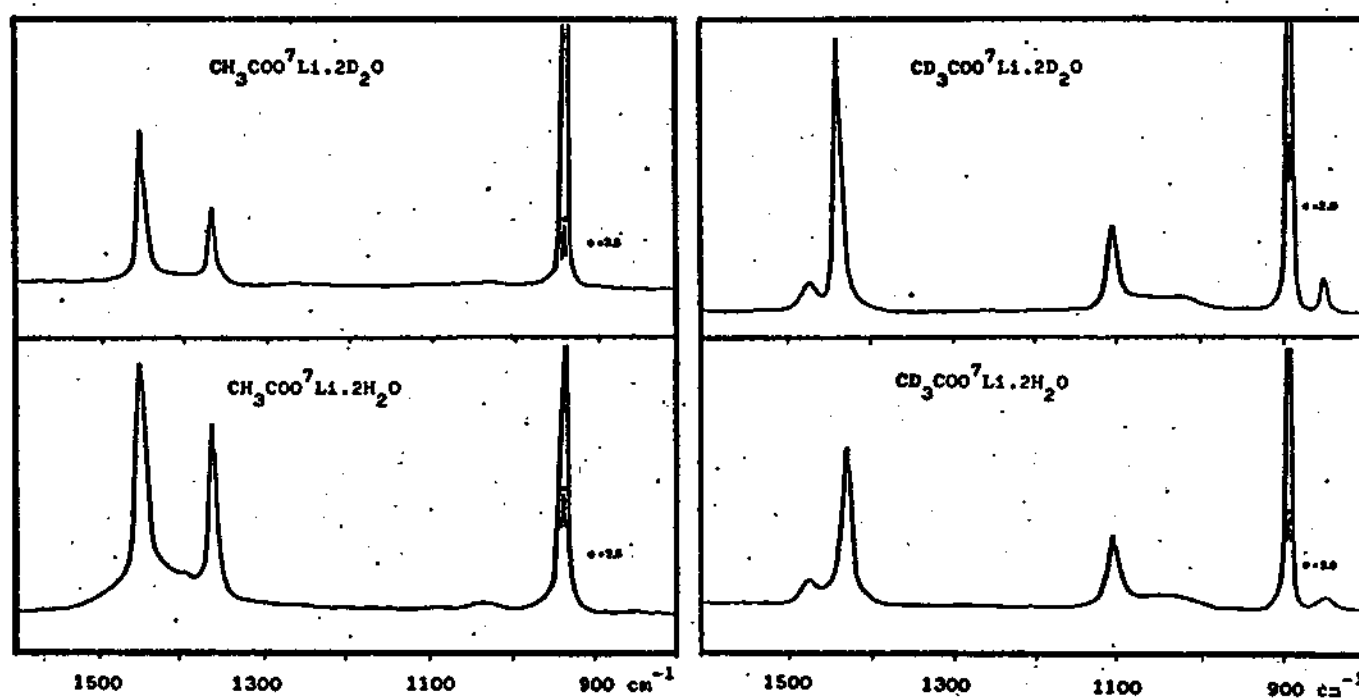


Figura A10 : Espectros Raman dos quatro compostos isotópicos de ^7Li no intervalo 1600 - 800 cm^{-1} . (Intensidades relativas)

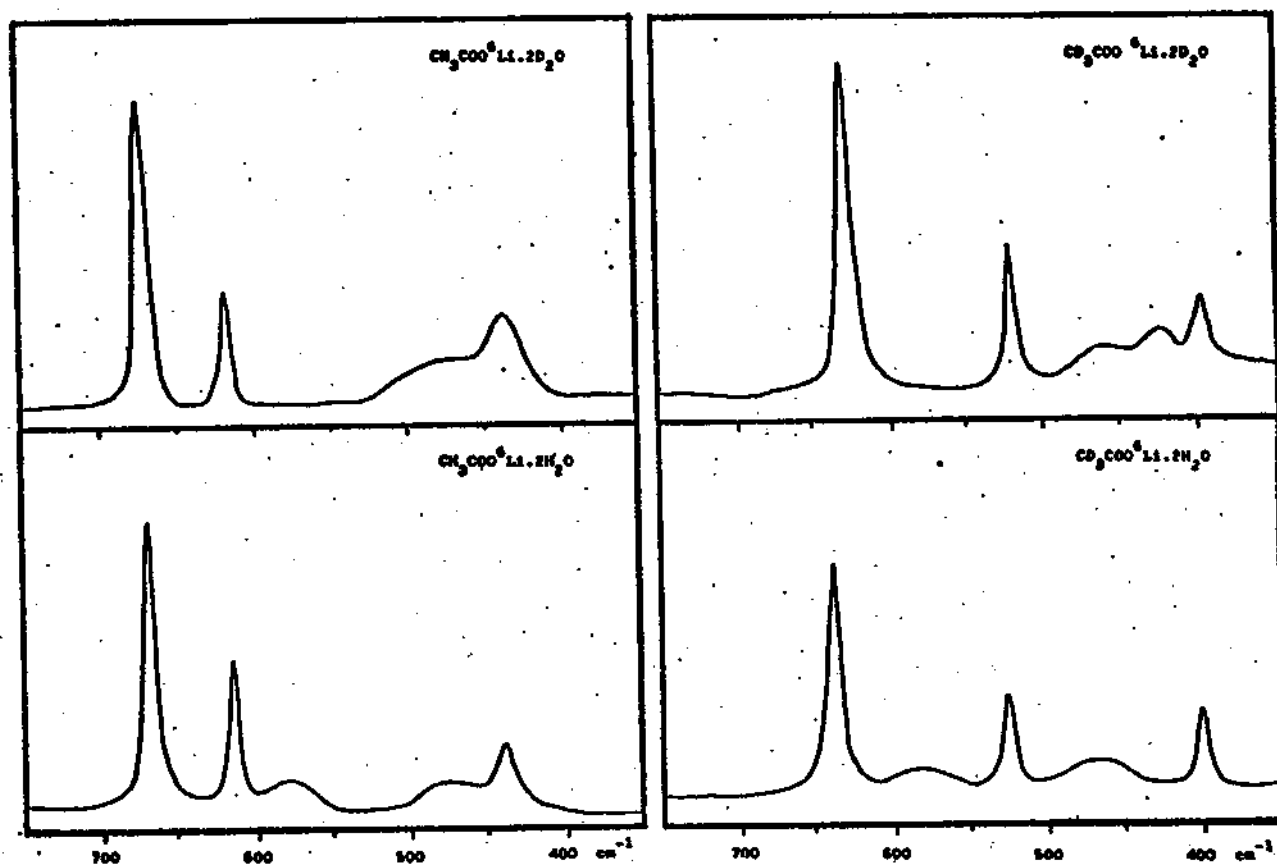


Figura A11 : Espectros Raman dos quatro compostos isotópicos de ^6Li no intervalo 800 - 300 cm^{-1} (Intensidades relativas)

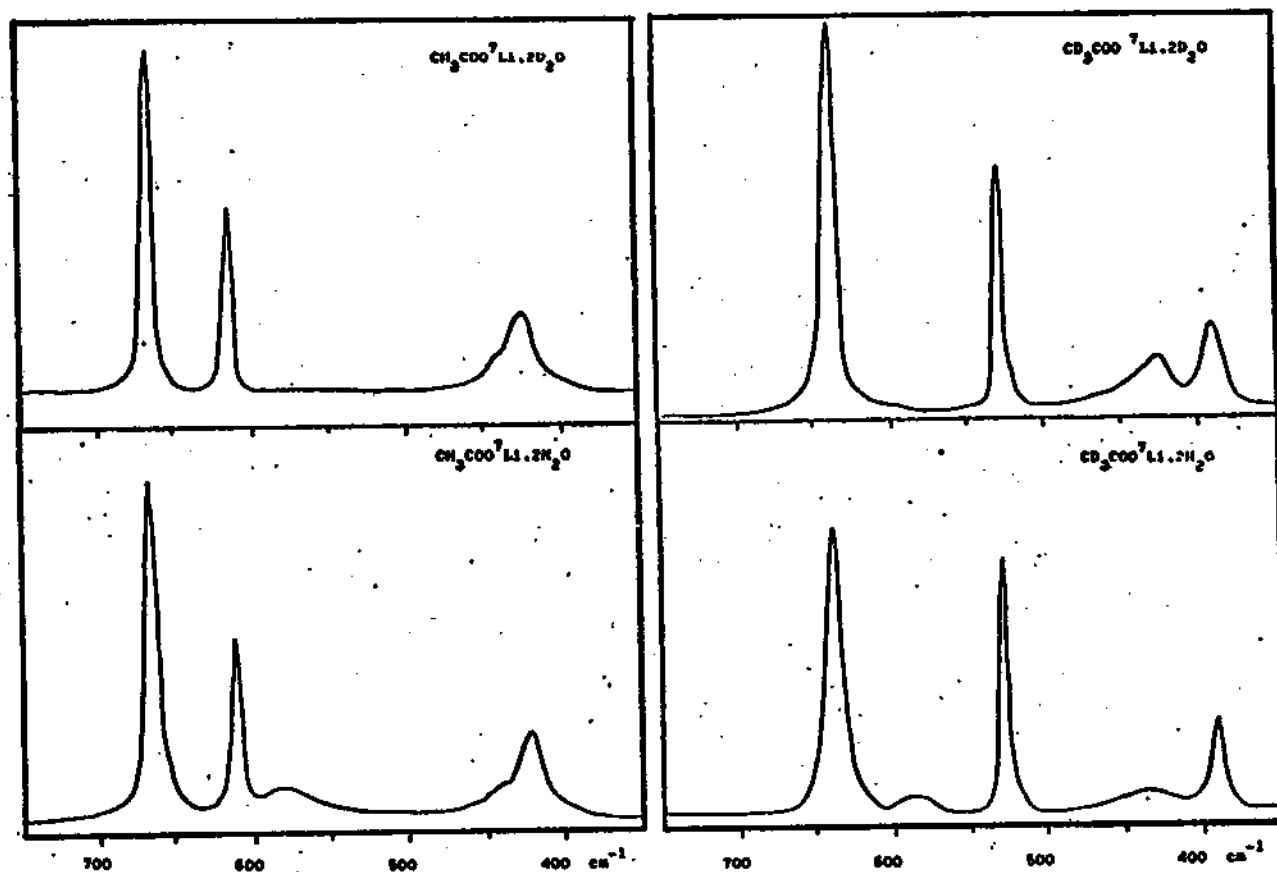


Figura A12 : Espectros Raman dos quatro compostos isotópicos de ^7Li no intervalo 800 - 300 cm^{-1} . (Intensidades relativas)

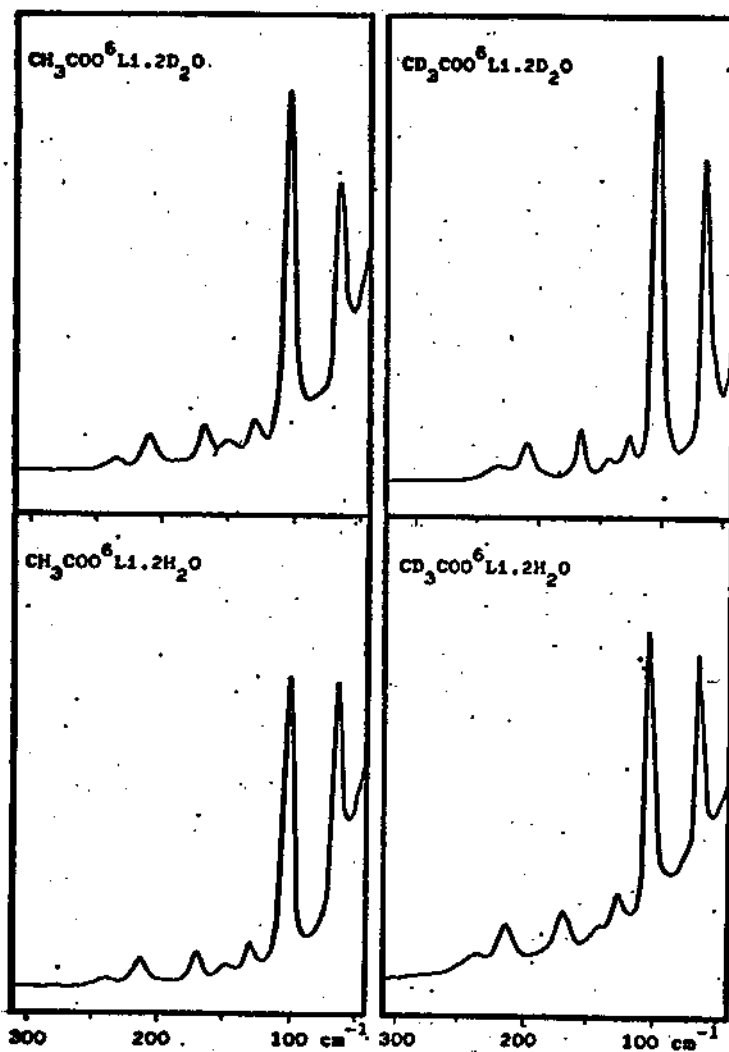


Figura A13 : Espectros Raman dos quatro compostos isotópicos de ${}^6\text{Li}$ no intervalo 300 - 50 cm⁻¹. (Intensidades relativas)

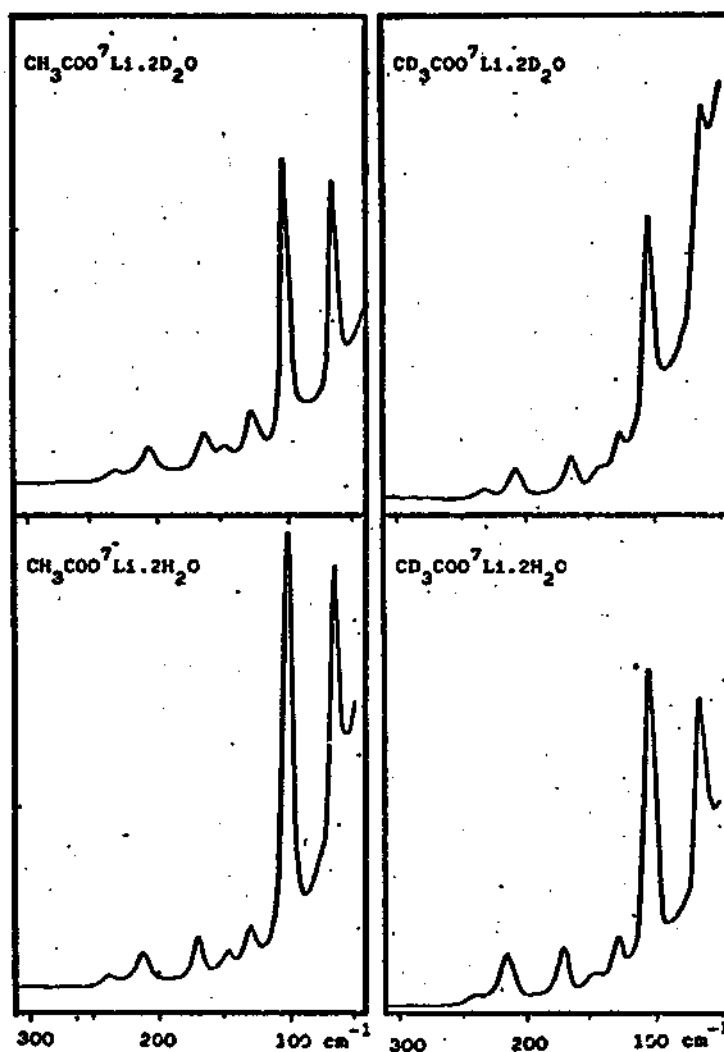


Figura A14 : Espectros Raman dos quatro compostos isotópicos de ^7Li no intervalo 300 - 50 cm⁻¹. (Intensidades relativas)